

# Спонтанная поляризация нестехиометричных кристаллов $\text{LiIO}_3$ в области низких температур

S. Matyjasik

*International Laboratory of Magnetics Fields and Low Temperatures  
95 Gajowicka Str., 53-421 Wroclaw, Poland*

Ю.В. Шалдин

*Институт кристаллографии РАН, Ленинский пр., 59, г. Москва, 119333, Россия  
E-mail: yuri1999@rambler.ru*

Статья поступила в редакцию 3 декабря 2015 г., после переработки 16 марта 2016 г.,  
опубликована онлайн 25 июля 2016 г.

Приведены результаты измерений суммарного заряда  $Q(T) = S\Delta P_S(T)$  в нестехиометрических образцах  $\text{LiIO}_3$  z-срезы в интервале температур 4,2–300 К. Приведенная информация была дополнена данными термостимулированной деполяризации, индуцированной внешним электрическим полем разной величины и полярности. При  $T$  свыше 130 К обнаружены аномалии зависимости  $\Delta P_S(T, U)$ , обусловленные, как правило, отклонением состава кристалла от стехиометрии. Возможная природа нестехиометрии была уточнена по данным магнитных измерений, позволивших обнаружить межузельный литий ниже 100 К, а также два парамагнитных ассоциата при 25 и 50 К неизвестной природы. Повышение температуры приводит к ионизации межузельного лития с образованием ионов  $\text{Li}^+$  и ассоциатов  $(V_O^{+2}2e)^-$ ,  $(V_O^{+2}V_{Li}^-)^+$ , ответственных за ионную проводимость. В режиме измерения заряда при  $T > 140$  К не исключена возможность образования ассоциатов другого типа  $(V_{Li}^-, \text{Li}^+)$ , обладающих дипольным моментом и ориентируемых в направлении, обратном к  $\Delta P_S$ . Показано, что в ограниченном интервале температур от 18 до 35 К зависимость  $\Delta P_S$  от температуры  $\sim T^4$  соответствует теории М. Борна. Обнаружены значительные флуктуации пирокoeffициента, связанные, на первый взгляд, с разупорядочением кристаллической структуры нестехиометричного образца, приводящим к распределению времен релаксации элементов дефектной подсистемы.

Приведено результати вимірів сумарного заряду  $Q(T) = S\Delta P_S(T)$  в нестехіометричних зразках  $\text{LiIO}_3$  z-зрізу в інтервалі температур 4,2–300 К. Приведену інформацію було доповнено даними термостимульованої деполяризації, яка індукується зовнішнім електричним полем різної величини та полярності. При  $T$  понад 130 К виявлено аномалії залежності  $\Delta P_S(T, U)$ , які обумовлені, як правило, відхиленням складу кристала від стехіометрії. Можливу природу нестехіометрії було уточнено за даними магнітних вимірів, що дозволили виявити міжвузельний літій нижче 100 К, а також два парамагнітні асоціати при 25 та 50 К невідомої природи. Підвищення температури призводить до іонізації міжвузельного літію з утворенням іонів  $\text{Li}^+$  та асоціатів  $(V_O^{+2}2e)^-$ ,  $(V_O^{+2}V_{Li}^-)^+$ , які відповідальні за іонну провідність. У режимі виміру заряду при  $T > 140$  К не є виключеною можливість утворення асоціатів іншого типу  $(V_{Li}^-, \text{Li}^+)$ , що мають дипольний момент та орієнтовані в напрямі, зворотному до  $\Delta P_S$ . Показано, що в обмеженому інтервалі температур від 18 до 35 К залежність  $\Delta P_S$  від температури  $\sim T^4$  відповідає теорії М. Борна. Виявлено значні флуктуації пирокoeffициента, які пов'язані, на перший погляд, з розупорядкуванням кристалічної структури нестехіометричного зразка, що призводить до розподілу часів релаксації елементів дефектної підсистеми.

PACS: 77.70.+a Пирозлектрический и электрокалорический эффекты;  
77.84.-s Диэлектрики, пьезоэлектрики, ферроэлектрики и антиферроэлектрики.

Ключевые слова: пирозлектрик, нестехиометрия, кристаллографическая модель, спонтанная поляризация.

Проблема спонтанной поляризации является центральной для всех классов полярных кристаллов [1]. В настоящее время обсуждается новый подход к данной проблеме как общей для нелинейных (далее сегнетоэлектриков), так и линейных пьезоэлектриков. Спонтанная поляризация  $P_s$  вводится как параметр любой феноменологической теории, вопрос о величинах  $P_s$  на современном этапе определяется экспериментально: для сегнетоэлектриков решается по данным аппроксимации петель гистерезиса [2], а для линейных пьезоэлектриков — по результатам пьезоэлектрических и оптических измерений [3]. Имеющиеся в литературе данные о спонтанной поляризации указывают на их значительный разброс от  $\sim 1$  Кл/м<sup>2</sup> (LiNbO<sub>3</sub>) [2] до  $10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup> (Li<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>15</sub>) [4]. Такой разброс величин  $P_s$  трудно понять в рамках существующих данных о размерах решеток Бравэ при фиксированных значениях зарядов ионов, используемых при расчетах  $P_s$  в рамках той или иной модели [1,2].

Качественно понимание природы спонтанной поляризации было достигнуто S. Abrahams, T. Keve [5], которые выявили связь между величинами  $P_s$  некоторых сегнетоэлектриков и характером дисторсии последних в результате фазовых переходов. В результате этого анализа появилась возможность сгруппировать исследованные сегнетоэлектрики в три группы: простейший, одномерный класс, для которого дисторсия преобладает преимущественно вдоль полярной оси, например, LiNbO<sub>3</sub> [2]; двумерный класс, когда дисторсия среды происходит в плоскости, перпендикулярной возникающей  $P_s$ , например, Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [6]; трехмерный класс, для которого дисторсия структуры должна наблюдаться во всех трех кристаллографических направлениях, например, BiFeO<sub>3</sub> [7].

