

ОСОБЛИВОСТІ ДІЕЛЕКТРИЧНОГО ВІДГУКУ КРИСТАЛІВ $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ТА $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

В. Н. Шевчук, І. В. Каюн

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
факультет електроніки, кафедра фізики напівпровідників,
вул. Драгоманова 50, м. Львів, 79005, Україна*

(Отримано 24 грудня 2007 р.; в остаточному вигляді — 20 жовтня 2008 р.)

Досліджено температурно-частотну поведінку дійсних та уявних складників провідності та діелектричної проникності монокристалів $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ та $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Експериментальні результати отримано в частотному діапазоні $10\text{--}10^5$ Гц та температурному інтервалі $295\text{--}520$ К для різних кристалографічних напрямків. Частотні залежності провідності пояснено в межах поляронного механізму. Зростання показника степеня в частотній залежності провідності обох вивчених кристалів при високих частотах приписано збільшенню безфонного внеску в активну провідність. Виявлену осциляційну структуру на кривій залежності уявного складника діелектричної проникності Са–Ga–Ge-гранату від частоти пов'язано з дипольними асоціатами типу диполонів — аніонна та катіонна вакансії, об'єднаних електростатичною взаємодією. Аномалії температурної поведінки діелектричної проникності кристалів викликані, зокрема, стрибками носіїв заряду по дефектах та утворенням при цьому квазідиполів, а у Са–Ga–германату — також особливостями структури.

Ключові слова: Са–Ga–Ge-гранат, Са–Ga-германат, частотна залежність провідності, діелектрична проникність, імпеданс, полярон, поляризація, точковий дефект.

PACS number(s): 72.20.–i, 72.80.–r, 77.22.–d, 77.22.Gm, 77.84.–S.

I. ВСТУП

Монокристали $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ та $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ відповідно зі структурою гранату (КГГГ) та Са-галогерманату (КГГ) потрійної системи СаО–Ga₂O₃–GeO₂ постійно привертають увагу дослідників як перспективні матеріали сучасних науки і техніки. Так, кристали КГГГ та КГГ, леговані Nd, запропоновані як лазерні матеріали [1]. Сполуки КГГ відомі також унікальним поєднанням високих п'єзоелектричних властивостей та оптичної активності [2].

Однак, фізичні характеристики цих кристалів досліджені недостатньо. Єдиний погляд на моделі власних дефектів структури в цих сполуках відсутній. Однією з причин утворення структурних порушень у кристалах КГГГ та КГГ, як і в інших окисних сполуках, отриманих із розплаву методом Чохральського, є незначне відхилення від стехіометрії внаслідок випаровування частини складників (переважно окислів Ga та Ge в нашому випадку) під час росту [1, 3, 4].

Особливістю кристалів КГГ (див., напр., [1]) є статистичне заповнення октаедрично та тетраедрично координованих по кисню катіонних позицій його структури йонами Ga та Ge, формування мікропористих структур каркасного типу [5]. Такі обставини ймовірно дають додаткову можливість дефектоутворення та появи електрично активних дефектів аж до формування мікрообластей, які виявили експериментально при малокутовому розсіянні автори [6] у кристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ зі структурою типу КГГ.

Деякі електрофізичні властивості неактивованих кристалів КГГГ [7] та КГГ [8] попередньо вивчали, щоб з'ясувати закономірності поведінки електрично

активних дефектів у постійному зовнішньому полі. У випадку КГГ проводили експерименти також при змінній напрузі частотою $f = 1$ кГц [8]. Але отримані дані не дають змоги однозначно встановити механізми електропровідності σ цих кристалів та пояснити особливості температурної поведінки діелектричних характеристик (діелектричної проникності ϵ та діелектричних утрат). Природа аномальної поведінки фізичних властивостей КГГ [8] та їх стрибкоподібної зміни при фіксованих температурах також все ще нез'ясована. Виникла дискусія з приводу природи структурних перетворень та пошуку фазових переходів у КГГ [9].

У цій роботі з метою встановлення закономірностей електропереносу та релаксаційних процесів проведено температурно-частотні дослідження дійсної σ' та уявної σ'' частин комплексної провідності

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (1)$$

та, відповідно, діелектричної проникності

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2)$$

кристалів КГГГ та КГГ.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження проведено на вирощених методом Чохральського нелегованих кристалах КГГГ та активованих неодимом (просторова група $O_h^{10}\text{--}1a3d$) і КГГ структурного типу тригонального Са-галогерманату (просторова група $D_3^2\text{--}P321$). Вимірювання здійснено

на повітрі вздовж осі росту (кристалографічний напрям [100] у випадку кубічних кристалів гранату) та вздовж осі росту в напрямі головної оптичної осі z — [0001] (z -зріз), а також уздовж перпендикулярного йому напрямку $x-y$ ($x-y$ -зріз) ацентричних кристалів КГГ. Для порівняння результатів із нелегованим КГГГ вимірювання проведено також на кристалах КГГГ з домішкою 0.02 ат.% Nd^{3+} (КГГГ: Nd).

