

На правах рукопису

ВОЛНЯНСЬКИЙ Михайло Дмитрович

**ФІЗИЧНІ ЯВИЩА
У МОНОКРИСТАЛАХ РЯДУ ГЕРМАНАТІВ**

Спеціальність 01.04.07.— фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеню
доктора фізико-математичних наук

Робота виконана на кафедрі електрофізики Дніпропетровського державного університету.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор БАЙСА д.Ф.

доктор фізико-математичних наук,
професор ПОПЛАВКО П.М.

доктор фізико-математичних наук,
професор ПАЛІТОВСЬКИЙ М.В.

Провідна організація: Інститут напівпровідників АН України.

Захист дисертації відбудеться " 8 " вересня 1993 р.
о " 15 " год. на засіданні Спеціалізованої ради Д 068.26.05. при
Львівському державному університеті ім. І.Франка (290005,
м.Львів, вул. Ломоносова, 8, Велика фізична аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитись в Науковій бібліотеці
Львівського державного університету (м.Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розіславляй " 5 " липня 1993 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої ради,
доктор фіз.-мат. наук, професор



НОСЕНКО А.С.

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00802326 (L)

Актуальність теми. Останнім часом провідне значення в наукових дослідженнях займають діелектрики, фізичні властивості яких дозволяють проводити перетворення енергії, електричних, оптичних, акустичних та інших сигналів. Такі матеріали з особливими діелектричними властивостями мають назву активних діелектриків і особливо чутливі до зовнішніх впливів: теплових, електричних, магнітних, механічних, електромагнітних та радіоактивних промінювань.

Особливий інтерес мають кристали активних діелектриків, в яких спостерігаються фазові переходи (ФП). Проблема структурних ФП, у тому числі сегнетоелектричних, в наш час, коли все більше виявляється спільність пом'якшення їх типами, стає однією з центральних у фізиці твердого тіла. Дослідження сегнетоелектричних ФП має важливе значення як для фундаментальної, так і для прикладної науки, оскільки робота такого типу сприяє як побудові послідовної теорії ФП, так і розвитку напрямів, де використання в техніці концентрується головним чином на їх незвичайних властивостях біля сегнетоелектричного ФП.

Властивості кристалів, які виявляються у різних фізичних експериментах, віддзеркалюють внутрішню будову, тобто реакції кристалічної ґратки на зовнішній вплив. Для пояснення та прогнозування фізичних властивостей кристалів ефективним може бути кристалохімічний підхід, коли беремо за основу певний структурний елемент (наприклад, германій тетраедричному і октаедричному оточенні атомів кистів), і здійснюємо дослідження властивостей кристалів в зіставленні з мотивом кристалічної ґратки, тобто положенням, яке займають германієві тетраедри і октаедри у ґратці конкретного кристала. Такий підхід, на наш погляд, є перспективним і немає сумніву актуальність проведення і сліджень у цьому напрямку.

У даний час існує кристалохімічна класифікація германетів, в якій вони поділяються в залежності від взаємного розміщення германієвих тетраедрів у ґратці і способу їх об'єднання, на германети з ізолюваними тетраедрами, острівними, ланцюговими, стручковими, шаруватими та каркасними структурами. В той же час відсутні відомості про комплексні дослідження електрофізичних властивостей кристалів, які мають різне розташування в ґратці окремих зв'язаних тет-

реддрів. Це ж відноситься й до германогерманатів, каркас структури яких побудований германієвими тетраедрми і октаедрми.

Таким чином, вивчення фізичних аспектів проблеми "структура кристала-властивості" є актуальним як з теоретичної, так і з практичної точки зору, оскільки дозволяє встановлювати зв'язок між кристалами, які належать до різних груп симетрії, з її різної природи, а також може забезпечити необхідну основу цілеспрямованого пошуку нових матеріалів для наукових досліджень і технічного застосування. Рішення цих проблем і присвячена дана робота.

Стан проблеми. До початку цієї роботи (1974 рік) був розрізнявся й експериментальний матеріал присвячений вивченню і властивостям деяких германатів. Цей час співпав з початком виявлення інтересу до кристалів активних діелектриків у зв'язку з навчанням їх фундаментальних властивостей і перспективом їх практичного використання. З часом інтерес до цих кристалів швидко зростав, що й сприяло вибору напрямку досліджень.

Властивості кристалів германа в вивчали різні автори, як правило, за принципом віднесення їх до певного класу речовини: п'єзоелектрики, піроелектрики, сегнетоелектрики і т.п. Системний підхід, зв'язаний з особливостями внутрішньої будови кристалів, до вивчення властивостей цього класу матеріалів не застосовується.

Наші експериментальні дослідження проводились одночасно з іншими аналогічними роботами у ряді наукових лабораторій як у нашій державі, так і за кордоном, і в ряді в напрямків здійснені вперше нашими.

Метою роботи є експериментальне дослідження впливу способу об'єднання германієвих тетраедрів та октаедрів, з яких будується каркас кристалічної ґратки, на фізичні властивості кристалів. Використані фізичні методи, які дозволяють вивчати діелектричні, акустичні, теплові та електромеханічні властивості; спостерігати спектри ЕПР, КРС та АБР. Об'єктами дослідження вибрані монокристали германатів вісмуту, свинцю та літій.

У зв'язку з цим вирішувались такі задачі:

1. Встановлення особливостей кристалізації і розробка лабораторної технології вирощування методом Чохральського досліджуваних монокристалів.

2. Вивчення діелектричних, теплових та акустичних властивостей

слабкого сегнетоелектрика гелтагерманата літія при ФП.

3. Дослідження динаміки ґратки кристалів LiGeO_3 і $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ методами РЧ, КД та МБР-спектроскопії.

4. Встановлення загальних сегнетоелектричних властивостей кристалів у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$.

5. Дослідження взаємодії акустичних коливань з рухомими і локалізованими електронами і точковими дефектами шляхом виділення і вивчення вкладів цих взаємодій у внутрішнє тертя кристалів германатів.

6. Вивчення пружної нелінійності кристалів германатів з метою інтерпретації ангармонічних явищ у них та одержання ретивних даних для розрахунків конкретних пристроїв.

Об'єкти досліджень. Оскільки задачі, поставлені у роботі, мають фундаментальний характер, то об'єктами дослідження вибрані модельні центросиметричні, пієзоелектричні і сегнетоелектричні кристали, котрі охоплюють майже всі структурні класифікаційні групи германатів: кристали з дискретними радикалами - ортогерманати $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ і $\text{Pb}_5\text{Ge}_4(\text{VO}_4)_2$; германат з діортогруппами і ортотетраедрами - $\text{Pb}_4\text{Ge}_3\text{O}_{11}$; германат з ланцюжковою структурою Li_2GeO_3 та германогерманати з карбісною структурою $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і $\text{LiLaGe}_4\text{O}_9$.

Таким чином, вибір об'єктів дослідження дозволяє встановити як загальні закономірності, так і особливості процесів поляризації, пружних і електро механічних властивостей у різних класах кристалів германатів.

Відсутність у наукових публікаціях даних по вирощуванню об'ємних кристалів ряду германатів і дослідження їх фізичних властивостей стала вагомою обставиною щодо вибору об'єктів дослідження. Такі результати вперше були одержані, дискутовані і опубліковані автором даної роботи, вони включені до висновків на записі положень.

Наукова новизна. У дисертаційній роботі вперше систематично досліджено особливості росту кристалів активних діелектриків (групи германатів) для фундаментальних та прикладних цілей. Вирощено об'ємні монокристали $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, ряд монокристалів у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, а також кристали $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ з ізовалентними та неізовалентними домітками.

У роботі проведено комплексні дослідження температурних залежностей внутрішнього тертя, діелектричної проникності, електропровідності та коефіцієнта електро механічного зв'язку в чистих та легованих Sr і Al монокристалах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ та $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ у радіочастотному діапазоні і в широкому інтервалі температур. Отримані нові результати, що стосуються впливу на вказані параметри кристалів відпаду, освітлення, сильного електричного поля разом з високою температурою (електротермостимуляції) та матеріала електродів.

Виміряні пружні сталі третього порядку ПСТП монокристалів складних окислів: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Pb}_5\text{Te}_3\text{O}_{11}$, $\text{Pb}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_2$, Li_2GeO_3 . З використанням отриманих експериментальних результатів розраховано величини ґраткового поглинання звуку для практично корисних мод акустичних коливань у цих матеріалах, а також коефіцієнтів термічного розгортання.

Вперше у широкому температурному інтервалі здійснені комплексні дослідження фізичних властивостей стей кристалів Li_2GeO_3 : пружні та п'єзоелектричні властивості, динаміка ґратки, ізотопічний ефект.

В роботі детально вивчено процеси поляризації слабкого сегнетоелектрика $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ і впливу на них ізовалентного та неізовалентного заміщення іонів Li^+ і Ge^{4+} . Вперше досліджені діелектричні властивості ряду сегнетоелектричних кристалів у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$.

Вперше досліджено температурні залежності теплоємності чистих та домішкових кристалів гелтгерманата літія у широкому інтервалі температур, який включає температуру сегнетоелектричного фазового переходу (T_c). Проаналізовані теплові аномалії поблизу T_c , а також акустичні аномалії, досліджені методом розсіяння світла Манделштама-Брільєна.