Под эту классификацию может быть подведена математическая основа, вытекающая из разложения полярного тензора 3-го ранга на тензорные подпространства векторов ( $L = 1$ ), псевдоскаляров ( $L = 2$ ) и септоров ( $L = 3$ ) по терминологии Schouten для всех пьезоэлектриков [8]. Компоненты данных тензоров можно рассматривать как некие физические параметры, определяющие отклонение структуры пьезоэлектрической среды от исходной симметрии, как необходимого условия возникновения спонтанной поляризации. Наиболее наглядно это можно продемонстрировать на примере дисторсии обычного тетраэдра  $AB_4$  (рис. 1), когда его деформация вдоль осей симметрии приводит к возникновению мультипольных моментов ранга  $L = 1, 2, 3$ . Интуитивно ясно, что подобный подход может быть применен и к линейным пьезоэлектрикам, одним из представителей которых является иодат лития  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>.

Монокристаллы иодата лития (ИЛ) относятся к классу соединений с общей структурной формулой  $XIO_3$  ( $X = H, K, Rb, NH_4$ ), часть из которых являются

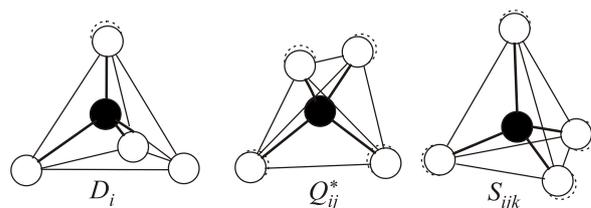


Рис. 1. Возможная дисторсия тетраэдров типа  $AB_4$ , приводящая к возникновению дипольного, псевдоквадрольного и октупольного моментов в структуре пьезоэлектрика.

линейными пьезоэлектриками. Из их числа наибольший интерес представляют монокристаллы ИЛ, исследованию физических свойств которых посвящен ряд работ [9–13]. Большая часть из них была выполнена на нестехиометричных образцах, характеризующихся резко выраженной анизотропией электрической проводимости  $\sigma_{ij}$ . Вариации величины  $\sigma_{33}$  в зависимости от условий выращивания и приготовления приводят к сильной дисперсии низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}$  [13], разбросу величин пьезоэлектрических констант  $d_{ijk}$  и электрооптических коэффициентов  $r_{ijk}$  [11,14]. Разброс коэффициентов свидетельствует, прежде всего, о влиянии на исследуемые свойства собственных структурных дефектов, в качестве которых могут выступать межузельные атомы лития Li<sub>i</sub>, вакансии  $V_{Li}^-$  и  $V_O^+$ , а также их ассоциаты. Обнаруженные по результатам экспериментов аномалии не позволяют однозначно ответить на вопрос об их физической природе. Более детальные исследования адмитанса, т.е. комплексной проводимости, вдоль полярного направления в широком диапазоне частот вплоть до 1-го ГГц при изменении температуры образца в пределах от 150 К до 500 К, позволили сделать вывод о преобладающем вкладе ионной составляющей проводимости, обусловленной вакансиями лития [13].

Особенно наглядно влияние нестехиометрии образцов проявилось при изучении температурных зависимостей спонтанной поляризации в некоторых сегнетоэлектриках типа LiNbO<sub>3</sub> [15] и RbTiOPO<sub>4</sub> [16], отжиг которых примерно при 1000 К в вакууме существенно изменял их электрические свойства, а также приводил к возникновению полос поглощения в видимой части спектра. Подобное явление, по нашему мнению, может наблюдаться и в других кислородосодержащих монокристаллах, например BaTiO<sub>3</sub>, ZnO, NaNO<sub>2</sub> и ряда других.

В нашем случае при постановке экспериментальных исследований в интервале температур от 4,2 до 300 К не исключена возможность изменения зарядового состояния дефектов, неизбежно приводящая к возникновению систематических ошибок. Часть из них можно выявить, исследуя эффект термостимулируемой депо-

ляризации (ТСД), широко применяемой в ионике твердого тела [17].

Ниже будут приведены результаты экспериментальных исследований изменения спонтанной поляризации  $\Delta P_s(T)$  и пирозлектрического коэффициента. Их дополняют данные о термостимулированной деполяризации этих же образцов, поляризованных при 4,2 К статическим электрическим полем разной величины и полярности. Результаты комплексных исследований электрической проводимости и магнитной восприимчивости позволили внести определенную ясность в изменение представлений о дефектной подсистеме в структуре образца иодата лития. Предполагается, что эта подсистема есть результат ионизации межузельного лития и образования ряда ассоциатов при повышении температуры.

### Характеристика объекта исследований

Кристаллы иодата лития относятся к гексагональной сингонии пространственная группа симметрии  $P6_3$ . Они были выращены модифицированным нами методом испарения маточного раствора ( $\text{pH} = 1,8$ ). Основным преимуществом разработанной технологии явилась возможность удаления подобранного растворителя со строго заданной скоростью. О высоком качестве выращенных монокристаллов свидетельствует отсутствие ростовых дефектов, совершенная плоскость спайности  $(10\bar{1}0)$  и отсутствие центров окраски. Структура данного соединения представлена на рис. 2.