Частотні залежності характеристик кристалів у діапазоні $10-10^5$ Гц визначали за допомогою імпедансної установки-аналізатора AUTOLAB (фірма ESO CHEMIE B. V., Утрехт, Нідерланди), укомплектованої комп'ютерними програмами GPES та FRA-2 [10]. Вимірювальна система забезпечувала значення амплітуди змінної прикладеної напруги 5 мВ. Результати подано з частковою фільтрацією неминучих випадкових помилкових експериментальних точок, які траплялися у вимірюваннях частотних залежностей.

Температурні залежності діелектричної проникності ϵ кристалів у наближенні плоского прямокутного конденсатора вивчали за допомогою вимірювача CLR E7-13 (робоча частота 1 кГц). Значення ϵ розраховували за геометричною ємністю C згідно з методикою, використовуюваною раніше [11], за співвідношенням:

$$\epsilon = Cd/S\epsilon_0, \quad (3)$$

де d — товщина зразка, S — його ефективна площа, ϵ_0 — електрична стала. Виміри знімали в режимі лінійної зміни температури T в діапазоні 295–520 К зі швидкістю 0.1 К/с як при нагріванні, так і при охолодженні. Зразки для досліджень формою плоскопаралельних пластин розмірами $10 \times 10 \times 0.4$ мм³ вирізали з якісної, однорідної, вільної від макродефектів [12] частини булі. На поліровані й очищені поверхні зразків наносили аквадагові контакти з металевими струмопідводами. В окремих експериментах постійне зовнішнє поле (до 10^5 В/м) прикладали до зразків для виявлення впливу ефектів поляризації на досліджувані залежності. За допомогою стандартного пакета програм ORIGIN обробляли експериментальні дані.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАННЯ

Частотні залежності дійсної та уявної частин комплексного значення провідності кристалів КГГГ та КГГ при кімнатній температурі показано на рис. 1. Кристали КГГГ та КГГ при нормальних умовах — типові високоомні матеріали і при невисоких температурах мають низьку провідність [7, 8]. Це зумовлює деякий розкид отриманих експериментальних точок. Виміряні значення як σ' , так і σ'' лінеаризуються в подвійних логарифмічних координатах. Отже, дійсна та уявна частини провідності досліджуваних кристалів пропорційні частоті і відповідають відомому степеневому закону провідності на змінному струмі, який впливає з теорії Поллака [13]:

$$\sigma(\omega) \sim A\omega^n, \quad (4)$$

де $\omega = 2\pi f$, A — коефіцієнт пропорційності, а значення n не перевищує 1. За нахилом прямолінійних ділянок залежностей типу (4) у подвійних логарифмічних координатах $\lg \sigma' - \lg f$ та $\lg \sigma'' - \lg f$ визначали значення показників степеня n_1 та n_2 відповідно, які виявились близькими до 1 (таблиця 1). У височастотній ділянці ($f > 6 \cdot 10^4$ Гц) залежностей $\lg \sigma' = F(\omega)$ для обох досліджуваних кристалів спостерігаємо відхилення від лінійного закону з різким наростанням значень σ' зі збільшенням частоти. Показник степеня n_3 при цьому набуває значень у межах $1 \div 2$. Уявна частина провідності вивчених тут кристалів (рис. 1) описується лінійною залежністю $\lg \sigma'' = F(\omega)$ в усьому частотному діапазоні досліджень. Значення показників степеня як у випадку σ' , так і σ'' для кристалів КГГГ майже не відрізняються. У кристалах КГГ така різниця суттєва (рис. 1, табл. 1), спостерігаємо також залежність значень n_1 , n_2 та n_3 від кристалографічного напрямку. У КГГ z -зрізу n_1 виділяється відносно малим значенням 0.64.

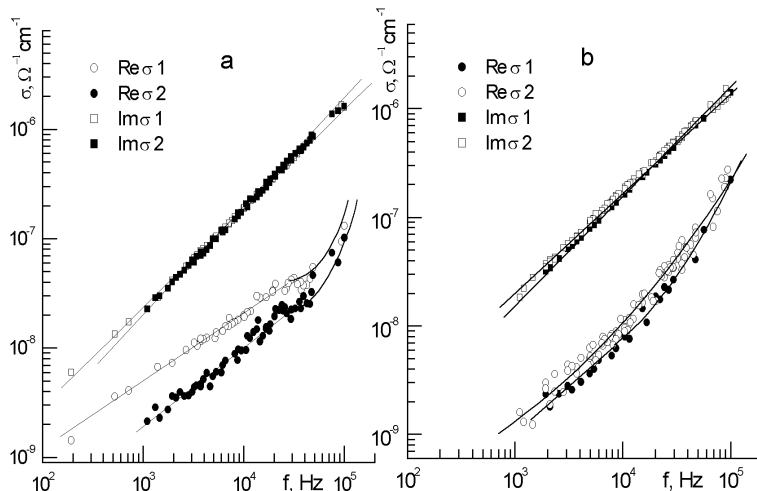


Рис. 1. Частотні залежності дійсного ($Re \sigma$) та уявного ($Im \sigma$) складників провідності кристалів КГГ (а) та КГГГ (б) при кімнатній температурі. Криві 1а відповідають z -зрізу КГГ, 2а — $x-y$ -зрізу КГГ, 1б — КГГГ, 2б — КГГГ:Nd.