Вперше досліджено спектри ЕПР іонів Mn^{2+} у кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. У параелектричній фазі виміряно кутові залежності спектрів ЕПР і визначено параметри спин-ґамільтоніану центрів Mn^{2+} . Вивчено спектри ЕПР у температурному інтервалі, включно з T_c , досліджена поведінка ліній і форми ліній ЕПР у кристалах гелтгерманату літію.

Систематичні експериментальні дослідження пружних та елект-

ромеханічних властивостей германатів та процесів поляризації сегнетоелектричних кристалів у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ дозволили сформулювати наступні положення, що вносяться на захист:

1. Розроблена лабораторна технологія виробування монокристалів германатів і германогерманатів, яка дозволила одержати ряд нових кристалів у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. Показано, що у системі $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9-\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ при плановому підвищенні вмісту Na з боку $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ не виникає безперервний ряд твердих розчинів.

2. У кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ головною роллю в механізмі сегнетоелектричного фазового переходу від паракеркас структури. Ізвешленні та неізвешленні домішки приводять до зміщення T_c в цих кристалах тільки в бік низьких температур. Процес переключення P_s характеризується експоненціальними залежностями максимального струму та повного часу переключення, швидкості бокового руху домішкової стінки від амплітуди поля E та температури.

3. У кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ звичайні для подовжних фазових стрибки швидкості гіперзвуку суттєво модифіковані за рахунок флукуційної складової та впливу дисперсії. Пружні модулі цього матеріалу більш чутливі до флукуційних ефектів, ніж теплоємність.

4. Для довільної орієнтації магнітного поля щодо осі кристалу у спектрах ЕПР $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Mn}^{2+}$ нижче T_c зафіксовано розщеплення резонансних ліній, величина якого відзначає температурну поведінку параметра порядку переходу. Біля T_c встановлено сповільнення флукуцій локального параметра порядку.

5. В динаміці ґратки кристалів Li_2GeO_3 спостерігається ізотопічний ефект при заміщенні $^6\text{Li} \longleftrightarrow ^7\text{Li}$. Спостерігається резонансна взаємодія поляризатора з домішковим ізотопічним коливанням. Встановлена сильна анізотропія силового поля у кристалах Li_2GeO_3 .

6. Внутрішня тертя у кристалах $\text{Bi}_{12}\text{Ge}(\text{Si})_{20}$ змінюється при освітленні, електротермостимуляції та віддалу у вакуумі. Одна частина виникаючих акустичних втрат має акустоелектронну природу і описується теорією Катсона-Лайта, друга пов'язана з виниканням електронних дефектів та зміною їх зарядового стану.

7. Ангармонічні явища у кристалах германатів достатньо добре описуються у рамках квантогармонічної моделі дрифтального континууму.

Результати дослідження. Встановлені в роботі закономірності щодо

пошуку та вирощування нових кристалів ряду германатів можуть бути зширені на одержання інших кристалів активних діелектриків і використані для пошуку нових матеріалів з очікуваними властивостями і нових їх практичних застосувань. У процесі виконання роботи вирощені нові кристали у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, окремі результати досліджень були використані при конструюванні пристроїв на базі нелінійних пружних властивостей кристалів і використанні аномальних властивостей сегнетоелектричних матеріалів.

Одержані в роботі значення пружних сталей третього порядку можуть бути використані при розрахунках і конструктивні конкретних пристроїв на базі дослідження матеріалів.

На базі одержаних результатів в роботі зроблено ряд рекомендацій конструкторам пристроїв функціонально електроніка відносно особливостей зв'язанг звука у кристалах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ у конкретних зовнішніх умовах (вакуум, електричне поле, підвищена температура, освітлені).

Розроблена апаратура для комплексного дослідження пружних та електромеханічних властивостей кристалів і відпрацьована методика виготовлення високодобротних резонаторів можуть бути застосовані у дослідній практиці в організаціях, які займаються одержанням і дослідженням фізичних властивостей кристалів, для контролю якості матеріалів, пошуку кристалів з низькими акустичними втратами та дослідженням їх реальної дефектної структури.

Особистий внесок автора. По темі дисертації надруковано більш 100 робіт. Усі результати, подані у дисертації, отримані автором особисто або разом з групою співробітників кафедри електрофізики Дніпропетровського державного університету, керіваної професором Кудзіним А.Ю., творчий контакт з котрим сприяв появі даної роботи.

Апробація роботи. Головні результати дисертації доповідались і обговорювались на наступних конференціях, семінарах та нарадах: VII, VIII, XII і XIII Всесоюзних конференціях по сегнетоелектрикам (Воронеж, 1971; Ужгород, 1974; Ростов-на-Дону, 1989, Тверь, 1992); X, XII-XV Всесоюзних конференціях з квантової акустики та акустоелектроніки. (Ташкент, 1978; Саратов, 1983; Черновці, 1986; Київ, 1989; Ленінград, 1991); II, IV Всесоюзних конференціях з актуальних проблем отримання і застосування сегне-

то- і п'єзoeлектричних матеріалів (Москва, 1987, 1991); II і III Всесоюзні семінари по сегнетоелектриках-напівпровідниках (Ростов-на-Дону, 1972, 1976); V Всесоюзній нараді з методики і техніки ультразвукової спектроскопії (Каунас, 1980); VII Всесоюзній конференції з механізмів релаксаційних явищ у твердих тілах (Воронж, 1980); Всесоюзній конференції по матеріалам для оптоелектроніки (Ужгород, 1980); VI Всесоюзній конференції по фізиці діелектриків (Томськ, 1988); IV Всесоюзному семінарі по фізиці сегнетоеластиків (Дніпропетровськ, 1988); IV Всесоюзній конференції по спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (Ужгород, 1989); I Республіканській конференції по параметричній оптиці та її застосуванню (Львів, 1990); Всесоюзній конференції по реальній структурі і властивостям ацентричних кристалів (Олександрія, 1990); Міжнародних конференціях: V, VII Європейських конференціях по сегнетоелектриці (Малага, 1983; Діжон, 1991); VII Міжнародній конференції по сегнетоелектриках (Сварбрікен, 1989); II С Д-США семінари по сегнетоелектриках (С.Петербург, 1992).

Структура і об'єм. Дисертація складається із вступу, 6 глав, висновків та списку цитованої літератури із 336 назв. Робота викладена на III сторінках машинописного тексту, з котрих безпосередньо текст викладення на 298 сторінках, малюнків 110, таблиць 22.

ГОЛОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, розкрито стан проблеми, сформульовані мета і головні вирішувані питання, вказана новизна одержаних результатів і перелічені винесені на захист головні наукові положення.

В першій главі використано кристалохімічний підхід, який дозволяє кваліфіковано описати властивості монокристалів ряду германатів вісмуту, свинцю та літію, які є об'єктами дослідження даної дисертації.

На прикладі великої кількості силікатів і германатів з різними структурами показано, що їх будова визначається, головним чином, хімічним складом і в меншій мірі температурою та тиском.

Проведена систематизація вивчених кристалів на кристалохімічних принципах, яка відбиває структурні взаємозв'язки між германатами. Характерна особливість германатів (в порівнянні з силкатами, в яких при нормальних умовах координаційне число кремнію може дорівнюватися тільки чотирьом) полягає у тому, що координаційне число германію може дорівнюватися 4 і 6. Наприклад, координаційне число германію дорівнюється чотирьом у: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Pb}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, Li_2GeO_3 і чотирьом та шістьма у германогерманатах: $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$.

Розглянені в роботі германати відносяться до двох структурних типів: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ і $\text{Pb}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_2$ містять ізольовані германієві тетраедри $[\text{GeO}_4]$; $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ містить ізольовані тетраедри $[\text{GeO}_4]$ та дістрогрупи $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$; Li_2GeO_3 має ланцюгову структуру, причому германатні ланцюжки з періодом у два тетраедри розміщуються вздовж осі $[\text{COI}]$; германогерманати $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ мають каркасну структуру, утворену германієвими тетраедрами $[\text{GeO}_4]$ та октаედрами $[\text{GeO}_6]$, об'єднаними всіма вершинами.

Друга глава присвячена опису методик вирощування кристалів способом Чохральського та дослідженню їх електрофізичних властивостей.

Розглянувши фазову діаграму подвійної системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, у якій на цей час виявлено сім сполук. Описані методики вирощування кристалів з цієї системи: $\text{Li}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$, $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ та одержаних вперше об'ємних кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, а також кристалів $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. Показано що в системі $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ не утвориться вперевірний ряд твердих розчинів. Замість для сполук з $0,02 < x < 0,2$ можливо отримати монокристали, а проведений диференціальний термічний аналіз вихідної шихти і вивчених полікристалічних зразків вказує на існування двох зводних систем.

На прикладі кристалів $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, вирощених методом Чохральського, розглянуто явище промаркованої неоднорідності, котре спостерігається під мікроскопомна поздовжніх (до осі вирощування) зрізах. Устацьовлена кореляція між флукутаціями температурна фронті кристалізації та швидкості смуги росту. При витягуванні без обертання флукутації температури набгато слабші і промарки на отриманий при таких умовах часні кристала не спостерігаються.