Отдельные элементы структуры объединены в более крупные образования, названные нами мезотетраэдрами, дающими наглядное представление об утрате средой симметрии относительно инверсии, как необходимого условия возникновения спонтанной поляризации. Последние образуют две подрешетки  $A$  и  $B$ , дипольные моменты которых направлены вдоль оси 6-го порядка, но, как видно на рисунке, в противоположных направлениях. С учетом [18] формально суммарная поляризация ИЛ может быть представлена в виде

$$P_s = v^{-1} \{ [D_s(A) - D_s(B)] + q_{3,131} S^{131} \},$$

где  $v$  — объем элементарной ячейки,  $D_s(A)$  и  $D_s(B)$  — дипольные моменты мезотетраэдров,  $S^{131}$  — суммарный октупольный момент,  $q_{3,131}$  — коэффициент тензора 4-го ранга, симметричного относительно перестановки 3-х последних индексов. Последнее слагаемое определяет вклад суммарного октупольного момента в общую поляризацию [19].

К особенностям структуры ИЛ следует отнести так называемые «каналы» вдоль оси 6-го порядка [20], предопределяющие сильно выраженную анизотропию электрического сопротивления нестехиометрического монокристалла ИЛ, а также наличие пустот на границе условного раздела двух мезотетраэдров (рис. 2).

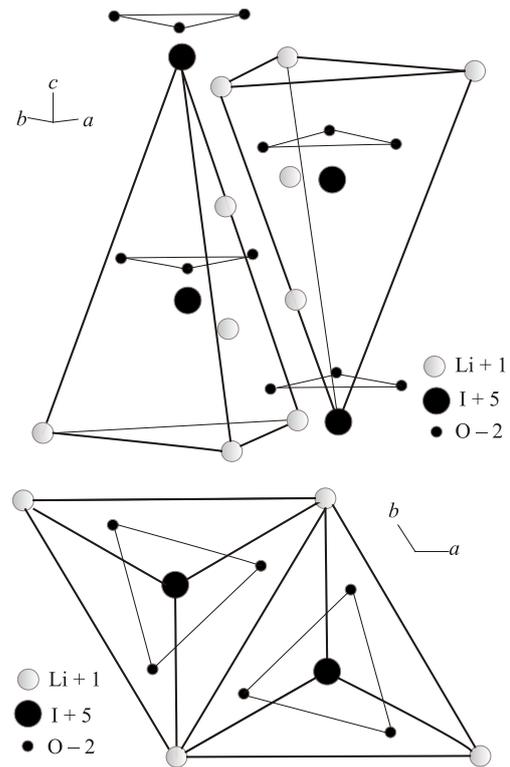


Рис. 2. Фрагмент структуры  $\text{LiIO}_3$  и его проекция на плоскость  $(0001)$ , указывающие на особенности строения: наличие двух противоположно ориентированных мезотетраэдров и «каналов» в структуре, по которым возможна диффузия межузельного лития.

Из выращенного монокристалла были вырезаны образцы  $z$ -среза, размером  $8 \times 9 \times 1,4$  мм, ориентация которых была выполнена по огранке исходной були с точностью не хуже  $0,5^\circ$  относительно полярного направления. В отличие от [3] материалом для электродов служила серебряная паста, дающая при определенных условиях чисто омические контакты. На одном из образцов в области 4,2–300 К были проведены измерения сопротивления  $R_{33}(T)$ , основной вклад в которое вносит нестехиометрия состава ИЛ. В эксперименте использовался «продувной» гелиевый криостат, а измерения  $R_{33}(T)$  проводились электрометром типа 617 фирмы Keithly.

При температуре  $\sim 300$  К удельное сопротивление нашего образца иодата лития было  $\sim 10^{10}$  Ом·см. Измерения ниже 210 К ограничены техническими возможностями электрометра. Полученные данные были использованы при построении температурной зависимости проводимости  $\sigma_{33}(T)$  как функции от  $T^{-1}$  (рис. 3). В отличие от более ранних наших данных [12] примесный уровень в зоне 0,31 эВ расщеплен на два подуровня, свидетельствующих о наличии двух типов электрически активных центров, энергии активации

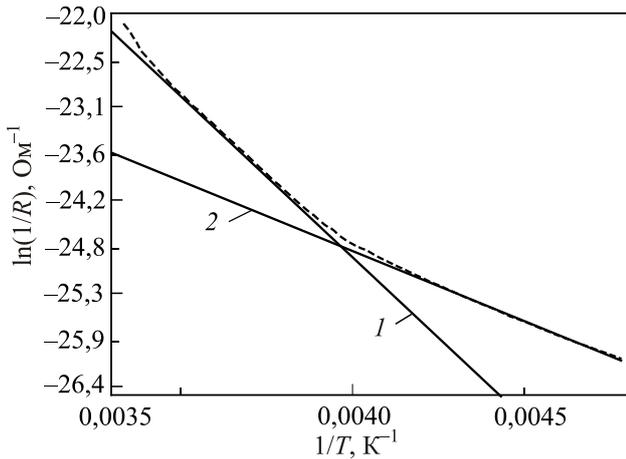


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности нестехиометрического ИЛ z-среза:  $\Delta E_1 \sim 0,14$  (1) эВ,  $\Delta E_2 \sim 0,33$  эВ (2).

которых, соответственно, примерно равны  $\Delta E_1 = 0,14$  эВ и  $\Delta E_2 = 0,33$  эВ.

О суммарной концентрации дефектов в решетке ИЛ можно судить по данным изменений магнитной восприимчивости в интересующей авторов области температур. На рис. 4 приводятся данные измерений методом Фарадея эффективных значений коэффициента магнитной восприимчивости  $\chi_{33}(T)$  образца z-среза размером  $\sim 3 \times 3 \times 3,5$  мм. В методе Фарадея использовали весы фирмы «Салпа». Образец иодата лития размещался между полюсами магнита в той области магнитного поля  $H_z$ , где произведения величин  $H_z \partial H_z / \partial d_z$  практически постоянны. Результаты эксперимента указывают на немонотонность зависимости  $\chi_{33}(T)$  для реального образца иодата лития, переходящей к виду  $T^{-1}$  при  $T \rightarrow 0$ , но об этом несколько ниже.