№ п/п	Кристал	n_1	n_2	n_3
1	КГГГ	0.99	0.94	1.80
2	КГГГ: Nd	0.98	0.97	1.95
3	КГГ (z -зріз)	0.64	0.92	1.01
4	КГГ ($x-y$ -зріз)	0.77	0.97	1.36

Таблиця 1. Значення показників степеня n при кімнатній температурі у частотних залежностях провідності кристалів.

У кристалах КГГГ: Nd результати досліджень $\sigma'(\omega)$ та $\sigma''(\omega)$ практично не відрізняються від нелеговано-

го КГГГ (рис. 1). Більша концентрація (0.05 ат.%) Nd в КГГГ, як показано раніше [14], знижує провідність цього кристала на постійному струмі при високих температурах.

На рис. 2(а-с) наведено відповідно частотні залежності значень ϵ' та ϵ'' досліджуваних кристалів. У всіх випадках наявний різкий спад значень ϵ' при низьких частотах, очевидно, викликаний поляризаційними процесами. Вихід кривої $\epsilon'(\omega)$ на квазістаціонарне значення з підвищенням частоти для кристалів КГГГ відбувається при нижчих частотах, ніж для кристалів КГГ. При частотах $5 \cdot 10^4$ Гц та $8 \cdot 10^4$ Гц і вище криві $\epsilon'(\omega)$ стають незалежними від частоти у кристалах КГГГ та КГГ відповідно.

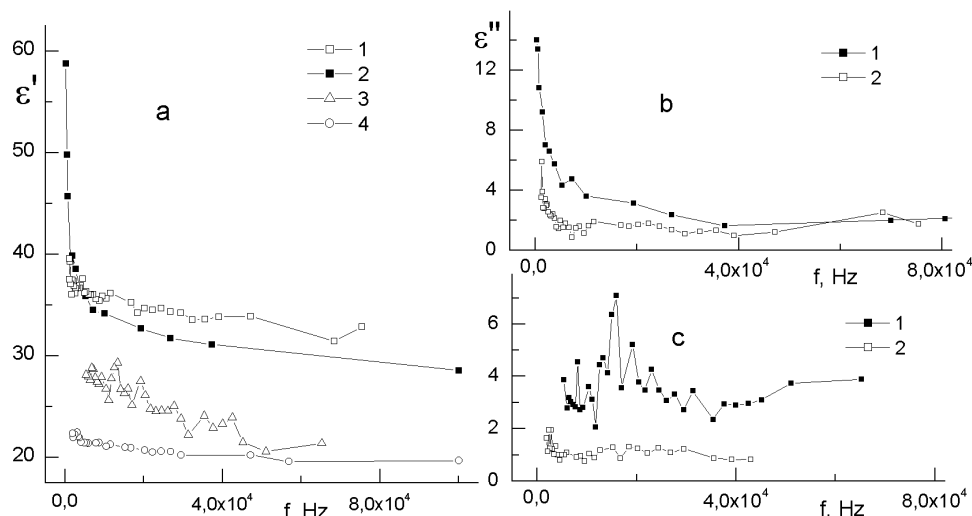


Рис. 2. Частотні залежності при 295 К дійсного (криві 1–4, а) та уявного (криві 1–2, б, с) складників діелектричної проникності кристалів. Криві (1а, 1б) отримані для КГГ z -зрізу, (2а, 2б) — $x-y$ -зрізу КГГ, (3а, 1с) — КГГГ, (4а, 2с) — КГГГ:Nd.

Залежності $\epsilon''(\omega)$ кристалів КГГ представляють подібні спадні функції для обох (z - та $x-y$ -) зрізів із виходом на частотно незалежну ділянку при $f > 3 \cdot 10^4$ Гц. При порівняно низьких частотах ($f < 10^3$ Гц) значення $\epsilon''(\omega)$ зі зростанням частоти спадають, що загалом спостерігаємо в частотній поведінці кристалів у межах універсального закону Джоншера діелектричної релаксації твердих тіл [15, 16]. У кристалах КГГГ як нелегованих, так і активованих Nd криві $\epsilon''(\omega)$ містять асиметричний максимум в області $(0.5 - 4) \cdot 10^4$ Гц з відповідною частотою піка $\sim 2 \cdot 10^4$ Гц. В області $1 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ Гц помічаємо також осциляторну структуру кривої $\epsilon''(\omega)$. У КГГ на кривих $\epsilon''(\omega)$ максимум відсутній, загальний їхній хід плавніший порівняно з КГГГ. Бачимо лише незначну сходінку в ділянці $(1 - 3) \cdot 10^4$ Гц (рис. 2).

