

ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Б А И Н Ашим Кумар

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В КРИСТАЛЛАХ $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$**

01.04.07 - физика твердого тела

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Днепропетровск - 1994

578
539



00376361 (Q)

Диссертация является ру

Работа выполнена на кафедре электрофизики Днепропетровского государственного университета.

Научные руководители: доктор физико – математических наук профессор **КУДЗИН А.Ю.**
доктор физико – математических наук доцент **ВОЛНЯНСКИЙ М.Д.**

Официальные оппоненты: доктор технических наук профессор **БРЕХАРЯ Г.П.**
кандидат физико – математических наук доцент **КАЩЕНКО Е.П.**

Ведущая организация: **Институт физики АН Украины**

Защита состоится "27" сентября 1994г. в "14⁰⁰" часов на заседании специализированного совета К 03.01.06 при Днепропетровском государственном университете по адресу: 320625, ГСП-10, г. Днепропетровск, пр. Гагарина 72, корп. // , ауд. 300.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Днепропетровского государственного университета.

Автореферат разослан "26" августа 1994г.

Ученый секретарь
специализированного совета
К 03.01.06
доктор технических наук

СПИРИДОНОВА И.М.

ВВЕДЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Актуальность темы. В настоящее время существует несколько типов классификации сегнетоэлектриков: по характеру фазового перехода (I и II рода), с размытым фазовым переходом и др. В этих типах сегнетоэлектриков величина спонтанной поляризации составляет 1-30 $\mu\text{Кл}/\text{см}^2$. В последние годы большое внимание исследователей привлек новый класс сегнетоэлектриков, обладающих малой спонтанной поляризацией ($\leq 0,01 \mu\text{Кл}/\text{см}^2$) и получивших название слабополяриных или слабых сегнетоэлектриков.

Механизм возникновения спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках имеет ряд особенностей и часто связан с взаимодействием различных структурных элементов (например смещение ионов Li^+ и поворотом $[\text{GeO}_6]$ октаэдров в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$). Для выяснения механизмов взаимодействия весьма важным является изучение внутренних кристаллических полей. Решение этой задачи возможно путем изучения состояния примесных центров методами электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии. Поэтому представляется интересной и важной работа, направленная на изучение люминесценции, фотопоглощения и ЭПР примесных ионов (Cr , Mn) в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Выполнение этой работы возможно, так как к настоящему времени разработана технология выращивания легированных монокристаллов германатов лития и их обработки, имеются установки для изучения спектров ЭПР и спектров люминесценции, а также диэлектрических исследований.

Цели и задачи работы. заключаются в исследовании особенностей фазового перехода в слабых сегнетоэлектриках:

1. Диэлектрические свойства в слабых и сильных постоянных и переменных полях в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.
2. Влияние некоторых примесей на свойства гептагерманата лития.
3. Изучение сегнетоэлектрического фазового перехода в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ методом ЭПР.
4. Особенности оптических свойств кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ в области фазового перехода.

Научная новизна. Впервые изучено поведение температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ с

примесными ионами Вi, Еи и Сг. Изучено поведение спонтанной поляризации P_s и коэрцитивного поля E_c в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:0,7\% \text{Вi}$ по петлям диэлектрического гистерезиса в широком температурном интервале, в том числе особенности изменения P_s и E_c вблизи точки фазового перехода. Измерялись также зависимости $\epsilon(T)$ в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:0,7\% \text{Вi}$ на частоте 1МГц при охлаждении для различных значений постоянного электрического поля.

В окрестности фазового перехода наблюдается характерное поведение ϵ . Значения величины ϵ_{max} при охлаждении и нагревании кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ допированных Вi, Еи и Сг различны. Это поведение $\epsilon(T)$ может быть связано с влиянием внутреннего поля электрикета.