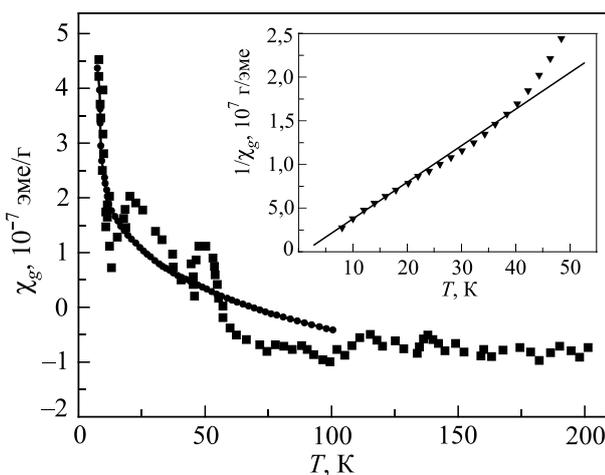


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента магнитной восприимчивости нестехиометричного образца z-среза ИЛ в интервале 4,2–300 К. На вставке приведена зависимость обратного значения  $\chi^{-1}$  как функции температуры.

### Особенности методики измерений

Исследование температурной зависимости заряда  $Q(T)$  образца ИЛ проводилось модифицированным нами квазистатическим методом [21]. Так как в этом случае мы имеем дело с квазистационарным процессом, то все токи во внешней цепи, а следовательно, и все заряды, согласно первому правилу Кирхгофа, в узлах эквивалентной электрической схемы замещения должны быть линейно независимыми. Тогда имеем

$$Q(T) = S \{ P_s(T) - P_0 \} = S \{ \sum \gamma_s(T_i) \Delta T_{i+1} \pm P_d(T) \},$$

где  $S$  – площадь электродов,  $P_s(T)$  и  $P_0$  – значения спонтанной поляризации при произвольной и стартовой температурах,  $\gamma_s = \partial P_s / \partial T$  – пироккоэффициент при условии, что  $\Delta T_{i+1} - T_i \rightarrow 0$ ,  $P_d(T)$  – возможный вклад дефектов решетки. В связи с этим встает вопрос об аппроксимации дрейфа начала отчета при температуре выше стартовой 4,2 К. В первом приближении этого можно добиться, измеряя электрометром временной дрейф нуля при  $T = 4,2$  К за время прохождения уровня жидкого гелия высоты образца. Затем были выполнены измерения  $Q(T)$  до той температуры, при которой значение  $Q(T_1)$  будет превосходить флюктуации показаний электрометра при температуре жидкого гелия. Полученные данные о величине заряда в интервале от 4,2 К до  $T_1$  аппроксимировались линейной функцией от  $T$ . В дальнейшем полученная аналитическая зависимость вводилась в программу ПК, использованного нами при обработке результатов эксперимента.

В реальных пирозлектриках и, в частности ИЛ, интерпретация данных эксперимента может встретить определенные трудности, которые частично можно преодолеть, изучая термостимулированную деполяризацию дефектной подсистемы  $P_d(T, U)$ , широко используемой в физике полупроводников [17]. Для наблюдения ТСД тот же образец поляризовался слабым постоянным электрическим полем при температуре жидкого гелия. В этих условиях суммарный заряд определяется следующим соотношением:

$$Q(T) = S \{ \sum \gamma_s(T_i) \Delta T_{i+1} \pm P_d(T) \pm P_d(T, U) \}.$$

Относительно слабое внешнее воздействие  $U$ , снимаемое с образца при 4,2 К, приводит к возникновению метастабильного состояния части дефектной подсистемы, которое по нашим наблюдениям сохраняется достаточно долгое время. В этой ситуации энергетически выгодно формирование в объеме образца термоэлектрета (другими словами объемного заряда), который может быть разрушен внешним воздействием. Данный процесс должен сопровождаться возникновением ионной и электронной проводимостей. Точность измерения заряда во всех случаях определялась пас-

портными данными электрометра. При расчетах экспериментальных зависимостей пирокоэффициентов необходимо учитывать ошибки в задании температурных интервалов  $\Delta T$ , реально зависящих от ряда факторов и по нашим наблюдениям составляющих не более  $\pm 10\%$ .

Накопленные на данный момент данные экспериментов изучения полярных кристаллов указывают на существенное влияние реальной структуры исследованных образцов [7,14,17]. Результаты их изучения интерпретируются как вклад дефектной подсистемы реальных кристаллов. В области ниже 50 К температурная зависимость  $P_s(T)$  должна быть пропорциональна  $T^4$  для образцов, структура которых близка к идеальной [19]. Поэтому с целью повышения достоверности получаемых данных пришлось искать пути увеличения чувствительности метода измерений, что, в первом приближении, достигалось за счет выбора электрометра типа 617 фирмы Keithly, имеющего цифровой выход.

В процессе экспериментов был применен «продувной» гелиевый криостат конструкции Международной лаборатории. Все электрические провода жестко крепились на внешней стороне коаксиальной линии. Для центровки внутренней жилы коаксиальной линии применялись сапфировые изоляторы; при изменении  $T$  натяжение жилы обеспечивалось позолоченной пружинкой. Эти меры были предприняты для стабилизации величины «паразитной» емкости коаксиальной линии. Образец ИЛ с нанесенными серебряными электродами монтировали в кристаллодержателе так, чтобы плоскость образца размером 8,0×9,0 мм была параллельна положению уровня гелия в резервуаре. Центральную жилу коаксиальной линии также использовали для подачи поляризующего напряжения для исследования ТДС дефектной подсистемы образца. Все эксперименты проводились с образцом в механически ненапряженном состоянии.