Температурні зміни діелектричної проникності зразків КГГГ та КГГ показано на рис. 3, (а-д). Отримано немонотонні залежності $\epsilon(T)$ зі складними малоінтенсивними максимумами в області 290–400 К. При високих температурах у всіх випадках маємо типову для діелектричних кристалів залежність $\epsilon(T)$. Зростання значень ϵ зі збільшенням температури ($T > 450$ К) можна пов'язати зі зростанням провідності при

цих температурах за активаційним законом [7, 8].

Дослідження показують, що при температурних вимірюваннях діелектричної проникності маємо гістерезисний хід кривої $\epsilon(T)$. Максимуми на кривих $\epsilon(T)$ спостерігаємо тільки при нагріванні (рис. 3). Гістерезисний хід температурної залежності діелектричної проникності при прямій та зворотній змінах температури бачили, наприклад, і у кристалах вольфрамату свинцю [11]. Водночас у кристалах вольфрамату кадмію [17] такого гістерезису в умовах проведення експериментів не зафіксовано, наявна лише лінійна залежність $\epsilon(T)$ з невеликим додатним нахилом $\Delta\epsilon/\Delta T$. Інтенсивності максимумів кривих $\epsilon(T)$ залежать від кількості циклів нагрівання-охолодження. У першому циклі нагрівання-охолодження інтенсивність максимумів залежностей $\epsilon(T)$ найбільша (рис. 3, криві 1).

У КГГ максимуми $\epsilon(T)$ мають складну структуру. У перших вимірюваннях (рис. 3, а-с) на кривій $\epsilon(T)$ спостерігаємо максимуми при температурах T_m близько 316 К, 383 К та слабке наростання ϵ у ділянці 412 К для обох зрізів кристалів КГГ. На кривій $\epsilon(T)$ для кристалів КГГГ помітний один широкий слабоструктурований максимум ($T_m \approx 345$ К).

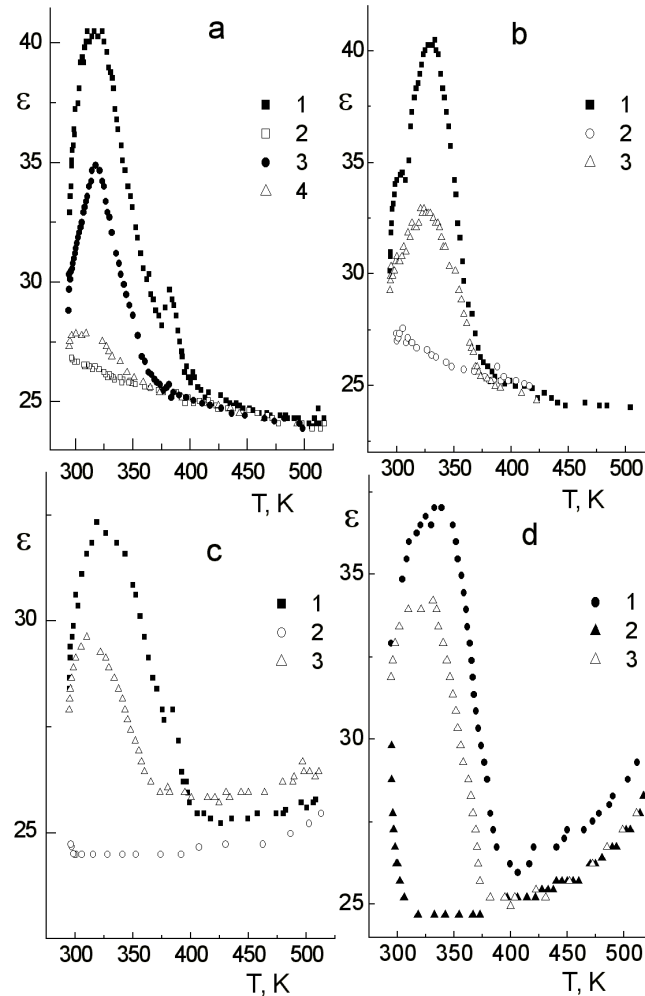


Рис. 3. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів КГГ (криві а–с) та КГГГ (криві d) і їхня еволюція у процесі циклів “нагрівання–охолодження”. Криві (1–3,b) зняті для попередньо поляризованого зразка. Криві 1 відповідають першому нагріванню, 2 — охолодженню, 3 — наступному після першого нагріванню, 4 — вимірюванню після декількох циклів “нагрівання–охолодження”.

