

(половина общего числа) образует структуру типа  $ZnS$  ( $Cu_2Se$ ,  $Ag_2Te$ ), а второй сорт статистически распределен в пустотах этой структуры и обеспечивает высокую поперечную проводимость [6, 7]. В рамках этой модели можно допустить, что за упругие свойства и ионный перенос ответственны различные сорта катионов. Тогда скачок ионной проводимости при структурном превращении может и не сопровождаться изменением упругих модулей.

Таким образом, в работе получены температурные зависимости основных упругих модулей и коэффициента Пуассона халькогенидов меди и серебра. Отсутствие отклонений от линейной зависимости в точке суперионного фазового перехода указывает на неизменность сил межчастичного взаимодействия в точке перехода.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Горбачев В. В. Полупроводниковые соединения  $A_2^{IV}$ . М.: Металлургия, 1980. 132 с.
- [2] Гуревич Ю. Я., Харкац И. И. // Итоги науки и техники. Химия твердого тела. М., ВИНТИИ, 1987. 156 с.
- [3] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. И. Кикоина. М.: Наука, 1976. 1006 с.
- [4] Глазов В. М., Махмудова Н. М. // Изв. АН СССР, сер. неорган. матер. 1970. Т. 6. № 8. С. 1409—1413.
- [5] Уббелюде А. Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 375 с.
- [6] Borchert W. // Zeitschr. Kristal. 1945. Bd 106. S. 5—24.
- [7] Vučić Z., Horvatic V., Ogorelec Z. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 3539—3546.

Челябинский государственный  
технический университет

Поступило в Редакцию  
16 мая 1991 г.

УДК 537.226.4; 538.956

© Физика твердого тела, том 34, № 1, 1992  
Solid State Physics, vol. 34, N 1, 1992

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ $Li_{2-x}Na_x(Ge_4O_9)$

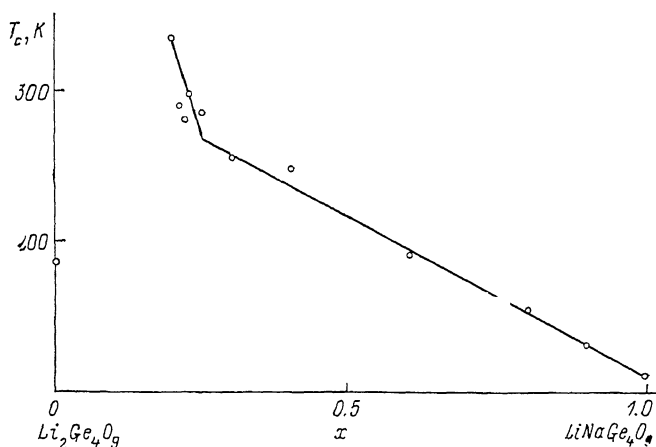
М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин, В. Ф. Катков

Исследование диэлектрических свойств литий—натрий тетрагерманата  $LiNaGe_4O_9$  показало, что это соединение обладает сегнетоэлектрическими свойствами с  $T_c = 113$  К,  $P_s = 0.3 \cdot 10^{-6}$  Кл·см<sup>-2</sup> при 110 К [1] и при комнатной температуре имеет орторомбическую элементарную ячейку ( $Pcca - D_{2h}^8$ ). Тетрагерманат лития  $Li_2Ge_4O_9$  при этой температуре также имеет орторомбическую элементарную ячейку с той же пространственной группой симметрии [2], а сегнетоэлектрический (СЭ) фазовый переход (ФП) при температуре 190 К и  $P_s = 0.6 \cdot 10^{-6}$  Кл·см<sup>-2</sup> при 180 К. При комнатной температуре соединения  $Li_2Ge_4O_9$ ,  $Li_{1.5}Na_{0.5}Ge_4O_9$  и  $LiNaGe_4O_9$  имеют соответственно следующие параметры решетки:  $a = 9.29, 9.30, 9.31$ ,  $b = 4.64, 4.66, 4.68$ ,  $c = 15.76, 15.81, 15.88$  Å [3] и, согласно структурным данным, по-видимому, образуют ряд твердых растворов типа  $Li_{2-x}Na_x(Ge_4O_9)$ . Уменьшение содержания натрия до нуля приводит к смещению  $T_c$  почти на 80 К, поэтому представляется интересным вырастить монокристаллы с плавным изменением содержания Na и исследовать их диэлектрические свойства.

Монокристаллы состава  $Li_{2-x}Na_x(Ge_4O_9)$  были выращены методом Чохральского в воздухе с использованием нагревателя сопротивления. Величина  $x$

изменялась от 0 до 1 через 0.2. Для значений  $x$  в интервале  $0.2 < x \leq 1$  выращены прозрачные, бесцветные монокристаллические булы с размерами до 15 мм в диаметре и до 35 мм длиной. В области концентраций  $0 < x < 0.2$  вырастить объемные монокристаллы не удалось. Получены поликристаллы, представляющие собой сростки монокристаллических блоков. Дифференциальный термический анализ этих соединений показывает существование двухфазной системы.

Из выращенных монокристаллических булы были приготовлены образцы для измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в направлении [100] по кристаллографической установке, принятой в [2]. Измерение температурных зависимостей  $\epsilon$  проводилось мостовым методом на частоте 1 МГц с использованием измерителя  $L, C, R$  E7-12.