По результатам обработки данных экспериментов в интервале температур от 4,2 до 300 К были получены зависимости, описывающие поведение спонтанной поляризации нестехиометричного образца ИЛ для двух случаев: поляризующее поле  $U = 0$  (рис.5, 6) и  $U \neq 0$  (рис. 7).

Все аномалии описываются экспоненциальной зависимостью; некоторые участки зависимостей  $\gamma_s(T)$  (рис. 5) были построены в логарифмическом масштабе, что позволило оценить энергии активации, равные 0,31 и 0,73 эВ (рис. 6). Данные поведения эффективных значений спонтанной поляризации с учетом ТДС в области 4,2–300 К как функции внешнего воздействия представлены на рис.7.

По данным аппроксимации последних (рис. 8) энергия активации ТДС составляет 0,11 эВ.

Все данные о поведении спонтанной поляризации в интервале температур 4,2–100 К совпадают вне зависимости от условий наблюдения суммарных зарядов

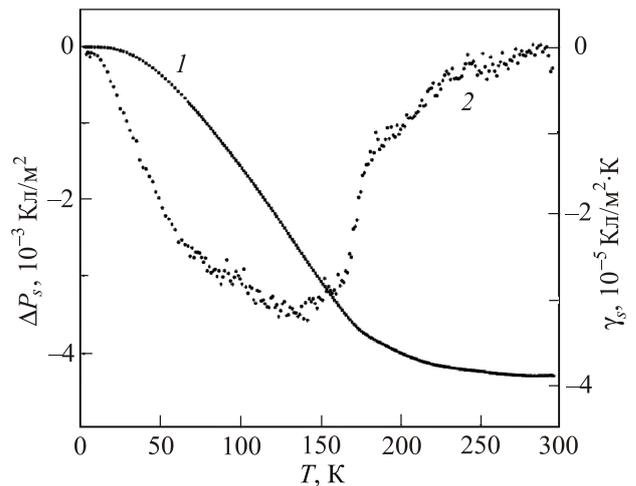


Рис. 5. Температурные зависимости изменения спонтанной поляризации  $\Delta P_s$  нестехиометричного образца ИЛ (1) и ее производной  $\partial \Delta P_s / \partial T$  (2) в интервале 4,2–300 К.

$Q(T)$  и  $Q(T,U)$ , что свидетельствует о небольшой величине вклада ТДС в значения  $\Delta P_s$  (рис. 9).

### Обсуждение результатов экспериментов

Из анализа данных комплексных исследований нестехиометричных образцов ИЛ, как и других кислородосодержащих полярных кристаллов, следует ряд предположений, касающихся структуры дефектной подсистемы реального образца ИЛ. Следуя [22], можно пред-

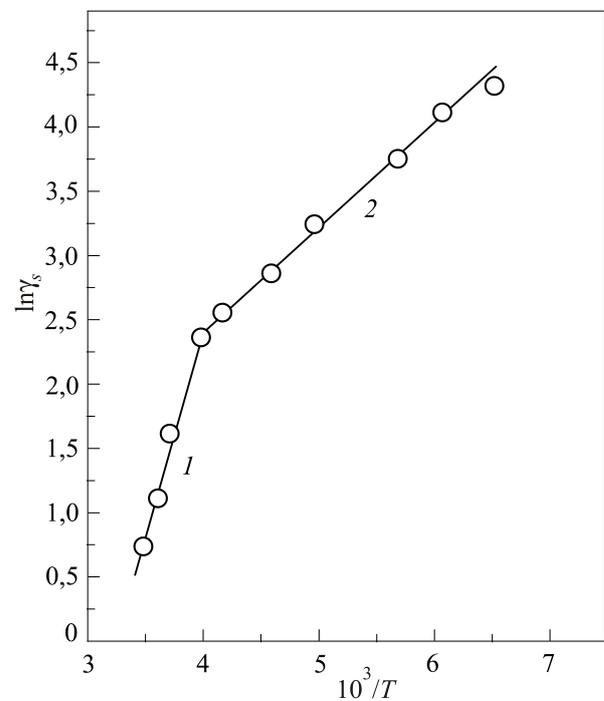


Рис. 6. Аппроксимация температурной зависимости пирокоэффициента нестехиометричного ИЛ: —  $\Delta E_3 \sim 0,31$  эВ (1),  $\Delta E_4 \sim 0,73$  эВ (2).

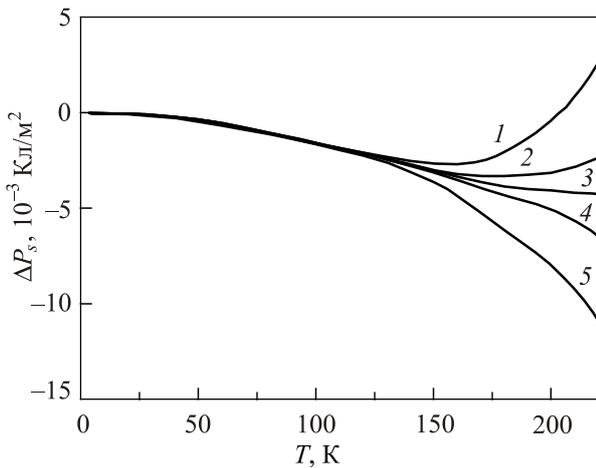


Рис. 7. Температурные зависимости изменения эффективных величин спонтанной поляризации  $\Delta P_s$  нестехиометричного образца ИЛ в условиях температурной деполяризации дефектной подсистемы постоянным электрическим полем  $U$  разной величины и полярности в интервале 4,2–300 К: 1, 5 —  $\pm 50$  В, 2, 4 —  $\pm 15$  В, 3 — 0 В.

