

Сравнение спектров ЯМР от ряда образцов, полученных в различных технологических условиях, показало, что отношение объемов областей с идеальной и разупорядоченной структурами изменяется мало. Это свидетельствует о том, что как обнаруженные нами области идеальной структуры, так и широко обсуждавшаяся ранее разупорядоченная структура PMN не связаны с технологией получения кристалла, а присущи природе магнониобата свинца.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Исупов В. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1964. Т. 28. № 5. С. 653—657.
- [2] Быков И. П., Коновалов В. И., Лагута В. В. // Тез. докл. XII Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов н/Д, 1989. Т. 3. С. 152.
- [3] Raziro Narita, J. Umeda, H. Rosutono. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. N 7. P. 2719—2723.

Институт проблем материаловедения  
АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
27 марта 1990 г.

УДК 537.226.4:538.956

© Физика твердого тела, том 32, № 10, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 10, 1990

## ОСОБЕННОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Ti}$

*М. Д. Волмянский, А. Ю. Кудзин, Т. В. Швец*

Монокристаллы гептагерманата лития  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  (ЛГО) относятся к слабым сегнетоэлектрикам, которые характеризуются рядом уникальных свойств [1]. Для выяснения природы сегнетоэлектрического (СЭ) фазового перехода (ФП) в кристаллах ЛГО представляется полезным исследовать изовалентное и неизовалентное замещения ионов  $\text{Li}^{1+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ . Ранее [2, 3] нами сообщались результаты измерений диэлектрических свойств  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  при изовалентном замещении  $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$ ,  $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$ , которое приводит к практически линейному смещению температуры СЭ ФП в сторону низких температур. Представляется интересным изучить поведение кристаллов ЛГО при изовалентном замещении ионов  $\text{Li}$  или  $\text{Ge}$  с использованием замещающих ионов большого ионного радиуса.

В данном сообщении приводятся результаты исследований диэлектрических свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , допированных ионами  $\text{Ti}$ , в районе температур СЭ ФП.

Исследуемые образцы приготавливались из монокристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Ti}$ , выращенных методом Чохральского по методике, описанной в [4]. Концентрация вводимой примеси  $\text{Ti}$  изменялась путем добавления в исходную шихту стехиометрического состава  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  до 1.1 вес. %  $\text{TiO}_2$ . Введение примеси титана до 0.5 вес. % практически не ухудшает качества выращенных кристаллов ЛГО; при дальнейшем росте концентрации  $\text{Ti}$  появляются непрозрачные области молочного цвета и микротрещины вначале в верхней части були и периферийных областях, а затем и во всем объеме кристалла. При концентрации  $\text{Ti} > 1.1$  вес. % не удалось вырастить кристаллы ЛГО, пригодные для измерений диэлектрических свойств.

Методика приготовления образцов и проведения измерений диэлектрической проницаемости аналогична описанной в [3]. Зависимости  $\epsilon(T)$  исследованных образцов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Ti}$  приведены на рис. 1, из которого видно, что поведение диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры при различных концентрациях  $\text{Ti}$  изменяется сложным образом. До концентрации 0.8 вес. % температура СЭ ФП, определенная по

максимуму  $\epsilon(T)$ , смещается в сторону низких температур. Значение диэлектрической проницаемости в максимуме  $\epsilon_{\max}$  уменьшается существенным образом, а температурный интервал существования аномалии  $\epsilon$  увеличивается с 1.5 до  $\sim 5$  К. При дальнейшем увеличении концентрации Тi температура СЭ ФП начинает повышаться,  $\epsilon_{\max}$  уменьшается, темпера-

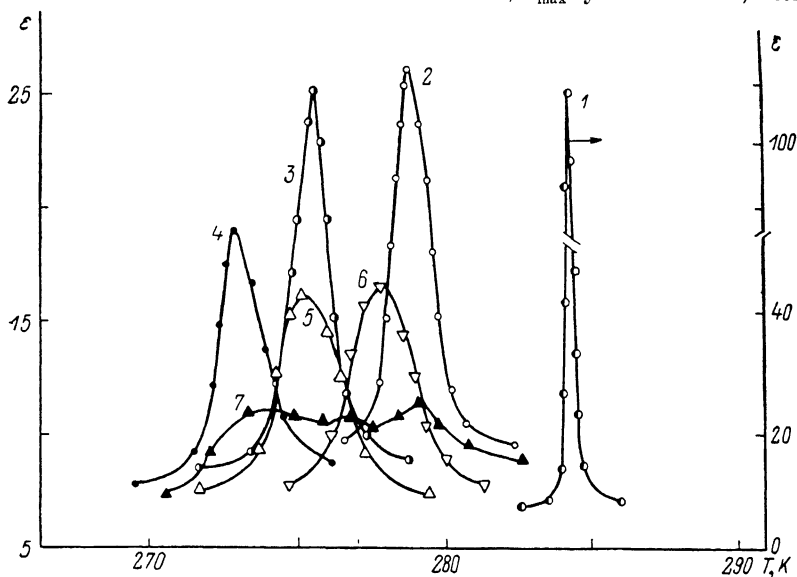


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Ti}$  при различных концентрациях Тi (ат.%).  
 1 — 0.13, 2 — 0.54, 3 — 0.81, 4 — 1.09, 5 — 1.23, 6 — 1.36, 7 — 1.5.