Описані методи вимірювання діелектричної проникливості в кристалах у діапазоні частот 200Гц-1МГц та температур 100-350К, а також п'єзоелектричних характеристик методом резонансно-антирезонансу у цьому ж діапазоні температур. Розроблена конструкція та виготовлена експериментальна установка, що дозволяє реєструвати вільні загасаючі коливання п'єзоелектричних резонаторів в області температур 125-800К у вакуумі та на повітрі при освітленні і в темряві на частотах 80КГц-1МГц. Чутливість при вимірюванні внутрішнього гуртя перевищує $2 \cdot 10^{-6}$, а відносна точність вимірювань - біля 0,1%. Змонтована експериментальна установка для ультразвукових вимірювань ехо-імпульсним методом, принцип дії якої базується на накладанні двох ехо-сигналів на екрані осцилографа. При поперіодному накладанні ехо-сигналів забезпечується вимірювання зміни швидкості ультразвуку приблизно 10^{-6} при абсолютній точності біля 0,5%.

В третій главі викладені результати досліджень лінійних та нелінійних пружних властивостей германатів з дискретними та острівними радикалами: $V_{12}GeO_{20}$, $Pb_5GeO_4(VO_4)_2$ та $Pb_5Ge_3O_{11}$. Докладно досліджено вплив домішок Al, Cr і Ag на внутрішнє гуртя (ВГ) кристалів $V_{12}GeO_{20}$.

Огляд літературних даних показує, що легування кристалів $V_{12}Ge(Si)O_{20}$ домішками Al, Ca, B, Ga, Mn і Cr має значний вплив на оптичні властивості, електропровідність та загасання ультразвукових (УЗ) хвиль у цих кристалах. Зокрема, невеликий вміст Al_2O_3 (0,075-0,1вес.%) у $V_{12}GeO_2$ приводить до різкого зменшення коефіцієнта поглинання в області 410-600нм. Введення у $V_{12}SiO_{20}$ Al значно збільшує темнову провідність, а легування Cr значно (на три порядки) зменшує fotocутливість. Відіал кристалів $V_{12}SiO_{20}$:Cr у кисні майже не впливає на вигляд спектрів пропускання, а відіал у вакуумі підвищує інтенсивність полос поглинання в області I-2eВ, а полоса при I мкм розщеплюється на дві (1080 и 1180 нм), крім того підвищується fotocутливість в області 124-620 нм. Виходячи із аналізу кристалічної структури $V_{12}Ge(Si)O_{20}$ вважається, що Cr може розміщатися як у тетраедричних позиціях, так і у міжвузельних позиціях орторомбичної симетрії. Існує великий вільний простір від центру елементарної комірки через центр граней до центру сусідньої комірки, який являє собою циліндр

діаметром біля $2,24\text{Å}$ і висотою біля $4,06\text{Å}$.

Дослідження загасання УЗ-хвиль у чистих та легованих кристалах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ показує, що величина піку загасання залежить від моди коливань і спостерігається тільки для мод, зв'язаних з модулем пружності c_{44} . Із виключення впливу відшпалу на пік загасання УЗ-хвиль слідує, що в номінально чистих $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ні відшпал у вакуумі, ні в кисні не впливає на величину загасання. Але в кристалах з домішками Sr відшпал у вакуумі зменшує пік до 0,57 своєї величини, а після відшпалу в кисні величина піків повертається до вихідного значення. Для пояснення експериментальних даних запропоновано дві моделі точкових дефектів: 1) дефект може бути вакансійним комплексом в германієвій (або кремнієвій) підретіці: наприклад, вакансія Si і сусідній атом кисню, 2) дефект у вигляді Bi , що займає положення Ge або Si з дією на сусідньому атомі кисню ($\text{Bi}_{\text{Ge}}^{3+} + \text{O}^+$).

Здійснений нами аналіз вкладів різних механізмів акустичних втрат у внутрішню тертя кристалів $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ показує, що один із піків на залежності $\text{BT} \propto T^{-1}$ у дослідженому температурно-частотному інтервалі має акустоелектронну природу, а інші можуть бути обумовлені релаксацією дефектів у полі електричних напружень. У номінально чистих кристалах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ і $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ встановлено зв'язок одного із піків BT зі станом провідності. На базі співвідношення дослідних та розрахованих по теорії Хатсона-Уайта даних зроблено висновок про те, що природа зв'язку BT з електропровідністю обумовлена акустоелектронною взаємодією.

На цих же кристалах, при освітленні в інтервалі температур 300–500К з'являються додаткові акустичні втрати, котрі зменшуються з ростом температури за експоненціальним законом. Зроблено припущення про існування при температурі нижче кімнатної двох фоточутливих максимумів BT релаксацийного походження. На кристалах, відшпалених у вакуумі, для освітлення виявлено пік BT релаксацийного походження при температурі 300К. Визначені його енергія активації та частотний фактор для двох мод коливань. Симетрія положення релаксуючих дефектів визначена як не орторомбічна.

Дослідження кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Sr}$ показало, що при температурі 530К існує релаксацийний пік BT . Легування Sr не проводить

до помітних змін у поведінці діелектричної проникності $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Після зідпалу у вакуумі в цих кристалах з'являється додатковий пік акустичних втрат при температурі 620К і з'являється також максимум ϵ при температурі 580К. На зразках $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$ виявлено релаксаційний пік BT при 585К. Легування Al приводить до різкого росту ϵ починаючи з 500К і максимуму діелектричних втрат при 540К. Відпал зразків у вакуумі усуває ці аномалії.

Визначено, що на BT в силітатах вагомий вплив має дифузія атомів зрібла при високих температурах з матеріалу електродів у кристал. На таких зразках при температурі 630К виявлено релаксаційний пік BT на моді коливань $L_{\langle 110 \rangle}$, котрий не спостерігається для моди $T_{\langle 100 \rangle \langle 010 \rangle}$. Симетрія поєднання релаксаційних дефектів визначена як орторомбічна.

Для інтерпретації ангармонічних явищ у досліджуваних кристалах і визначення вихідних даних для розрахунків конкретних пристроїв необхідно врахувати пружну нелінійність кристалів. Описано головні відомості про пружні сталі третього порядку (ПСТП), які є мірою пружної нелінійності. Приведено термодинамічне визначення ПСТП, охарактеризовані головні методи дослідження нелінійних пружних властивостей та можливі джерела експериментальних похибок. Вперше виміряні ПСТП монокристалів $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Pb}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$.

Здійнято загальні ангармонічні явища у кристалах з різною симетрією. Показано, що всі вони досить добре описуються у рамках квазігармонічної моделі пружного континуума, розраховані теоретичні значення коефіцієнтів термичного розширення. Використавучи одержані значення ПСТП монокристалів проведено теоретичний розрахунок поглинання звуку, який показав, що значення коефіцієнтів поглинання звуку в кристалах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Pb}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_2$ та $\text{Pb}_5\text{SiO}_4(\text{VO}_4)_2$ менші ніж ті, що спостерігаються експериментально. Це пов'язано з дефектністю кристалів.

Четверта глава присвячена дослідженню особливостей пружних та електро механічних властивостей лантанового германату Li_2GeO_3 .

Попередні дослідження п'єзоелектричних і діелектричних властивостей Li_2GeO_3 показали, що цей матеріал може бути перспективним для використання в ролі п'єзоелектрозрахунку. Разом з тим маємо суттєві розходження у фізичних параметрах цих криста-

лів, визначених різними авторами. Це вказує на те, що електромеханічні властивості кристалів Li_2GeO_3 вивчені недостатньо. Експерименти по триваленню вказують, що вісь "с" у кристалах Li_2GeO_3 є полярною. Виявлено існування внутрішньої структури полярних двійників, однак не становлено, чи вони є ростовими двійниками, чи мають сегнетоелектричну природу.

Проведені нами вимірювання власних резонансних частот коливань різним чином орієнтованих зразків дозволяють розрахувати усі константи, які описують електромеханічні властивості Li_2GeO_3 при кімнатній температурі.

Виміряні температурні залежності вказаних вище величин в інтервалі 62–600К. У кристалах Li_2GeO_3 виявлено необоротне "старіння" властивостей при високих температурах. В результаті витримки при 600К у безкисневій атмосфері кристали темніли та підвищувалась їх провідність у всьому використаному інтервалі температур, що приводило до змін у температурних залежностях ϵ_{ij} , ν_{ij} , K_{mi} . Тому температурний діапазон практичного використання кристалів Li_2GeO_3 (наперед у безкисневому середовищі) обмежено зверху температурою 600К.

Ехо-імпульсним методом виміряні всі пружні модулі та розраховані кутові залежності фазової швидкості, безпосередньо поляризації УЗ хвиль та коефіцієнта електромеханічного зв'язку для голічних координатних площин. Показано, що площина (010) має одну акустичну вісь, спрямовану з урахуванням п'єзо ефекту під кутом $\phi=43^\circ$ до осі z. У площинах (100) и (001) акустичних осей немає. Напрямок, відповідний $\phi=68^\circ$ у площині (001), є поперечною нормаллю. З симетрії кристал, напрямок осі x_2 у того порядку також є поперечною нормаллю. Досліджені температурні та частотні залежності пружних модулів та коефіцієнту поглинання ультразвукових хвиль (α) Li_2GeO_3 в інтервалі температур 4,2–300К та частот 30–1000МГц. Стримані експериментальні дані зіставлені з розрахованими значеннями α для ван-дер-Вальсовського механізму загасання звукових хвиль. Частотна залежність загасання поперечної ультразвукової хвилі близька до квадратичної. Дослідження впливу гідростатичного тиску на пружні властивості Li_2GeO_3 показало, що пружна нелінійність цих кристалів мала і це може бути ще однією позитивною якістю метатеїманату літія як матеріалу для

практичного використання в акустичних пристроях.