положить, что в решетке реального образца ИЛ возможно существование дефектов по Френкелю (вакантный узел + атом в междоузлии) и Шоттки (по крайней мере, двух вакантных узлов решетки). В ИЛ наиболее вероятны следующие комбинации: вакансии кислорода  $V_O$  плюс междоузельный Li (дефект Френкеля – ДФ) и ассоциат двух вакансий  $V_O$  и  $V_{Li}$  (ДШ). Вероятность воз-

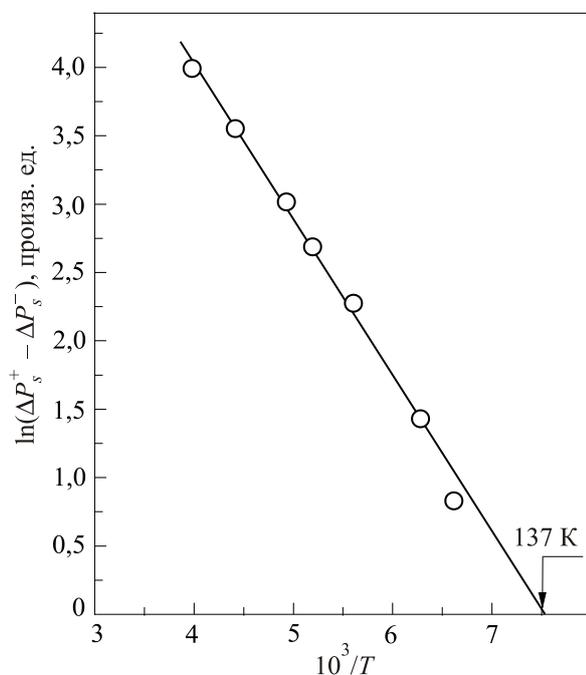


Рис. 8. Аппроксимация разницы величин эффективных значений  $\Delta P_s^+(+U, T)$  и  $\Delta P_s^-(-U, T)$  в рамках модели квазисвободных ионов в области свыше 140 К.

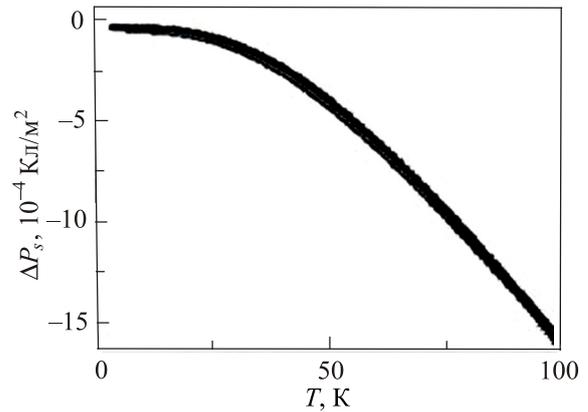


Рис. 9. Температурные зависимости изменения эффективных величин спонтанной поляризации  $\Delta P_s$  нестехиометричного образца ИЛ в условиях температурной деполяризации в интервале 4,2–100 К.

никновения междоузельных атомов кислорода и иода из-за их размеров в структуре ИЛ весьма мала. В области температур ниже 100 К (рис. 9) вклад ТДС в изменение  $P_s$  пренебрежимо мал, что позволяет считать дефекты «замороженными». К их числу следует отнести междоузельный литий, обнаруженный нами по данным магнитных измерений (рис. 4), а также возможно два типа донорно-акцепторных пар (ДАП), формирующих некие парамагнитные кластеры в районе 25 и 50 К в пустотах структуры ИЛ.

По данным эксперимента вклад дипольных моментов ДАП, образованных вакансиями лития  $V_{Li}$  и кислорода  $V_O$ , в спонтанную поляризацию не превышает ошибки измерений в интервале температур 15–125 К (рис. 5). Повышение температуры образца приводит к ионизации междоузельного лития, что сопровождается возникновением двух центров ионной ( $E_{g1'} \sim 0,14$  эВ и  $E_{g2'} \sim 0,33$  эВ) проводимости. Данный процесс должен сопровождаться образованием ассоциатов типа  $(V_{Li}^-, Li^+)$ , обладающих дипольным моментом и формирующих объемный заряд по мере повышения температуры. Можно полагать, что в зависимости от условий роста уменьшение концентрации междоузельного Li в образцах ИЛ должно привести к смещению наблюдаемой аномалии на зависимости  $\Delta P_s$  [3] в область более высоких температур (рис. 5). Данная аномалия коррелирует с впервые обнаруженной низкочастотной дисперсией электрооптических свойств ИЛ, носящей дебаевский характер [14].

Как и в случае более раннего исследования [3], можно оценить величину спонтанной поляризации исследуемого образца ИЛ по экспериментальным данным, характеризующим оптические (двупреломление  $\Delta n_{13}$  и его производную по  $T$  на длине волны 633 нм) и электрические (значение пирокоэффициента  $\gamma_s$ ) свойства при  $T = 160$  К. Для данного образца ИЛ получаем

оценку  $P_s$ , равную  $1,4 \text{ кл/м}^2$ , что согласуется с приводимыми в [3] данными. Полученные значения спонтанной поляризации для двух образцов ИЛ, отличающихся по величине проводимости, носят оценочный характер, так как мы не можем оценить вклад оккупольного момента в суммарную поляризацию ИЛ [19].