турный интервал аномалии  $\epsilon$  значительно увеличивается и для примеси 1.1 вес. % Тi составляет  $\sim 10$  К. Таким образом, наблюдается значительное «размытие» СЭ ФП в кристаллах ЛГО.

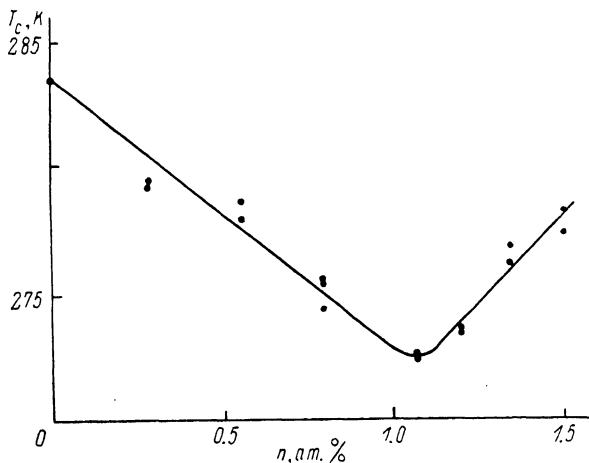


Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Ti}$  от концентрации Тi.

С учетом того, что температура достижения  $\epsilon_{\max}$  совпадает с температурой Кюри  $T_c$  кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , была построена зависимость  $T_c(n)$ , где  $n$  — концентрация титана в исходной шихте (рис. 2; различные точки при постоянной концентрации Тi соответствуют различным образцам). Из рис. 2 видно, что и понижение температуры Кюри с ростом концентрации титана, и ее повышение с дальнейшим увеличением концентрации Тi с определенной погрешностью происходят линейно.

Вместе с тем скорость изменения  $T_c$  с ростом концентрации на этих двух участках различна. Снижение температуры  $T_c$  составляет  $10 \text{ K} \cdot (\text{ат.}\%)^{-1}$ , а повышение —  $15 \text{ K} \cdot (\text{ат.}\%)^{-1}$ .

Полученные нами ранее данные по влиянию на температуру ЭС ФП  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  примеси Na [2] и Si [3] дают для снижения температуры  $T_c$  соответственно  $0.24$  и  $10 \text{ K} \cdot (\text{ат.}\%)^{-1}$ . Из принципа электронейтральности решеток и соотношения ионных радиусов Li, Ge, Na, Si и Ti естественно предполагать, что ионы Na замещают в кристаллической решетке ионы Li, а ионы Si и Ti — ионы Ge. Как видно из вышеизложенного, ионы Ge, по-видимому, играют большую роль в механизме, определяющем возникновение СЭ ФП в  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , чем ионы Li. Вместе с тем имеется различие в поведении кристаллов ЛГО с примесями кремния и титана. Если в первом случае во всем исследованном интервале концентраций примеси (до  $1.5 \text{ ат.}\%$ ) наблюдается снижение  $T_c$  без насыщения, то во втором случае при некоторой концентрации Ti наблюдается не только насыщение, но и смена «знака», т. е.  $T_c$  начинает возрастать с дальнейшим увеличением примеси Ti. Такое поведение, возможно, связано с различием в ионных радиусах Ge, Si и Ti. Так, радиус ионов кремния примерно на  $20\%$  меньше радиуса ионов германия, а радиус ионов титана примерно на  $20\%$  больше. Подобная ситуация наблюдается в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  с примесью Bi [5], где с ростом концентрации висмута структура кристаллов остается тетрагональной, однако происходит немонотонное изменение параметров ячейки.

#### Список литературы

- [1] Таганцев А. К. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 7. С. 352.
- [2] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю., Швец Т. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3715.
- [3] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1520.
- [4] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 213.
- [5] Богданов С. В., Кисилева К. В., Рассушин В. А. // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 1. С. 74.

Днепропетровский государственный университет  
им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило в Редакцию  
2 апреля 1990 г.

УДК 539.4.019.3

© Физика твердого тела, том 32, № 10, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 10, 1990

## ДЕКОРИРОВАНИЕ ЗАЛЕЧЕННОЙ ТРЕЩИНЫ

В. М. Финкель, Н. В. Дорохова

Восстановлению сплошности материалов, в частности дислокационной структуре залеченной трещины, посвящено значительное число исследований [1-5]. В настоящей работе сделана попытка визуализировать область реанимации с помощью метода декорирования.

Кристаллизация веществ в объеме материала в работе Амелинка [6] использовалась для изучения геометрии дислокационных сеток в кристаллах NaCl. К этому методу примыкает декорирование поверхности — известный метод «росы» [7], усовершенствованный в [8]. В последующие годы интенсивно развивались электронно-микроскопические методы изучения кристаллических поверхностей [9-11].

В качестве объекта исследований был выбран фтористый кальций ( $\text{CaF}_2$ ). Образцы выкалывались из блоков монокристаллов, изготовленных в промышленных условиях. Трещина зарождалась лезвием в плоскости спайности и залечивалась посредством одноосного сжатия. Отжиг дислокационной структуры плоскости реанимации проходил при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Затем образец шлифовался, чтобы расстояние между