Проведено дослідження спектрів інфрачервоного відбиття та комбінаційного розсіяння світла як у крайніх, так і в проміжних складах ${}^7\text{Li}_2\text{GeO}_3$ і ${}^6\text{Li}_2\text{GeO}_3$. Визначені осциляторні параметри діелектричної функції ω_{TO} , ω_{LO} , γ_{TO} , γ_{LO} цих кристалів з використанням узагальненого співвідношення Куроcави. Зареєстровані нові зони відбиття у спектральній області $435\text{--}550\text{см}^{-1}$ у геометріях, загальнопридатних для спостереження фононів B_1 і B_2 симетрії, у кристалах з різним ізотопічним складом. В спектрах відбиття, відповідних фононам A_1 симетрії, доповнює зона у вказаному спектральному інтервалі не спостерігалась. Методом спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття (ПВВ) отримані криві поляритонної дисперсії для всіх спостережених зон. Проведено розрахунок дисперсії поляритонів з залученням модельного виразу для діелектричної функції. Отримано добре співпадіння між виміряною та розрахованою дисперсією поляритонів. Для залежності частот фононів від ізотопічного складу у спектральному інтервалі $435\text{--}550\text{см}^{-1}$ встановлена одномодова поведінка для фононів A_1 симетрії та двомодова - для фононів B_1 і B_2 симетрії. Відповідно даним поляритонних вимірювань двомодова поведінка фононів B_1 і B_2 є наслідком виникнення ізотопічних (резонансних) коливальних мод. Освітлені інтенсивностями між зонами відбиття, відповідними ізотопічним коливальним модам B_1 і B_2 симетрії у спектрах ПВВ свідчать про резонансну взаємодію поляритона з домішковим ізотопічним коливанням. При цьому виникає перехід коливальної енергії від поляритона до домішкового коливання, як це має місце при поляритонному Фермі-резонансі. Різні поведінки фононів A_1 , B_1 і B_2 симетрії в залежності від ізотопічного складу у спектральній області $435\text{--}550\text{см}^{-1}$ вказує на значну анізотропію силового поля в цих кристалах.

П'ята глава присвячена дослідженню сегнетоелектричних властивостей кристалів германогерманатів у подвійній системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ та потрійній системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$.

Розглянуто термодинамічний підхід до опису макроскопічних властивостей сегнетоелектриків з ПЗС без мультипліциативної елементарної комірки, в котрому відносно точковий виявляється аномально малість ефективного заряду місцевої моди в порівнянні з

II нормальними значеннями для власних сегнетоелектриків, що призводить до сукупності "нестандартних" властивостей сегнетоелектриків: слабкої діелектричної аномалії, незвичної температурної залежності P_s та критичної частини діелектричної сприйнятливості, а також деяких інших властивостей. Проведено огляд літературних даних по дослідженню структури, діелектричних та пружних властивостей кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Структура кристалів у парафазі належить до просторової групи $R\bar{3}m$, а в сегнетофазі - $R\bar{3}c2_1$. На базі діелектричних вимірювань, змін пружних модулів при ПІ та надзвичайно малих змін параметрів решітки при ФП, котрий має до того ж малу ентальпію переходу ($\sim 0,1 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$), вважається, що у кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ має місце фазовий перехід II роду. Поведінка пружних модулів кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ при ФП виявляє велику аналогію з поведінкою пружних модулів при α - β ФП у кварці. Останній характеризується незначним поворотом тетраедра $[\text{SiO}_4]$, спонуканим до випрямлення Si-O-Si зв'язків між сусідніми тетраедрами $[\text{Si-O}_4]$, без будь-якої подальшої суттєвої зміни структури α -кварцу. Передбачається, що аналогічне явище має місце у $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, в якому $[\text{GeO}_4]$ тетраедри та $[\text{GeO}_6]$ октаедри зв'язані Ge-O-Ge зв'язками.

Виміряні діелектричні характеристики кристалів ${}^7\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (92,6% ${}^7\text{Li}$ і 7,4% ${}^6\text{Li}$) і ${}^6\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (90,9% ${}^6\text{Li}$ і 9,1% ${}^7\text{Li}$) у районі температур сегнетоелектричного ФП. Показано, що в межах похибки експерименту ($\pm 0,1\text{K}$) не спостерігається ізотопічного впливу на температуру СЕ ФП і величину аномалії ϵ . Можливо у кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ граткові коливання іонів Li^+ не дають суттєвого вкладу в низькочастотну область спектру і, зокрема, у м'яку моду, що й проявляється у відсутності помітного впливу ізотопічного заміщення ${}^7\text{Li}^+ \rightarrow {}^6\text{Li}^+$ на ФП.

Прикладення вдовж сегнетоелектричної осі кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ зовнішнього постійного електричного поля призводить до зменшення ϵ в максимумі та зміщення останнього в сторону високих температур. Це зміщення описується у рамках термодинамічної теорії ФП II-го роду. Одержана з цих вимірювань величина коефіцієнта β для кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ на декілька порядків більше аналогічних коефіцієнтів для інших сегнетоелектричних кристалів, що може бути пов'язано з належністю $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ до класу слабких сегнетоелектри-

ків.

Докладно досліджено п'єзоелектричні властивості $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Визначено температурні залежності ряду незалежних компонент пружних податливостей і п'єзомодулів та деяких їх комбінацій в області температур поблизу СЕ ФП зі сторони сегнетофази. Усі п'єзомодулі при наближенні до T_C зростають і при температурі \sim на ІК вище T_C зануляються. П'єзомодулі d_{32} , d_{33} та ефективний п'єзомодуль $1/2\sqrt{2}(d_{32}+d_{33}-d_{24})$ по характеру зміни з температурою корелюють з аналогічною залежністю ϵ_{33} . У той же час п'єзомодуль d_{31} та комбінація, у котру він входить $1/2\sqrt{2}(d_{31}+d_{33}-d_{15})$ поблизу T_C має менш виражену аномалію.

досліджено внутрішнє тертя в кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ по методіці загасання власних механічних коливань п'єзорезонатора. Для усіх зразків, за виключенням збуджування з використанням d_{33} , у віддаленні від T_C внутрішнє тертя практично не залежить від температури і спостерігається висока (як для сегнетоелектричних кристалів) механічна добротність $\approx 1 \cdot 10^{-4}$. Поблизу ФП в усіх зразках спостерігається зростання Q^{-1} , однак характер аномальної поведінки різкий. Для подовжних коливань вздовж [100] спостерігається слабе збільшення Q^{-1} на $\approx 20\%$ при наближенні до T_C . Вище температури ФП зразки не збуджувались, і спадячої гілки $Q^{-1}(T)$ не спостерігалось. Для подовжних коливань вздовж [010] виявлено різке зростання Q^{-1} при наближенні до T_C (у піку Q^{-1} у 40-50 разів перевищує середній рівень загасання у віддаленні від T_C). Ці зразки збуджувались також у температурному інтервалі на $\approx 0,5T_C$ лише піка Q^{-1} , при цьому Q^{-1} падає до значення, рівного середньому рівню загасання у сегнетофазі. Для подовжних коливань вздовж сегнетоелектричної осі спостерігається в середньому більш високий рівень загасання (в 5-10 разів вище, ніж на інших модах коливань). Температурна залежність Q^{-1} являє собою послідовність декількох невеличких піків (приблизно у два рази перевищуючих середній рівень загасання), останній з яких спостерігається при температурі СЕ ФП. Важливо, що загасання пружних хвиль у кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ визначається механізмом Ландау-Халатіна, а не використовуючи дані по внутрішньому гарту, зроблена оцінка часу релаксації τ , котрий при 280К дорівнює $\approx 2 \cdot 10^{-9}$ с, що на декілька порядків більше ніж у інших сегнетоелектах, наприклад КДР.

Значна анізотропія внутрішнього тертя в кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ корелує з анізотропією теплового розширення, з малими подовжними ультразвуковими валь при фазовому переході, а також з результатами структурних досліджень механізм СЕ ФП.

Досліджено вплив ізовалентних та неізовалентних домішок на електрофізичні властивості кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Показано, що заміщення іонів Li^+ іонами Na^+ [$(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, $x_{\text{max}}=0,25$] відносно слабо впливає на температуру СЕ ФП. Спостерігається практично лінійне зрешення T_C у бік низьких температур, причому при $x=0,25$ T_C зрушується тільки на 6К ($dT_C/dx=0,24$ К/%). При цьому температурний інтервал аномальної зміни є з ростом концентрації Na майже не змінюється, а величина ϵ_{max} при 0К 10,1 більша, ніж у номінально чистих кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, і лежить в межах 100-170. При подальшому зростанні вмісту Na ($0,1 < x < 0,2$) ϵ_{max} знижується до ~30 для граничного складу.