Зависимость температуры фазового перехода от концентрации натрия в монокристаллах системы  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x(\text{Ge}_4\text{O}_9)$ .

При уменьшении содержания Na в системе  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x(\text{Ge}_4\text{O}_9)$  вид зависимости  $\epsilon(T)$  изменяется от формы, характерной для сегнетоэлектриков при  $x=1$  (т. е.  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ ), к более симметричной и пологой при приближении к  $x=0.2$ . Величина  $\epsilon_{\text{max}}$  уменьшается от 2500 до 800. Температура СЭ ФП (за которую принимается температура достижения  $\epsilon_{\text{max}}$ ) смещается в сторону высоких температур. Зависимость  $T_c$  от содержания Na в системе  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x(\text{Ge}_4\text{O}_9)$  представлена на рисунке. При уменьшении  $x$  от 1 до 0.2 температура ФП смещается в сторону высоких температур на 220 К. Характер смещения не является монотонным. До  $x \approx 0.3$   $T_c$  смещается линейно со скоростью 2 К/% (принимая  $x=1$  за 100 %), а в интервале  $0.2 \leq x \leq 0.3$  со скоростью 4.5 К/%.

Выращивание кристаллов из исходной шихты состава  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$  (и вблизи этого состава со стороны обогащения натрием) представляет определенные трудности, связанные с плохой воспроизводимостью результатов из-за, по-видимому, неоднородности расплава.

Исходя из результатов структурных исследований, можно было ожидать, что в системе твердых растворов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x(\text{Ge}_4\text{O}_9)$  с изменением содержания натрия будет наблюдаться монотонное изменение температуры СЭ ФП. Однако результаты диэлектрических измерений показывают, что  $T_c$  для  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  равна 113 К,  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$  — 335 К и  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  — 190 К. Вблизи состава  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$ , со стороны, обогащенной Na, наблюдается разброс точек температур ФП при плавном изменении концентрации Na. Кроме того, на некоторых составах наблюдаются по два пика на зависимости  $\epsilon(T)$ , которые либо равны по величине и близко расположены по температуре ( $\sim 1.5$  К), либо

разные по величине и сильнее смещены друг от друга по температуре ( $\sim 6$  К). Такое поведение может быть связано с существованием нескольких фаз в этих кристаллах.

Немонотонное смещение  $T_c$  в системе  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x(\text{Ge}_4\text{O}_9)$ , наблюдаемое при диэлектрических измерениях, может быть связано с процессами упорядочения ионов в  $\text{Li}-\text{Na}$ -подрешетке при введении  $\text{Na}$  вместо  $\text{Li}$  в  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ . Причем при  $0 < x < 0.2$  расплав представляет собой двухфазную систему и вырастить монокристаллическую булю не удастся. При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{Na}$  можно вырастить монокристаллы с параметрами решетки, близкими к  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ , но резко отличающимися по диэлектрическим свойствам. Такое поведение, возможно, связано с тем, что германаты имеют тенденцию к образованию рыхлых каркасных структур, в которых место для катионов больше, чем это требуется в стехиометрических составах [4]. Поэтому в системе  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9-\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  ионы  $\text{Na}$  могут занимать не позиции замещаемых ионов  $\text{Li}$ , а собственные новые положения.

#### Список литературы

- [1] Wada M., Shibata M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. N 9. P. 2981—2982.
- [2] Wittman A., Modern E. // Monatsh. Chem. 1965. V. 96. P. 581—582.
- [3] Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1969. V. 100. P. 79—90.
- [4] Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1970. V. 101. P. 46—56.

Днепропетровский  
государственный университет

Поступило в Редакцию.  
18 июня 1991 г.

УДК 535.37

© Физика твердого тела, том 34, № 1, 1992.  
Solid State Physics, vol. 34, N 1, 1992.

## СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ТСЛ И ВЕТВЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

*К. М. Исмаилов, В. В. Мюрк*

Кристаллы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (ИАГ) являются одними из представителей широкого класса кристаллов с большой элементарной ячейкой. Специфика электронных возбуждений в кристаллах этого класса наиболее подробно исследована в  $\text{SiO}_2$  [1] и в оксидах металлов третьей группы [2, 3]. В этих кристаллах обращает на себя внимание слабая структурированность (либо бесструктурность) экситонной части спектра поглощения, которая связывается с особенностями экситонных состояний кристаллов такого класса [3]. Экситонная область (ЭО) в спектре поглощения ИАГ [3, 4] выделяется как ступенька при энергиях 6.9—8 эВ (рис. 1). В ЭО наиболее эффективно возбуждается свечение 4.9 эВ безбарьерно автолокализующихся экситонов. В кристаллах оксидов металлов третьей группы (в том числе и в ИАГ) наблюдается ветвление релаксации электронных возбуждений по двум каналам — экситонному и рекомбинационному [3] — при возбуждении как в области интенсивных переходов зона—зона, так и в ЭО. Настоящее сообщение посвящено исследованию рекомбинационной ветви этого ветвления в ЭО на примере ИАГ. Выявленные особенности ветвления релаксации в ЭО ИАГ могут иметь определенное эвристическое значение и для других оксидных кристаллов с большой элементарной ячейкой