Для попередньо поляризованих зразків КГГ z -зрізу (рис. 3,b) відбувається перерозподіл інтенсивностей елементарних складових широкого максимуму кривої $\epsilon(T)$ в області 300–430 К. При цьому чітко проявляється низькотемпературна компонента ($T_m = 305$ К) та фіксується слабоінтенсивний додатковий розмитий максимум з $T_m = 425$ К. Максимум 383 К у поляризованому КГГ не проявляється. Попередня поляризація КГГГ, як показали експерименти, мало впливає на вигляд кривої $\epsilon(T)$. У кристалах КГГГ, як і в КГГ, за умов експериментів ефекту значного зростання ϵ і формування інтенсивних максимумів на кривих $\epsilon(T)$ після попередньої поляризації зразків не було. У кристалах вольфрамату свинцю ми [11] виявили значне (на порядок і більше) зростання ϵ після попереднього збудження зразка зовнішнім постійним електричним полем.

Після декількох нагрівань обох вивчених кристалів максимум на кривій $\epsilon(T)$ практично відсутній, гістерезис залежності $\epsilon(T)$ циклу нагрівання-охолодження не спостерігали. У випадку z -зрізу кристалів КГГ при охолодженні величина $\epsilon(T)$ зростає ($\Delta\epsilon/\Delta T > 0$). Водночас для $x - y$ -зрізу цих кристалів у досліджу-

ваному температурному діапазоні значення $\epsilon(T)$ при охолодженні спадає ($\Delta\epsilon/\Delta T < 0$). Охолодження до $T \approx 320$ К у КГГГ супроводжується зростанням ϵ (рис. 3,d). Залежності $\epsilon(T)$ при охолодженні для досліджуваних кристалів задовільно апроксимуються поліномом для z -зрізу КГГ:

$$\epsilon = 34.63 - 0.04T + 2.72 \cdot 10^{-5}T^2, \quad (5)$$

у температурному інтервалі 430–520 К для $x - y$ -зрізу КГГ:

$$\epsilon = 59.87 - 0.16T + 1.76 \cdot 10^{-4}T^2. \quad (6)$$

При температурах 300–400 К значення ϵ в останньому випадку при охолодженні від T не залежать.

Криву $\epsilon(T)$ при охолодженні попередньо поляризованого зразка КГГ (z -зріз) можна описати співвідношенням:

$$\epsilon = 48.91 - 0.11T + 1.27 \cdot 10^{-4}T^2. \quad (7)$$

Для зразків КГГГ в ділянці 520–320 К залежність $\epsilon(T)$ при охолодженні (при повторних нагріваннях —

у межах температур 380–520 К) точніше апроксимуються експоненціальним законом:

$$\epsilon = 24.68 + 9.44 \cdot 10^3 \exp(-4.12 \cdot 10^3/T). \quad (8)$$

Зі зростанням кількості циклів нагрівання-охолодження крива $\epsilon(T)$ при нагріванні наближається до такої при охолодженні (гістерезис поступово зникає).

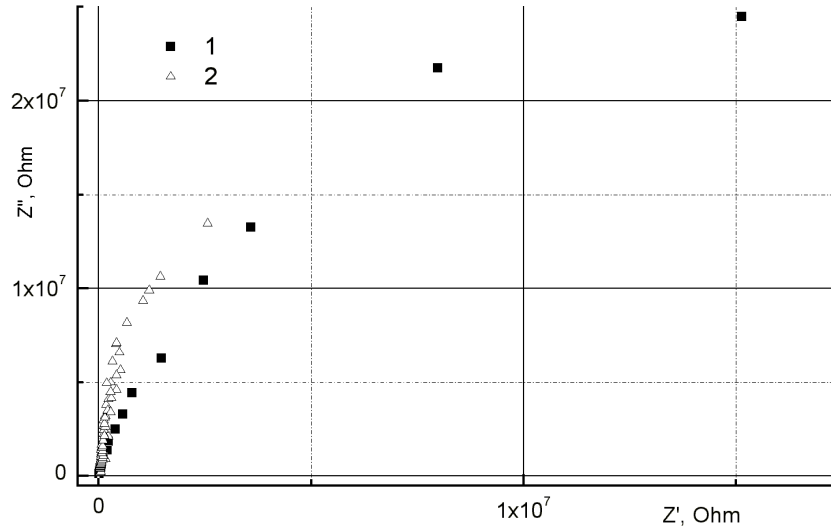


Рис. 4. Частотні залежності імпедансу для z -зрізу КГГ (крива 1) та КГГГ (крива 2).

Для кристалів КГГГ при наближенні до кімнатних температур під час охолодження спостерігаємо інтенсивний швидкий релаксаційний процес відновлення (зростання) значень ϵ до вихідних його значень (рис. 3,d, крива 2). У зразках КГГ такий релаксаційний процес практично відсутній.

Частотні залежності імпедансу, характерні для досліджуваних сполук, подані на рис. 4 у координатах Найквіста при 295 К. Низькочастотні експериментальні точки мали значний розкид і на годографі не показані. У всіх випадках отримуємо криві з певною асиметрією, які в першому наближенні можна апроксимувати дугами кіл із центром нижче від осі дійсних значень Z' комплексного опору,

$$Z^* = Z' - iZ'', \quad (9)$$

у межах загального підходу в методі імпедансної спектроскопії [18] з внесками провідності та діелектричної релаксації в діелектричний відгук системи [19].