Измерены угловые зависимости спектров ЭПР ионов Cr^{3+} при вращении образца вокруг кристаллографических осей для $T=298^\circ\text{K}$ в парафазе $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Измерялись также температурные зависимости ниокополовой резонансной линии $|M|=1/2 \rightarrow 3/2$, $\vec{H} \perp \vec{c}$, $\vec{H} \parallel \vec{a}$ в интервале температур включающем T_c . В эксперименте наблюдался ЭПР ионов Cr^{3+} ($S=3/2$), занимающих два типа структурно-неэквивалентных позиций (I и II), с различными значениями эффективного g-фактора $g_{eff}(I) \approx 1,98$ и $g_{eff}(II) \approx 4,78$. По мере охлаждения и приближения к T_c , характерная трансформация ниокополовой резонансной линии ЭПР незначительно смещается в сторону более высоких полей и претерпевает существенное уширение в окрестности точки ФП. Это уширение может быть объяснено с флуктуационным вкладом.

Исследованы оптические свойства кристалла $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$. Измерены интенсивности линий R_1 и R_2 в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ флуоресценции спектра в широком интервале температур в окрестности T_c . В спектре флуоресценции наблюдались две пары линий соответствующие ионам Cr^{3+} типа I и II в сегнетофазе кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$. Интенсивности линий (R_1 и R_2) в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ флуоресценции спектра резко уменьшаются в окрестности T_c . Такое поведение интенсивности линий (R_1 и R_2) может быть связано со спектром возбуждающего света.

Практическая значимость работы. Полученные в настоящей работе физические параметры кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ свидетельствуют о том, что эти кристаллы являются удобным объектом для фундаментальных исследований природы слабого сегнетоэлектричества. Высокое оптическое качество получаемых кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, люминесценция эти кристаллах с примесью Сг, а также их монокристалличность

могут быть использованы в устройствах интегральной оптики.

На защиту выносятся следующие положения.

• Вблизи фазового перехода в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, характер поведения ϵ оказывается различным для величины ϵ_{max} , которая получена при охлаждении и нагревании образца. Относительное изменение $\Delta\epsilon_{\text{max}}/\epsilon_{\text{max}}$ около 30% и более.

• Ионы Cr^{3+} ($S=3/2$), занимают в ЛГО два типа структурно-неэквивалентных позиций (I и II), с различными значениями эффективного g-фактора $g_{eff}(I) \approx 1,98$ и $g_{eff}(II) \approx 4,78$.

• По мере охлаждения и приближения к T_c , характерная трансформация низкополевой резонансной линии ЭПР незначительно смещается в сторону более высоких полей и претерпевает существенное уширение в окрестности точки ФП.

• Интенсивности линий (R_1 и R_2) в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ флуоресценции спектра резко уменьшаются в окрестности T_c .

• В спектре флуоресценции наблюдалось две пары линий, соответствующие ионам Cr^{3+} типа I и II в сегнетофазе кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на: 6-ом международном семинаре по физике сегнетоэлектриков - полупроводников (Ростов-на-Дону, июнь 1993 года).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в центральных журналах.

Личный вклад автора. Основные результаты и выводы диссертации получены лично автором. Постановка задачи, определение направлений исследований и обсуждение результатов выполнены совместно с научными руководителями доктором физ.-мат. наук А.Ю.Кудозиним и доктором физ.-мат. наук М.Д.Волнянским. Соавторы публикаций участвовали в обсуждении результатов работы и получении объектов исследования.

Структура и объем. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 128 страниц, включая 40 рисунков, 3 таблицы, библиография содержит 109 названий.

Основное содержание работы.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи работы, перечислены положения выносимые на защиту, показана научная новизна полученных результатов и их практическая

значимость, приведены сведения об апробации работы, публикациях, объеме и структуре работы.

Первая глава представляет обзор литературных экспериментальных данных о характере слабых сегнетоэлектриков. В настоящее время к этому классу относят кристаллы: CsCoPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, LiNH_4SO_4 , $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и $(\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOH})_3\text{CaCl}_2$. Все эти кристаллы испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход из точечной группы $m\bar{3}m$ в точечную группу типа $mm2$ (с точностью до обозначения осей). При этом сразу обнаруживаются существенные особенности этого класса сегнетоэлектриков. Аномальная часть диэлектрической проницаемости представляет собой острый пик шириной в несколько градусов. В остальном температурном интервале величина ϵ практически не изменяется с температурой. Закон Кюри-Вейсса выполняется в узкой температурной области ($\sim 1,5\text{K}$). При этом значения постоянных Кюри-Вейсса имеют необычно малые значения (например, $2,6\text{K}$ в парафазе и $1,3\text{K}$ в сегнетофазе).