Величина ϵ_{max} для конкретного зразка $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ залежить від його передісторії. При охолодженні зразка, котрий не знаходився у самостої, величина ϵ_{max} на 20-50% вище, ніж при повторних вимірюваннях. Чагрів до 550К та коротка (~2 години) витримка при цій температурі не приводить зразок до вихідного стану. Витримка зразка при кімнатній температурі протягом декількох діб суттєво підвищує ϵ_{max} , однак у стан, котрий зразок мав зразу ж після випробування, він не переходить. Можливо, в кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ при переході з парафазу до сегнетофазу має місце зміна дефектної структури, котра зникає протягом тривалого часу. Природа такої поведінки поки що незрозуміла і потрібні додаткові дослідження. Слабкий вплив на температуру СЕ ФП заміщення іонів Li^+ на Na^+ вказує, що коливання ґратки, в котрих приймають участь іони Li^+ , лише посередньо зв'язані з м'якою модою, яка чутлива до виникнення ФП.

Досліджено заміщення другого базового елемента (Ge) у ґратці $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ізовалентною домішкою Si. Вивчалися кристали системи $\text{Li}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_7\text{O}_{15}$, в котрих "x" змінювалось від нуля до 0,01 з кроком 0,002. Показано, що з ростом концентрації Si температура ФП кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ понижується з коефіцієнтом $dT_C/dx=10$ К/%, при цьому спостерігається розмиття переходу. Сут-

тева зміна температури ФП з введенням Si можливо пов'язано з зміною динаміки решітки $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Відомо, що низькочастотна динаміка решітки цих кристалів обумовлена трансляційними коливаннями германієвих тетраедрів і октаедрів. Заміщення іонів Ge^{4+} іонами Si^{4+} призводить до перенормування частоти відповідних коливань, котрі дають вклад до шкв. моди і зрештою до зміщення T_c .

Виявлено особливий вплив на температуру СЕ ФП кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ізовалентної домішки Ti^{4+} . При введенні цієї домішки до 0,9 ваг. % температура ФП, визначена по ϵ_{max} , лінійно понижується з ко.фіцієнтом 10К/%. Величина ϵ_{max} зменшується в декілька разів, а температурний інтервал аномалії зростає в 3 рази. При подальшому збільшенні концентрації Ti температура переходу починає лінійно зростати зі швидкістю 15 К/%. ϵ_{max} продовжує зменшуватися, а температурний інтервал аномалії ϵ для домішки I IX Ti зростає у 7 разів.

Аналіз впливу ізовалентного заміщення іонів Li та Ge у кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ іонами Na, Si і Ti показує, що іони Ge відіграють більш важливу роль у механізмі СЕ ФП, ніж іони Li. Відмінність у поведінці кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ з домішками Ti і Si, можливо, пов'язана з неспівпадінням іонних радіусів Ge, Si і Ti: радіус іонів Si приблизно на 20% менший радіуса іонів Ge, а радіус іонів Ti приблизно на 20% більший. Подібна ситуація спостерігається у кристалах BaTiO_3 з домішкою ВІ, де з ростом концентрації вісмута структура кристала залишається тетрагональною, але спостерігається немонотонна зміна параметрів комірки.

Вплив неізовалентного заміщення на властивості $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ вивчався на прикладі домішки Cr. Починаючи з малих концентрацій, спостерігається значне зменшення ϵ_{max} і при максимальній концентрації (0,2 ваг. % Cr) температурна область аномалії зростає у 5 разів. З ростом концентрації домішки Cr температура ФП лінійно понижується з аномально великим коефіцієнтом $dT_c/dn=70$ К/%. Іони Cr^{3+} у решітці $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ можуть замінювати або іони Li^+ , або Ge^{4+} . З порівняння іонних радіусів, перший варіант більш можливий, однак умова електронейтральності приводить до необхідності скомпенсувати заряд 2^+ , що здається неможливим, імовірно іони Cr^{3+} замінюють іони Ge^{4+} з утворенням вакансій іо.кисню.

З структурних даних виходить, що спонтанна поляризація $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ м'ють, виникає завдяки зміщенню атомів кисню, котрі входять до складу германієвих тетраєдрів. Однак введення у $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ Sr практично не змінює вигляд $P_B(T)$, але спостерігається значне зчеплення аномалії є поблизу T_C . Останнє може бути пов'язане з сильними локальними електричними полями, створеними неізовзлентною домішкою, котрі при наближенні до Π збільшують радіус дії і реалізуються умою, як і при прикладенні сильного зовнішнього постійного електричного поля.

Досліджені процеси переполяризації $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в sinusoidalних та імпульсних полях. Показано, що загальний вигляд залежностей, які характеризують процес переключення P_B в слабкому сегнетоелектриковій гептагерманаті літія: $i_{\text{max}}(V)$, порядок величини потя активації, результати обробки форми кривої струму переполяризації по методиці Гонзалеса-Ібеаса, підтверджують, що процес переключення P_B у $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ йде таким же шляхом, як і в інших сегнетоелектриках (наприклад, BaTiO_3), тобто шляхом зародження антипаралельних доменів і бокового руху доменних стінок.

Вперше на прикладі кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ спостерігалась доменна структура в слабких сегнетоелектриках. Для вивчення, візуалізації та вивчення динаміки доменної структури у кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ використовувался метод нематичних рідких кристалів, який дозволяє спостерігати стінки сегнетоелектричних доменів, котрі рухались у процесі переполяризації. Показано, що охолодженням нижче T_C при усіх експериментально можливих швидкостях охолодження не вдавалось розбити досліджувані зразки на домени. Можливо, це зв'язано з малю величиною виникаючої P_B , яка не створює достатнього деполаризуючого поля для розбиття на домени. При наложенні зовнішнього постійного електричного поля зразок переполяризується у новий стійкий стан. Форма окремого домена на полярній поверхні кристала – коло, або еліпс з малю анізотропією форми. Рухливість доменної стінки в електричному полі надзвичайно висока і рухається вона без спостережуваних зупинок на дефектах. Поблизу температури T_C Π рухливість стінки така велика, що навіть на частотах $\sim 20\text{КГц}$ ширина стінки має величину порядку кількох міліметрів. В області $T_C - T_K$ спостерігається експоненціальна

залежність швидкості руху стінки в'д амплітуди електричного поля. Швидкість руху доменної стінки при $E = const$ експоненціально залежить від температури у цьому інтервалі температур.

Досліджена динаміка переміщення доменної структури кристалів $Li_2Ge_7O_{15}$ як чистих, так і з домішками Na та Sr в залежності від амплітуди (до $15 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$), частоти (до 20 КГц) та часу прикладання зовнішнього електричного поля в області температур $T_C - T = 10 \text{ K}$. Виявлено збільшення рухливості доменних стінок у кристалах $Li_2Ge_7O_{15}$ з домішкою Na у порівнянні з чистими кристалами в області $T_C - T = 3 \text{ K}$. В той же час у цій області температур домішка Sr знижує рухливість доменних стінок і змінює кінетику процесу переполяризації. Виявлена зміна форми динамічних доменних стінок в процесі формування у змінних електричних полях. Зі збільшенням частоти електричного поля форма стінок стає зигзагоподібною з кроком, який залежить від частоти поля, часу його дії та температури.

Досліджені діелектричні властивості кристалів $LiNaGe_4O_9$. Виявлено, що на відміну від раніше повідомлених даних, у кристалах $LiNaGe_4O_9$ це підтверджено існування низькочастотної (біля 1 КГц) діелектричної дисперсії. Стала Кюри-Вейсса у парафазі $LiNaGe_4O_9$ дорівнює ~230K закон "двійки" не виконується. Використовуючи експериментальну залежність $P_3(T)$, розрахована величина коефіцієнта при P^4 у відомому розкладі термодинамічного потенціалу, яка дорівнює $-9,6 \cdot 10^{-10}$ од.СГСГ. Встановлено на основі величин сталої Кюри-Вейсса, P_3 та коефіцієнта при P^4 кристали $LiNaGe_4O_9$ можемо віднести до великої групи сегнетовелектриків, до якої належить, наприклад, TGS.

Вперше вирошені об'ємні монокристали $Li_2Ge_4O_9$ і досліджені їх діелектричні властивості, що дозволило виявити в них сегнетовелектричний фазовий перехід при температурі біля 190K, з полярною віссю вздовж напрямку [100]. Величина спонтанної поляризації та коерітивного поля при температурі 160K відповідно дорівнюють: $P_3 = 1,0 \cdot 10^{-6}$ кл·см⁻² і $E_C = 12 \cdot 10^3$ В·см⁻¹. Стала Кюри в парафазі дорівнюється ~800K. Закон "двійки" точно не виконується, але ближчий до теоретичної величини, ніж у кристалах $LiNaGe_4O_9$.

Із вимірювань залежностей $P_3(T)$ у кристалах $Li_2Ge_4O_9$ встановлено з Є ФП II-го роду. Величина коефіцієнта при P^4 дорівнює

-9, $\cdot 10^{-10}$ од. СГСЕ.