IV. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Отримані результати для обох досліджених сполук КГГ та КГГГ свідчать про домінування об'єму кристалів у спостережуваних процесах. Загалом як кристали КГГ, так і КГГГ є високоомними матеріалами з низькими діелектричними втратами. Відмінності та специфіка структури кристалів КГГ та КГГГ відбиваються на їхніх електрофізичних властивостях. Так, кристали КГГ проявляють анізотропію температурно-частотних залежностей досліджених параметрів. Електрофізичні властивості кристалів КГГГ від кристаліграфічного напрямку не зале-

жать. Експериментальні криві $\sigma''(\omega)$ (в усьому діапазоні частот) та $\sigma'(\omega)$ (в ділянці $f < 6 \cdot 10^4$ Гц) досліджених кристалів КГГ та КГГГ описуються зростаючими функціями частоти за відомим степеневим законом типу (4), де значення показників n_1 та n_2 (див. таблицю 1) близькі до одиниці. Виконання такого критерію відповідає стрибковому механізму електронного складника провідності за участю фононної підсистеми (домінування нерезонансного складника провідності [20]) та утворенню поляронів. Це також підтверджується експоненціальним наростанням електропровідності на постійному струмі в ділянці 295–650 К, пов'язаним із власнодефектним розупорядкуванням кристалічної ґратки [7, 8].

Для всіх кристалів у діапазоні частот 10^2 – 10^5 Гц (рис. 1) дійсна частина провідності приблизно на порядок менша від уявної, тобто $\sigma''/\sigma' \approx 10$. Згідно з теорією [21], це служить доказом локалізації носіїв заряду в парній моделі стрибкової провідності. Така модель виключає провідність по домішкочній зоні. Носій заряду в досліджуваних кристалах перебуває в полі дії двох просторово розділених сусідніх однотипних центрів (положень рівноваги), між якими він здійснює стрибки. Відносно невеликі значення показника степеня у співвідношенні (4), як це спостерігаємо для n_1 z -зрізу КГГ, може свідчити про часткову реалізацію збільшення кратності стрибків носія заряду. За зіставленням із даними розрахунків, які подав Елліот [22], у припущенні відповідного розупорядкування значення n_1 z -зрізу КГГ може свідчити про переміщення поляронів малого радіуса. При цьому передбачається мала енергія активації поляронів ($\sim 10kT$, де k — стала Больцмана). Низькі значення енергії активації провідності КГГ на постійному струмі в ділянці 300–500 К спостерігалися експериментально [8]. При

відповідній електрон-фононній взаємодії в інших розглянутих випадках (крім z -зрізу КГГ) величини n_1 (таблиця 1) ліпше узгоджуються з рухом полярионів середнього радіуса. Значення $n > 0.8$ відповідає домінуванню стрибків між парами локалізованих станів. При цьому стрибова провідність може реалізуватися в умовах утворення кластерів дефектів [22]. Мультиплетну стрибоку провідність [23] експериментально спостерігали при кімнатних температурах у легованих кристалах силенітів [24, 25] з розвинутою системою локальних рівнів.

Зі зниженням частоти для кристалів КГГ (особливо це помітно у випадку z -зрізу) σ'' та σ' набувають близьких значень. Можна очікувати, що для z -зрізу КГГ при низьких частотах ($f < 100$ Гц) при співмірних значеннях σ' та σ'' створюються умови більшого перекриття хвильових функцій центрів (внаслідок можливого впливу поляризації), які обмінюються носіями заряду, і поступового переходу до провідності по ланцюжках взаємодіючих центрів [21].

В області $f > 6 \cdot 10^4$ Гц на кривих $\sigma'(\omega)$ (рис. 1) спостерігаємо відхилення від лінійності і поступовий перехід до закону типу (4) з показником степеня $1 < n_3 < 2$ (таблиця 1). Таку особливість провідності можна пов'язати зі зростанням безфононного (резонансного) внеску в активну провідність кристалу [20].

Розгляньмо залежності $\epsilon'(\omega)$ та $\epsilon''(\omega)$ (рис. 2). Загальний вигляд кривих $\epsilon'(\omega)$ для обох вивчених кристалів, їх спад зі збільшенням частоти свідчать про релаксаційний характер дисперсії. Низькочастотні гілки, очевидно, визначаються процесами поляризації, що може виникати при переміщенні носіїв заряду. Такі процеси, як бачимо (рис. 2), суттєві при $f \leq 10^3$ Гц.