Приводимая на рис. 10 зависимость  $\Delta P_s/T^2$  как функция  $T^2$ , построенная по данным рис. 9, отклоняется от теоретической  $T^4$  как в области низких, так и высоких температур: в первом случае это отклонение подтверждается данными поведения пироккоэффициента ниже 15 К (рис. 9), а во втором — связано с вкладом оптических колебаний решетки ИЛ [19]. Сопоставляя с данными аппроксимации температурной зависимости пироэлектрического коэффициента, сделанной в [23], можно утверждать, что это первое надежное экспериментальное доказательство справедливости теории М. Борна [19].

Воздействие постоянного электрического поля на нестехиометричный образец ИЛ разной величины и полярности в области гелиевых температур сопровождается появлением существенных аномалий на зависимости суммарного заряда  $Q(T)$  за счет вклада ТСД дефектной подсистемы образца ИЛ. Приведенные выше зависимости эффективных значений спонтанной поляризации (рис. 7 и 8) указывают на возникновение аномалий свыше 125 К, что согласуется с данными измерения проводимости образца (рис. 3). Эти аномалии носят экспоненциальный характер и характеризуются энергией активации  $\Delta E_3 = 0,11 \text{ эВ}$ .

На температурных зависимостях пироккоэффициента (рис. 11 и 12) наблюдается ряд особенностей. Во-первых, в области температур ниже 15 К производная  $\partial \gamma_s / \partial T$  меняет знак, что свидетельствует о присутствии в составе ИЛ дефектов пока неизвестной природы. Повышение температуры свыше 15 К сопровождается все возрастающим разбросом вычисленных величин пироккоэффициента  $\gamma_s$ , что, как нам представляется, связано с неравномерным (чисто случайным) распределением

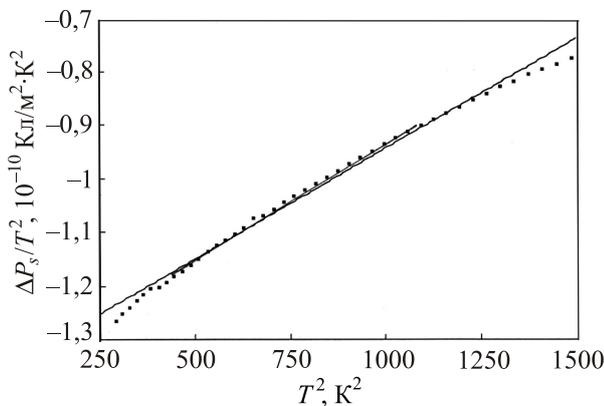


Рис. 10. Аппроксимация температурной зависимости  $\Delta P_s/T^2$  как функция  $T^2$  в интервале температур 4,2–100 К.

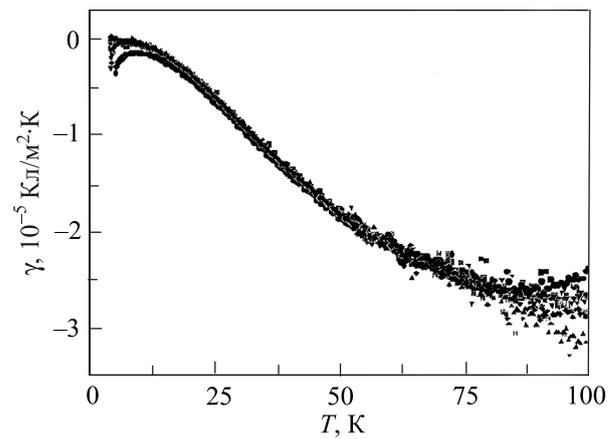


Рис. 11. Температурные зависимости эффективных величин пироккоэффициента в условиях температурной деполяризации в электрическом поле  $U$  разной величины и полярности в интервале от 4,2 и до 100 К.

межузельного лития и, как следствие, изменением времен релаксации дефектной подсистемы образца ИЛ. Во-вторых, при  $T$  выше 125 К обнаружена зависимость суммарного пироккоэффициента от знака и величины поляризующего поля, что следует связать с возникновением омической проводимости образца ИЛ за счет распада ассоциата  $(V_{\text{Li}}^-, \text{Li}^+)$ .

### Закключение

Впервые выполнены комплексные исследования температурных зависимостей суммарного заряда  $Q$  нестехиометричного образца  $\text{LiIO}_3$  в области температур от 4,2 до 300 К, которые были дополнены данными поведения  $Q(T, U)$  того же образца, подвергнутого поляризации статическим электрическим полем разной величины и полярности при температуре 4,2 К. Обнаружены значительные расхождения между величинами  $Q(T)$  и

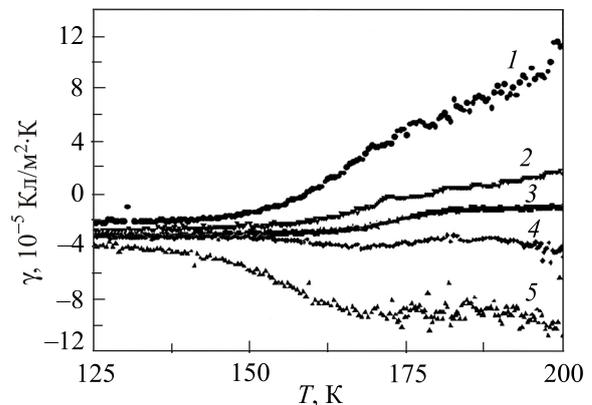


Рис. 12. Температурные зависимости эффективных величин пироккоэффициента в условиях температурной деполяризации в электрическом поле  $U$  разной величины и полярности в интервале 125–200 К: 1, 5 —  $\pm 50 \text{ В}$ ; 2, 4 —  $\pm 15 \text{ В}$ ; 3 —  $0 \text{ В}$ .