Таким чином, встановлено, що кристали $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, котрі є крайнім складом у системі $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x < 1$), мають сегнетоелектричні властивості. При цьому T_C у $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ приблизно на 80К вище, величини P_S і E_C , вимірені при температурі на 10К нижче T_C , у кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ приблизно у два рази більше, ніж відповідні величини для $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. Тому виявлялось необхідним дослідження поведінки сегнетоелектричних властивостей у кристалах системи $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ при повільній зміні "x".

Встановлено, що в системі $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x < 1$) можливо отримати об'ємні монокристали тільки в області значень $0,2 < x < 1$. Дослідження діелектричних властивостей отриманих кристалів показали, що при зменшенні вмісту Na вигляд залежностей $\epsilon(T)$ змінюється. Від характерної для сегнетоелектриків форми при $x=1$ (тобто, $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$) до більш симетричної та пологої при наближенні до $x=0,2$. Величина ϵ_{max} зменшується від 2500 до 800, а T_C зміщується в бік вищих температур при зменшенні x від 1 до 0,2 на 220К. Характер зміщення не є одноманітним. При зменшенні x ст 1 до 0,3, T_C зміщується зі швидкістю 2К/х (якщо вважати $x=1$ за 100%), а в інтервалі $0,2 < x < 0,3$ - зі швидкістю 4,5 К/х.

Неодноманітне зміщення T_C у системі $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ може бути пов'язане з процесами упорядкування іонів Na у Li-Na підрешітці при введенні у $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ Na замість Li. Причому при $0 < x < 0,2$ розплав стає двоїзною системою і отримати монокристалеві бул. є можливість. Така поведінка, можливо, пов'язана з тим, що германати мають тенденцію до утворення р.х. каркасних структур, в котрих місця для катіонів більше, ніж це потребує у стехіометричних сумішах. Тому у системі $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9 - \text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ іони Na можуть займати не позиції іонів літія, які заміщають, а власні нові положення.

У постійній главі подані результати вивчення особливостей сегнетоелектричного ФП кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ шляхом вимірювання теплових та пружних властивостей, а також спектрів комбінаційного розсіяння світла та ЛР.

Проведено огляд літературних даних по дослідженню механізму ФП у кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Це результати досліджень динаміки решітки методами МР і КР-спектроскопії, дослідження діелектричної дисперсії в області СВЧ та далекій ІЧ-області, а

також результати структурних досліджень. Результати МРР-досліджень показують, що: 1) глибокі аномалії у $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ нижче T_C обумовлені діелектричною аномалією через п'єзоелектричний зв'язок, з урахуванням впливу деполяризуючого поля у одновісних сегнетоелектриках; 2) повне сповільнення діелектричної релаксації вказує на дебаєвський тип механізму ФП (рохи нижче T_C ; τ ще нижче T_C), механізм ФП не вказує на характеру дебаєвського типу.

Дослідження спектрив КР показує, що вище T_C у $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ доцільно існування суперструктури. У цьому зв'язку підкреслюється, що спираючись на емпіричне правило про зна. зміщення T_C при гідростатичному тиску, м'яка мода у парафазі $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ може бути інтерпретована як оптичний фонон з границі зони скоріше, ніж фонон з центра зони. Але такий підхід має труднощі пов'язані з неперервністю ФП. Саме усі зображення з границі зони п'єзоелектричної Рбср фази дозволяють утворення інваріанта Ліфшица, так що перехід, який збуджено фононом з границі зони, не може бути неперервним, а це суперечить експериментальні результатам. У цьому плані необхідна перевірка кристалічної структури $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ як у пара- так і у сегнетофазі.

Підкреслюється дуже мале $T_0 - T_0$ розщеплення м'якої моди, котре припускає, що сила осцилятора толярної м'якої моди у п'єзоелектричній фазі буде малою. Це підтверджується дослідженнями у деякій ІЧ області. У цих дослідженнях, по-перше, виявлено існування температурнозалежної резонансної моди, частота якої при наближенні до T_C зверху, аномально зменшується. Сила цієї моди дуже мала. По-друге, ця мода розщеплена на частоти другої високої частотної моди з більшою інтенсивністю. І, по-третє, відбувається не існування іншої низкочастотної моди, котре, певно, повинна бути релаксційною. Відповідно з оцінками характеристична частота цієї моди $\sim 0,03 \text{ см}^{-1}$ і її можливо спостерігати прямими гнмиряннями у СВЧ діапазоні.

Діелектрична дисперсія, зв'язана з сегнетоелектричним ФП у $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, була виміряна поблизу T_C у частотному діапазоні 2ГГц-7ГГц. Виявлена дисперсія дебаєвського типу, котре показує критичне уповільнення діелектричного відгуку з релаксційною частотою біля 1ГГц при T_C .

За результатами структурних досліджень запропоновано

слідуючий механізм СЕ ФП у кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$: 1) парафаза характеризується анізотропним тепловим рухом атомів, в якому головна вісь коливань подовжена поміж двома сегнетоелектричними конфігураціями. 2) каркасна частина решітки має фазовий перехід типу зміщення, через заморожування коливних рухів германієвих тетрадрів. 3) атоми $\text{Li}(2)$ знаходяться у широких каналах, виявляючи помітну анізотропію вдовж напрямку каналу у парафазі, і їх поведінка при ФП може бути описана моделлю "порядок-безпорядок", у той час як атоми $\text{Li}(1)$ виявляють звичайну поведінку. 4) усі атоми у сегнетофазі добре описуються ізотропними тепловими параметрами.

Проведені нами дослідження теплових властивостей кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ показують, що в області ФП з боку сегнетофазі має місце помітний зріст, а при T_C різкий стрибок теплоємності у вузькому температурному інтервалі ($\sim 0,3\text{K}$), що вказує на відсутність характерного для сильно дефектних кристалів розмиття ФП. Крім того, вище T_C в області температур $\sim 3,5\text{K}$, де теплоємність має величину, що перевершує ґраткові значення.

У рамках теорії Ландау розрахована надлишкова теплоємність $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ у сегнетофазі і оцінені коефіцієнти при P^2 , P^4 і P^6 у розкладі термодинамічного потенціалу. Разом з тим поблизу T_C експериментальні точки систематично відхиляються від теоретичної кривої, показуючи більш високі значення теплоємності, ніж це виходить із теорії Ландау. Виявлені відхилення від теорії Ландау можуть бути пов'язані або з флуктуаціями параметра порядку, або з впливом на теплотемність дефектної структури кристала.

Виконані комплексні дослідження пружних та теплових властивостей кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ з метою встановлення застосовності в них співвідношень Яновци-Пішарда. Показано, що у точці ФП має місце стрибок базового значення c_{11}^0 пружних модулів. Співставлення температурних залежностей пружних модулів і теплоємності показує, що при $T < T_C$ має місце схожість температурних залежностей аномальних частин цих величин, а при $T > T_C$ спостерігається суттєве розходження температурних інтервалів, в яких виявлено відхилення від відповідного параметра від базового значення. У парафазі аномальна частина теплоємності спостерігається у більш вузькому температурному інтервалі, ніж для модулів пружності. Треба підкреслити,

що пружні модулі слабого сегнетоелектрика $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ більш чутливі до флуктуаційних ефектів (я самі ці ефекти визначають аномалії параметрів при $T > T_C$), ніж теплоємність. Фактично критичний інтервал, тобто область незастосовності теорії Ландау для теплоємності слабких сегнетоелектриків може бути значно вужчою, ніж для пружних модулів. Проведений термодинамічний аналіз та оцінки показують, що розходження величин β^0 і β^1 може бути причиною цих явищ.

У слабкому сегнетоелектрику $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ біля T_C проаналізовані акустичні аномалії, досліджені методом розсіювання Ландельгтца-Бриллюєна. Встановлено, що у цих кристалах звичайні для поздовжніх фононів стрибки швидкості гіперзвуку виявлялись суттєво модифікованими за рахунок флуктуаційного вкладу та впливу дисперсії.

При порівнянні результатів для фононів з $\vec{q} \perp \vec{P}_1^+$ і $\vec{q} \parallel \vec{P}_2^+$ виявляється специфічна для слабких сегнетоелектриків поведінка швидкості та загасання гіперзвуку. Встановлено, що порівняння акустичних аномалій, котрі мають місце у кристалах BaSO_4 і $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, віддзеркаляють якісні зміни в умовах "слабкості" різного ступеню. У кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ виявлено розщеплення максимуму загасання на релаксаційну та флуктуаційну компоненти за рахунок дисперсії. Таке явище у поведінці гіперзвуку раніше не спостерігалось.

Досліджено спектри ЕПР іонів Mn^{2+} кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ у температурному інтервалі, що включає точку СЕ МП. Для довільної орієнтації магнітного поля відносно осі кристалу нижче T_C зафіксовано розщеплення резонансних ліній, залежність величини якого відбиває температурну поведінку параметра порядку переходу. Показано, що поблизу T_C температурний хід параметра порядку відхиляється від степеняного закону з класичним показником $\beta=1/2$.