При низьких частотах $\epsilon''(\omega)$, як і $\epsilon'(\omega)$, також зростає зі зменшенням частоти. Така поведінка $\epsilon''(\omega)$ свідчить про внесок електропровідності в діелектричний відгук. У діапазоні частот $1 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^4$ Гц на кривих $\epsilon''(\omega)$ у випадку КГГГ у подвійних логарифмічних координатах на фоні незначного загального зростання $\epsilon''(\omega)$ спостерігаємо осциляційну структуру. Осциляційні криві $\epsilon''(\omega)$ отримали також автори [25] для кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Указану осциляційну структуру кривої $\epsilon''(\omega)$ кристалів КГГГ та формування розмитого максимуму (рис. 2) очевидно слід пов'язати з наявністю комплексів дефектів дипольної природи. Такими диполями можуть бути диполони — пари протилежно заряджених вакансій (катіонна + аніонна) з можливою локалізацією на таких структурних дефектах носіїв заряду [7]. Подібні складні дипольні дефекти на основі диполонів ми розглядали у кристалах вольтфрамату свинцю [11]. Обмін носієм заряду між такими комплексами дефектів впливає на ефективний дипольний момент складного центра і проявляється на частотних залежностях $\epsilon''(\omega)$ кристала КГГГ. У кристалах КГГГ:Nd квазірезонансні процеси проявляються слабше, інтенсивність максимуму на відповідній кривій $\epsilon''(\omega)$ менша. Таку закономірність можна пов'язати з особливістю входження йонів Nd^{3+} в кристал КГГГ [14]. Йони Nd^{3+} заміщують в структурі КГГГ іони Ca^{2+} з одночасним заміщенням йонами Ga

йонів Ge для збереження електронейтральності кристала загалом. Указана модель заміщення реалізується на фоні зменшення концентрації вакансій у КГГГ.

Залежності $\epsilon(T)$ вивчали в праці [26] для ізоструктурного КГГ кристала $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ на частотах $f > 1$ кГц. Наші результати (співвідношення (5–7)), отримані для кристалів КГГ, узгоджуються з описом відповідними поліномами експериментальних кривих $\epsilon(T)$, які отримані автори [26].

Температурна поведінка ϵ (рис. 3) підтверджує факт релаксаційної поляризації, пов'язаної з існуванням та переміщенням квазідиполів (або зміни їхнього ефективного дипольного моменту) в умовах реалізації стрибокового механізму провідності в досліджених кристалах. Альтернативною причиною структури максимумів $\epsilon(T)$ кристалів КГГ (зокрема додаткові піки при 383 К та 412 К) слід уважати наявність особливих температурних точок цієї сполуки [8]. При цих температурах змінюються також оптичні характеристики кристалів КГГ [27]. Методом рентгеноструктурного аналізу недавно визначені абсолютні структури двох енантоморфних форм кристалів КГГ, які мають додатний та від'ємний знаки оптичної активності [28].

Зменшення інтенсивності максимумів на кривих $\epsilon(T)$ в ділянці 300–400 К внаслідок здійснення циклів нагрівання–охолодження пов'язане з асиметрією асоціації при кімнатній температурі та дисоціації при високих температурах складних дипольних комплексів дефектів. Відновленню інтенсивності максимумів на кривих $\epsilon(T)$ (концентрацій дипольних комплексів) передують тривала (близько доби) релаксація зразків. У її ході відновлюється співвідношення концентрацій окремих сортів електрично активних дефектів, що визначається енергетикою відповідних квазіхімічних реакцій [29]. Головними електрично активними дипольними дефектами у кристалах КГГГ та КГГ можуть служити диполони та складніші комплекси дефектів на їх основі. Наявність достатньої кількості диполонів у неактивованих кристалах різних структурних типів експериментально обґрунтовано в роботах [7, 11, 17]. У кристалах із відхиленням від стехіометрії вакансійні дефекти, як відомо [30], схильні до угруповання і навіть до утворення упорядкованих структур, кластерів [31]. Водночас певну роль у процесах електропереносу можуть відігравати також неконтрольовані домішки, незначна концентрація яких завжди наявна у кристалах.

V. ВИСНОВКИ

У підсумку слід відзначити, що поведінка характеристик кристалів КГГГ та КГГ у постійному та змінному електричних полях указує на існування полярионів малого радіуса та реалізацію стрибокового механізму провідності в парній моделі. Співвідношення фононного та безфононного внесків в активну провідність кристалів змінюється відповідно до значень частот. У КГГ x – y -зрізу результати ліпше узгоджуються з полярионами середнього радіуса. Відхилення

від стехіометрії зумовлює наявність певної кількості дефектів вакансійного типу в досліджених сполуках. Процеси асоціації протилежно заряджених дефектів (вакансій) приводять до утворення дипольних центрів — диполонів. Релаксаційні ефекти, інтенсивність

яких залежить від особливостей будови кристалів, зумовлюють осциляційну структуру кривих дійсного та уявного складників діелектричної проникності від частоти та свідчать про утворення квазідиполів при обміні дефектних центрів носіями заряду.