$Q(T, U)$ , обусловленные вкладом температурно-стимулируемой деполяризацией дефектной подсистемы реального образца  $\text{LiIO}_3$ . Рассчитанные по этим данным температурные зависимости изменения спонтанной поляризации носят экспоненциальный характер, зависящий от величины и знака внешнего воздействия. Установленный в работе факт связан с нестехиометрией образца, что подтверждается результатами измерений проводимости (170–300 К) и магнитной восприимчивости (4,2–300 К), прямо указывающих на присутствие межузельного лития и ассоциатов при 25 и 50 К неизвестной природы.

Авторы признательны З.Б. Перекалиной за предоставленный монокристалл иодата лития высокого оптического качества, а Н.Б. Болотиной за содействие в построении кристаллофизической модели иодата лития.

1. Е.Г. Максимов, *УФН* **179**, 639 (2009).
2. М.Е. Lines and А.М. Glass, *Principles and Application of Ferroelectric and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).
3. R. Poprawski, J. Shaldin, and S. Matyjasik, *Phys. Status Solidi A* **90**, 167 (1985).
4. R. Poprawski, J. Przeslawski, S. Matyjasik, M. Just, and Yu. Shaldin, *Ferroelectrics* **268**, 295 (2002).
5. S. Abrahams and E. Keve, *Ferroelectrics* **2**, 129 (1971).
6. S. Matyjasik, Ю.В. Шалдин, *ФНТ* **39**, 1239 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 967 (2013)].
7. Ю.В. Шалдин, А.А. Буш, С. Матяясик, М.Х. Рабаданов, *Кристаллография* **50**, 884 (2004).
8. A. Schouten, *Tensor Analysis for Physicists*, Clarendon Press, Oxford (1951).
9. S. Haussuhl, *Phys. Status Solidi* **29**, 159 (1968).
10. F. Nath, J. Bergman, G. Boyd, and E. Turner, *J. Appl. Phys.* **40**, 5201 (1969).
11. Е. Токарев, И. Даньков, В. Иванников, А. Солодухин, *Электронная техн., сер. мат.* **7**, 168 (1982).
12. R. Poprawsky, J. Shaldin, and S. Matyjasik, *Phys. Status Solidi A* **90**, 167 (1985).
13. Б. Щепетильников, А. Баранов, Л. Шувалов, *Кристаллография* **29**, 790 (1987).
14. Ю. Шалдин, Д. Белогуров, Л. Беляев, О. Чихладзе, *Квантовая электроника* **3**, 510 (1974).
15. Ю. Шалдин, S. Matyjasik, М. Рабаданов, В. Габриэлян, О. Грунский *ДАН* **417**, 328 (2007).
16. Ю. Шалдин, S. Matyjasik, M. Tseitlin, and M. Roth, *ФТТ* **50**, 1263 (2009).
17. C. Bucci, R. Fiesh, and G. Guid, *Phys. Rev.* **148**, 816 (1966).
18. Yu. Shaldin and M. Rabadanov, in: *Book of Abstracts 11th Europ. Meeting on Ferroelectricity*, Bled, Slovenia (2007).
19. М. Борн, Хуан Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток*, Изд.-во иностр. лит., Москва (1958).
20. А. Иванов-Шиц, И. Мури, *Ионика твердого тела*, Изд.-во С.-Петербургский университет, Санкт-Петербург (2000).
21. S. Matyjasik, Ю. Шалдин, *ФТТ* **43**, 1405 (2001).
22. N. Mott and R. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals.*, Oxford (1948).
23. Н. Гаврилова, Е. Максимов, В. Новик, С. Дрождин, *ФТТ* **27**, 1559 (1985).
24. Ю.В. Шалдин, С. Матяясик, А.А. Давыдов, Н.В. Жаворонков, *ФТП* **48**, вып. 1, 3 (2014).
25. Ю.В. Шалдин, S. Matyjasik, *ФТП* **48**, вып. 5, 582 (2014).

## Spontaneous polarization of nonstoichiometric $\text{LiIO}_3$ crystals in the low-temperature region

S. Matyjasik and Yu.V. Shaldin

Results of measurements of a total charge of  $Q(T) = S\Delta P_s(T)$  in nonstoichiometric  $\text{LiIO}_3$  z-cut samples in the range of 4.2–300 K are given. The provided information has been supplemented with data due to the thermostimulated depolarization induced by external electric field of different value and polarity. At  $T$  over 130 K there are found anomalies of dependence of  $\Delta P_s(T, U)$ , caused, as a rule, by a deviation of structure of a crystal from a stoichiometry. The possible nature of a the nonstoichiometry has been specified according to the magnetic measurements which have allowed to detect interstitial Li below 100 K and also two paramagnetic associates at 25 K and 50 K of unknown nature. Temperature increase leads to ionization of lithium with formation of  $\text{Li}^+$  ions and associates  $(V_{\text{O}}^+ 2e)^-$ ,  $(V_{\text{O}}^{++} V_{\text{Li}}^-)^+$ , responsible for the ionic conductivity. In the condition of charge measurement at  $T > 140$  K the possibility of formation of the associates of other type  $(V_{\text{Li}}^-, \text{Li}^+)$ , having the dipolar moment directed opposite to  $\Delta P_s$ , isn't excluded. It is shown that in a limited interval of temperatures from 18 K to 35 K dependence of  $\Delta P_s$  on temperature  $\sim T^4$  corresponds to M. Born's theory. The considerable fluctuations of a pyrocoefficient connected, at first glance, with a disorder of the crystal structure of nonstoichiometry sample leading to distribution of relaxation times of a defective subsystem elements are found.

PACS: **77.70.+a** Pyroelectric and electrocaloric effects;

**77.84.-s** Dielectric, piezoelectric, ferroelectric, and antiferroelectric material.

Keywords: pyroelectric, nonstoichiometry, crystal model, spontaneous polarization.