У температурному інтервалі, що включає T_C , вивчена поведінка ширини і форми ліній ЕПР у кристалі $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Біля T_C спостерігається різке розширення та зміна форми резонансних ліній, котрі засвідчують про уповільнення флуктуацій локального параметра порядку. На основі даних вивчення орієнтаційних залежностей спектрів ЕПР показано, що зростання ширини ліній при наближенні до T_C зверху визначається секулярними вкладками. Критичне уширення резонансних ліній пов'язується з наявністю центрального піка у коли-

вальном спектрі $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Отримана гранична оцінка для ширини центрального піка Γ_{22} свідчить, що температурна поведінка ширини і форми резонансних ліній обумовлена корегованим рухом іонів Li^+ .

Вивчено спектри КРС кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Отримані температурні залежності спектральної інтенсивності непружного розсіяння світла на м'якій моді, виключаючи область температур, де вказанні коливання не спостерігаються у спектрах КРС. Визначені осциляторні параметри м'якого коливання, наближені ефективної моди з врахуванням залежності загасання від температури за закону $\Gamma = \nu_0 (T_0 - T)^{-\beta}$. Співставляємо ізочастотний метод отримання осциляторних параметрів м'якої моди з традиційним, основаним на аналізі спектрів КРС.

ЗАКЛЮЧЕННЯ ТА ГОЛОВНІ ВИСНОВКИ РОБОТИ

Виходячи з проведених у роботі комплексних досліджень фізичних властивостей монокристалів германатів та германогерманатів ряду класифікаційних груп, маємо можливість сформулювати наступні положення:

1. У науковий обіг введено новий клас кристалів із системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, який вміщує п'єзоелектричні, пірелектричні та сегнетоелектричні кристали. Простежена структурна спільність цього класу матеріалів, яка відзначається у різних засобах об'єднання германієвих тетраедрів та октаедрів.

2. У монокристалах германатів з ускладненням способу об'єднання германієвих тетраедрів їх фізичні властивості стають більш різноманітними. Спостерігається перехід від п'єзоелектрики у кристалах з ізольованими германієвими тетраедрами ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) до появи полярної осі у зв'язаному германаті Li_2GeO_3 .

Найбільш привабливі германогерманати ($\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ та інші), у яких спостерігаються властивості як звичайних, так і слабкополярних сегнетоелектриків. Завдяки рихлій каркасній структурі у кристалах германогерманатів здійснюється надзвичайно ефективна зміна сегнетоелектричних властивостей внаслідок заміни частини іонів Li^+ на іони Na^+ (наприклад, у $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$).

5. Фундаментальні результати роботи мають також прикладне значення. Дослідження електромеханічних властивостей кристалів Li_2GeO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ та $\text{Pb}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_2$ дозволяють зробити ряд рекомендацій щодо використання цих матеріалів у пристроях акустоелектроніки та акустооптики.

ГОЛОВНІ ВИСНОВКИ РОБОТИ

1. Успішне вирощування кристалів у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ можливо лише з шесті нестехіометричного складу. Вперше вирошені об'ємні монокристали $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, ряд монокристалів у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, а також кристали $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ з ізовалентними та неізовалентними домішками.

2. Механізм СЕ ФП у кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ обумовлюється, головним чином, каркасом ґратки, що підтверджується: відсутністю вП в у не ωLi ізотопічного заміщення ${}^6\text{Li} \leftrightarrow {}^7\text{Li}$; ізовалентне заміщення Li на Na слабо впливає на T_C ($dT_C/dn=0,24$ К/%), а заміщення Ge значно зміщує T_C (ізовалентне Si - $dT_C/dn=10$ К/%, неізовалентне Cr - $dT_C/dn=70$ К/%).

3. У слабкому сегнетоелектрику $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ звичайні для позовджних фононів стрибки швидкості гіперзвуку в області T_C суттєво модифіковані за рахунок флуктуаційного внеску та впливу дисперсії. Встановлено розщеплення максимуму згасання на релаксаційну та флуктуаційну компоненти за рахунок дисперсії. Таке явище у поведінці гіперзвуку раніше не спостерігалось. Показано, що пружні модулі кристала $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ більш чутливі до флуктуаційних ефектів, ніж теплоємність. Фактично критичний інтервал для теплоємності слабких сегнетоелектриків може бути значно вужче, ніж для пружних модулів.

4. Дослідження спектрів ЕПР кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Mn}^{2+}$ показує, що біля T_C температурний хід локального параметра порядку відхиляється від степеняного закону з класичним показником $\beta=1/2$. Є явлено критичне розширення та зміна форм резонансних ліній, котр. свідчать про упорядкування флуктуацій локального параметра порядку біля T_C . Критичне розширення резонансних ліній пов'язується з існуванням центрального піку в коливальній частині спектра $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Отримана оцінка щодо вартості г₁ зниці ширини центрального піку, яка дорівнюється ~20 МГц. Припускається, що темпе-

ратурна поведінка ширин та форми резонансних ліній обумовлена кореговним рухом іонів Li^+ .

5. У системі $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}-\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ при повільному збільшенні вмісту Na з боку $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ не утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Деякі з вирошених монокристалів мають T_C , розташовані за межами температур сегнетоелектричних ФП відповідних гранітних складів $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. Така поведінка пов'язана з тим, що Na займає не позитивні літії, а власні нові положення. Показано, що вперше вирошені об'ємні монокристали $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ мають сегнетоелектричні властивості при температурі нижче $T_C=190\text{K}$.

6. Досліджено ізотопний ефект у динаміці ґратки кристалів Li_2GeO_3 при заміщенні ${}^6\text{Li} \longleftrightarrow {}^7\text{Li}$. У кристалах з різним ізотопним складом зареєстровані окремі зони відбиття. Спостережений обмін інтенсивностями між зонами відбиття, відповідними ізотопним коливальним модам B_1 і B_2 симетрії свідчить про резонансну взаємодію поляризована з домішковим ізотопним коливанням.

Різке поведінка фонових A_1 , B_1 і B_2 симетрії в залежності від ізотопного складу вказує на сильну анізотропію силового поля у кристалах Li_2GeO_3 .

7. Угоруш виміряні лінійні та нелінійні пружні сталі монокристалів $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{20}$, $\text{Pb}_5\text{Ge}_4(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ і Li_2GeO_3 . Розраховані сталі Грннайзена, які характеризують ступінь агармонізму кристалічної ґратки цих складів. У рамках моделі Азієзера-Мезона розраховані значення коефіцієнтів поглинання звуку у монокристалах германатів.

8. Об'ємне легування кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ атомами Ag і Al та поверхнево-дифузійне легування атомами Ag приводить до появи релаксационних піків внутрішнього тертя. Відсуття у вакуумі кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ приводить до виникнення додаткового піка втрат, а відсуття у вакуумі кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$ знижує пік внутрішнього тертя, який спостерігається у вихідних кристалах. Запропоновані моделі дефекту в, які з'ясовують ці особливості затухання звуку.

ГОЛОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРА ПО ТЕМІ ДИФРАКЦІЇ

1. Болынянский М. Д., Губеготевский О. А., Рудык А. Д., Флоро-

ва С.А. Электромеханические свойства монокристаллов Li_2GeO_3 // ФТТ. -1976., -т.18. Р.3. -с.863-864.

2. Волнянский М.Д., Гужегожневский О.А. Упругие и диэлектрические свойства монокристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_4(\text{VO}_4)_2$. // ФТТ. -1976., -т.18. В.3. -с.854-855.

3. Панченко Т.В., Волнянский М.Д., Мочя В.И., Дуда В.М. Дефекты и поляризации кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. // ФТТ. -1977., -т.19. В.8. -с.1238-1244.

4. Беляев А.Д., Олих Я.М., Таборов В.Ф., Волнянский М.Д., Гужегожневский О.А. Акустические свойства кристаллов Li_2GeO_3 . // в кн. Материалы X Всесоюз. конф. по квантовой акустике и акустоэлектронике. Ташкент. -1978., -с.234-237.

5. Антощенко А.М., Волнянский М.Д. Устаовка для точного измерения скорости ультразвука методом совмещения импульсов. // Изв. -1979., -№3. -с.149-150.

6. Антощенко А.М., Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Кучуков Е.Г. Упругие постоянные третьего порядка монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ // ФТТ. -1979., -т.21. В.8. -с.2431-2463.

7. Акимов С.В., Волнянский М.Д., Мочя В.Г., Гуднич Г.О. Акустооптические свойства некоторых монокристаллов со структурой апатита. // ЖТФ. -1979., -т.49. №2. -с.2489-2490.

8. Антощенко А.М., Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Акимов С.В. Упругая нелинейность и акустические потери в монокристаллах $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. // ФТТ. -1979., -т.21. В.9. -с.2831-2835.

9. Волнянский М.Д., Кудзин А.Г., Антощенко А.М. Нелинейные упругие свойства и их применение при объяснении ангармонических явлений в кристаллах. // физика активных диэлектриков. Днепропетровск. ДГУ. -1980. -с.107-119.

10. Ogel B., Klanjsk M., Moiseenko V., Volnyanski M., TeSalve N., Pasquier B., Novak A. Vibrational spectra of and polariton dispersion in Li_2GeO_3 . // Ferroelectrics. -1984. -V.55. -p.727-730.

11. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Чертков И.Л. Пик внутреннего трения связанный с состоянием проводимости $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. // ФТТ. -1984., -т.26. В.3. -с.928-929.