- [1] *Физика лазерных кристаллов*, под ред. А. А. Каминского, (Наука, Москва, 1986).
- [2] A. A. Kaminskii *et al.*, Phys. Status Solidi (a) **86**, 345 (1984).
- [3] Ю. С. Кузьминов, Кристаллография **51**, 533 (2006).
- [4] А. Е. Носенко, Н. М. Коренчук, А. И. Бильий, В. В. Кравчишин, Изв. Акад наук СССР. Сер. неорг. материалы **22**, 1407 (1986).
- [5] Л. Н. Демьянец, Г. Д. Илюшин, Кристаллография **52**, 17 (2007).
- [6] В. Н. Моисеенко, Т. З. Гречух, А. Е. Носенко, М. М. Антоненко, Физ. тверд. тела **38**, 3343 (1996).
- [7] A. E. Nosenko, V. N. Shevchuk, Radiat. Eff. Def. Solids **135**, 251 (1995).
- [8] А. Е. Носенко, В. Н. Шевчук, Физ. тверд. тела **39**, 871 (1997).
- [9] Б. В. Милль *и др.*, Кристаллография **49**, 65 (2004).
- [10] Б. П. Бахматюк, И. И. Григорчак, А. Ю. Пидлужная, Е. И. Рипецкий, Неорг. материалы **43**, 611 (2007).
- [11] В. Н. Шевчук, И. В. Каюн, Физ. тверд. тела **47**, 608 (2005).
- [12] A. E. Nosenko, A. I. Otko, V. V. Kravchyshyn, L. V. Kostyk, Phys. Status Solidi (a) **80**, 373 (1983).
- [13] M. Pollak, Phys. Rev. A **133**, 564 (1964).
- [14] А. Е. Носенко, В. Н. Шевчук, Изв. АН СССР. Неорг. матер. **27**, 2213 (1991).
- [15] A. K. Jonser, Nature **267**, 673 (1977).
- [16] A. K. Jonser, *Universal relaxation law* (Chelsea Dielectric Press, London, 1996).
- [17] V. N. Shevchuk, I. V. Kayun, Radiation Measurements **42**, 847 (2007).
- [18] А. И. Иванов-Шиц, И. В. Мурун, *Ионика твердого тела. В 2-х т., Т. 1* (Изд-во С.-Петербурга. ун-та, Санкт-Петербург, 2000).
- [19] J. R. Macdonald, Braz. J. Phys. **29**, 332 (1999).
- [20] Х. Беттгер, В. В. Брыксин, Физ. тверд. тела **18**, 1888 (1976).
- [21] Я. А. Оксман, Г. А. Сизова, Физ. техн. полупроводн. **2**, 1817 (1968).
- [22] S. R. Elliot, Adv. Phys. **37**, 135 (1987).
- [23] И. В. Кляцкина, И. С. Шлимак, Физ. техн. полупроводн. **12**, 134 (1978).
- [24] В. И. Калинин, Ж. С. Кучук, Н. Г. Геращенко, А. А. Майер, Неорг. матер. **24**, 637 (1988).
- [25] Т. В. Панченко, Л. М. Карпова, В. М. Дуда, Укр. фіз. журн. **51**, 1091 (2006).
- [26] Z. Wang *et al.*, J. Alloys Comp. **370**, 291 (2004).
- [27] А. Є. Носенко, Р. Є. Лещук, В. В. Кравчишин, Укр. фіз. журн. **35**, 1315 (1990).
- [28] Б. В. Милль, А. А. Клименкова, Б. А. Максимов, В. Н. Молчанов, Д. Ю. Пуцаровский, Кристаллография **52**, 816 (2007).
- [29] Ю. Д. Третьяков, Х. Лепис, *Химия и технология твердофазных материалов* (Изд-во Московского ун-та, Москва, 1985).
- [30] А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле* (Физматлит, Москва, 2007).
- [31] S. F. Burachas *et al.*, Crystallogr. Rep. **52**, 1088 (2007).

DIELECTRIC RESPONSE PECULIARITIES OF $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ AND $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ CRYSTALS

V. N. Shevchuk, I. V. Kayun
 Ivan Franko National University of Lviv,
 50, Dragomanov St., Lviv, 79005, Ukraine,
 e-mail: shevchuk@electronics.wups.lviv.ua

The studies of temperature-frequency behaviour of real and imaginary parts of electrical conductivity and dielectric constant in $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ single crystals are carried out. Experimental results were obtained in the frequency $10 - 10^5$ Hz and temperature 295–520 K ranges for different crystallographic axis. The frequency dependencies of electrical conductivity are explained in the polaron mechanism frame. The rise of the exponential quantity of frequency dependence conductivity in both investigated crystals at high frequencies is attributed to the increase of the phonon-free contribution to conductance. In the case of Ca–Ga–Ge–garnet oscillation structure on the curve of an imaginary part of the dielectric constant frequency dependence is connected with dipole associates such as dipolons appearing pair anion and cation vacancies coupled by electrostatic interaction. An anomalous temperature behaviour of the dielectric constant of crystals is induced in particular by charge carriers hopping between defects and initiation in addition to semi-dipoles and in the Ca–Ga–germanate case by some features of the structure.