12. Ogel B., Klanjsk M., Moiseenko V., Volnyanski M.,

LeCal e N., Pasquier B., Novak A. Isotopic impurity modes and polariton dispersion in Li_2GeO_3 crystals. // Phys. stat. sol.(b). -1985., -V.128. №1., p.53-67.

13. Веляев А.Д., Миселж Е.Г., Олих Я.М., Цезава Б.Е., Волнянский М.Д. Анизотропия упругих и пьезоэлектрических свойств кристаллов метагерманата лития Li_2GeO_3 . // Кристаллография. -1985., -т.30. №6. -с.1131-1136.

14. Токарев Е.Ф., Даныков И.А., Иванников Г.И., Волнянский М.Д. Упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства и тепловое расширение метагерманата лития в интервале температур 62-600 К. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. -1986., -т.22. №3. -с.450-455.

15. Шарайчук В.Н., Моисеенко В.Н., Волнянский М.Д. Колебательный спектр и динамика кристаллической решетки $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // Оптика и спектроскопия. -1987., -т.62. В.4. -с.793-795.

16. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д. Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // ФТТ. -1987., -т.29. В.1. -с.213-215.

17. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Макаренко И.И. Особенности диэлектрических свойств кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. // ФТТ. -1987., -т.29. В.11. -с.3471-3474.

18. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д. Пьезоэлектрические свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // ФТТ. -1987., -т.29. В.10. -с.312-315.

19. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Чертков И.Л. Внутреннее трение в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, связанное с электронным состоянием. // ФТТ. -1987., -т.29. В.1. -с.228-230.

20. Шарайчук В.Н., Волнянский М.Д. Спектры комбинационного рассеяния света в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // Диэлектрические кристаллы сложных окислов. Днепропетровск. ДГУ -1987., -с.52-57.

21. Волнянский М.Д., Чертков И.Л. Установка для измерения затухания ультразвуковых колебаний в кристаллах пьезоэлектриков. // в сб. Диэлектрические кристаллы сложных окислов. Днепропетровск. ДГУ. 1987., -с.111-116.

22. Волнянский М.Д., Чертков И.Л. Неупругая релаксация в чистых и легированных Si и Al монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. // Матер. М.Росс. конф. по физике диэлектриков. Томск. -1988., -с.74-75.

23. Волнянский М.Т., Кудзин А.Д. Диэлектрические свойства кристаллов $\text{Li}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_7\text{O}_{15}$. // ФТТ. -1988., -т.30. В.5. №.1520-1523.

24. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Швец Т.В. Исследование диэлектрических свойств кристаллов $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // ФТТ. -1988., -т.30. В.12. -с.3715-3717.

25. Волнянский М.Д., Линник В.Г., Чертков И.Л. Способ получения кристаллов гексагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}$. Авт. свид. №1424377.

26. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Трубицын М.И. Исследование фазового перехода в слабополярных сегнетоэлектриках. // в сб. научн. труд. "Радиоспектроскопия кристаллов с фазовыми переходами". Киев. -1989., ИФМ.

27. Volnyanskiy M.D., Kudzin A.D., Chertkov I.L. Acoustic losses in the "pure" and Cr-doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals at high temperatures. // Ferroelectrics. -1990., -Vol.103. p.19-23.

28. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Чертков И.Л. Акустические потери в монокристаллах силикосилленита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных алюминием. // Труды Всес. конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров. -1990. -ч.2. -с.329-337.

29. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Швец Т.В. Особенности сегнетоэлектрических свойств кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Mn}$. // ФТТ. -1990., -т.32. №10. -с.3134-3136.

30. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Медведь Д.Е. Исследование внутреннего трения в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // ФТТ. -1990., -т.32. №5. -с.1554-1556.

31. Волнянский М.Т., Кудзин А.Д. Переполяризация кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // ФТТ. -1990., -т.32. №5. -с.1525-1527.

32. Синий И.А., Федосеев А.И., Волчтский М.Д. Слабые сегнетоэлектрики: поведение скорости и затухания гиперзвука при различной степени слабости. // ФТТ. -1990., -т.32. В.2. -с.353-363.

33. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д. Сегнетоэлектрические свойства монокристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. // ФТТ. -1990., -т.32. №10. -с.3160-3163.

34. Моисеев В.Н., Шарайчук В.И., Волнянский М.Д. Изоморфные температурные зависимости рассеяния света на мягкой моде в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // Сб. научн. трудов "Оптические свойства

молекул и кристаллов". Днепропетровск, ДГУ. -1990., -с.4-9.

35. Глинский М.Д., Кудзин А.Д. Сегнетоэлектричество в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. // ФТТ. -1991., -т.33. В.6. -с.1903-1906.

36. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Четков И.Л. Применение метода внутреннего трения к исследованию реальной структуры монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{S}_{20}\text{O}_{20}$. // Тез. докл. XV Всес. к ф. по акустоэлектронике и физич. акустике твердого тела. Ленинград. -1991., ч.1. -с.94-95.

37. Силай И.И., Федосеев А.И., Волнянский М.Д. Релаксационное и флуктуационное затухание гиперзвука при наличии дисперсии. // ФТТ. -1990., -т.32. В.10. -с.3130-3132.

38. Струков В.А., Кожевников М.Д., Соркин В.Л., Волнянский М.Д. Тепловые свойства слабополярно сегнетоэлектрика $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // ФТТ. -1990., -т.32. №9. -с.2823-2825.

39. Струков В.А., Кожевников М.Д., Волнянский М.Д., Низомов Х.А. Тепловые и акустические свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$: о выполнении соотношений Яновца-Пишарда. // Кристаллография. -1991., -т.36 В.4. -с.942-946.

40. Adrianov O.G., Lemarov V.V., Siny J.G., Fedoseev A.J., Volnyanski M.D. Dispersion of the acoustic anomalies near Tc in ferroelectric $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // 7 European meeting on ferroelectricity. Dijon. France. -1991., -p.308.

41. Volnianski M.D., Trubitsyn M.P., Kudzin A.Yu. ESR investigation of ferroelectric phase transition in lithium heptagermanate crystals doped with Mn^{2+} centers. // Abstracts 7 European meeting on Ferroelectricity. -1991., Dijon. France. -p.304.

42. Volnianski M.D., Trubitsyn M.P., Kudzin A.Yu. Critical fluctuations near ferroelectric phase transition in $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ crystals studied by ESR of Mn^{2+} ions. // Abstracts 7 European meeting on Ferroelectricity. -1991., Dijon. France. -p.305.

43. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Швец Т.В. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$. // ФТТ. -1991., -т.33. Вып.7. -с.2223-2230.

44. Моисеенко В.Н., Волнянский М.Д., Шарайчук В.Н. Особенности температурной эволюции сегнетоэлектрической мягкой моды в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // Оптика и спектроскопия. -1991., -т.70. В.6. -с.357-370.

45. Тихомирова Н.А., Адоменас П.В., Волнянский М.Д., Гинзберг А.В., Поломска М., Чумакова С.П. Доменная структура "слабого" сегнетоэлектрика $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // Кристаллография. -1991., -т.36. В.6. -с.1504-1506.

46. Tikhomirova N.A., Ginzberg A.V., Chumakova S.P., Volnyanskiy M.D., Polomska M., Adomenas P.V. Visualization of domain structure of a weakferroelectric $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ by nematic liquid crystal method. // Ferroelectric Lett. -1991., -№4. -p.81-84.

47. Струков Б.А., Кожевников М.Д., Низомов Х.А., Волнянский М.Д. Тепловые и упругие свойства слабых сегнетоэлектриков Li_2O и TeO_2 . // ФТТ., -1991., т.33. В.Ю. с.2962-2969.

48. Трубицын М.П., Волнянский М.Д., Кудзин А.Д. ЭПР ионов Mn^{2+} в кристаллах гексагерманата лития. // Кристаллография., -1991., т.36., В.6. с.1472-1476.

49. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Швец Т.В. Процессы переполаризации кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ с примесями. // ФТТ., -1991., т.33., В.12. с.3609-3611.

50. Моисеенко В.Г., Волнянский М.Д., Шерайчук В.Н. Особенности гиперрелеевского рассеяния света в слабополярном сегнетоэлектрике $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // ФТТ. -1992., -т.34. В.4. -с.1091-1095.

51. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Чертков И.Л. Прямое измерение метода внутреннего трения для исследования дефектов в легированных Sr и Al монокристаллах $\text{Ba}_{12}\text{SiO}_{20}$. // ФТТ. -1992., -т.34. В.1. с.222-231.

52. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Чертков В.Ф. Диэлектрические свойства кристаллов в системе $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x(\text{Ge}_4\text{O}_9)$. // ФТТ. -1992., -т.34. В.1. с.309-311.

53. Волнянский М.Д., Кудзин А.Д., Швец Т.В. Импульсная переполаризация кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ с примесями. // Изв. РАН. Сер. Неорган. матер. -1992., т.28. №. с.1949-1950.

54. Трубицын М.П., Волнянский М.Д., Ашим Б. Критическое уширение линий ЭПР в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Mn}^{2+}$ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. // ФТТ., -1992., т.34. В.6. с.1746-1750.

463030

AB 28.033

AB 28.033