Измерения температурной зависимости спонтанной поляризации по петлям диэлектрического гистерезиса и методом динамического пироэлектрического эффекта показали, что величина P_s для кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и LiNH_4SO_4 ($6 \cdot 10^{-7}\text{Кл/см}$) на один, а для кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($3 \cdot 10^{-8}\text{Кл/см}$) на два порядка ниже значений спонтанной поляризации обычных сегнетоэлектриков, например BaTiO_3 . Для CsCoPO_4 значение P_s еще меньше и составляет $5 \cdot 10^{-9}\text{Кл/см}$. В кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и CsCoPO_4 на температурной зависимости P_s имеется максимум, ниже которого величина P_s уменьшается с температурой и при некоторой температуре величина P_s в этих кристаллах обращается в нуль, а затем изменяет знак.

Особенности свойств слабых сегнетоэлектриков попытались объяснить используя два подхода. В основе одного из них [1] лежит предположение о наличии двух неэквивалентных подрешеток, сильно взаимодействующих между собой. С учетом небольшого изменения термодинамических коэффициентов от температуры становится возможной смена знака спонтанной поляризации. При обращении в нуль P_s происходит фазовый переход без изменения симметрии, то есть имеет место изоморфный фазовый переход. Другой подход разработан А.К. Таганцевым [2] на основе предположения о малости эффективного заряда мягкой моды. Если эффективный заряд мягкой моды порядка заряда электрона, то учет смешанных членов является превышением точности

по параметру разложения Ландау. Если заряд мягкой моды аномально мал, то в разложении существенную роль начинают играть новые члены. На основе этого авторами [2] были предсказаны температурные зависимости спонтанной поляризации, диэлектрической восприимчивости, силы осциллятора мягкой моды.

Эта глава содержит описание кристаллической структуры слабого сегнетоэлектрика $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Тетраэдры $[\text{GeO}_4]$, соединяясь вершинами, образуют гофрированные слои. Между собой слои связаны за счет общих вершин с располагающимися между слоями одиночными $[\text{GeO}_6]$ -октаэдрами, в результате чего образуется трехмерный каркас структуры с двумя типами каналов. Ионы Li^+ находятся в искаженном октаэдрическом окружении атомов кислорода и располагаются в каналах.

Изменение каркаса германиевых полиэдров интерпретируется как результат перехода типа смещения за счет замораживания качающегося движения тетраэдров. Это подтверждается спектроскопическим наблюдением мягкой фонона. В то же время поведение иона лития при переходе можно описать моделью расщепленного атома, соответствующей релаксационной моде.

Объемные монокристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ впервые были выращены методом Чохральского авторами [3], они же и обнаружили фазовый переход в этих монокристаллах при 283.5 К по аномалиям упругих свойств при этой температуре. Были проведены измерения скоростей звука в главных кристаллографических направлениях и необходимых косых срезах, по которым рассчитаны все компоненты упругих модулей ЛГО. Аномальное поведение вблизи температуры фазового перехода имеют упругие модули C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} и C_{23} . Ниже 283 К скорость звука быстро возрастает вплоть до 253К, а при более низкой температуре, также как и выше приблизительно 400К, скорости звука показывают обычное возрастание с уменьшением температуры. Скорости упругих волн с чистыми поперечными смещениями очень слабо изменяются в указанном диапазоне температур.

Исследовано также распространение продольных ультразвуковых волн в температурной области 240-320К вдоль направлений $[100]$, $[001]$ и $[010]$. Аномальное уменьшение скорости звука наблюдается во всех этих направлениях, при этом уменьшение скорости $V_{[010]}$ составляет 20% при T_c от значения, наблюдавшегося при комнатной температуре, в то время как для $V_{[100]}$ и $V_{[001]}$ оно составляет около 4% и 13%, соответственно.

Производные по давлению упругих постоянных кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ были исследованы при 293К в области давлений 0 - 1500 бар. Достигая фазового перехода при ~ 630 бар, все $P_{ij} = dC_{ij}/dp$ ($i, j = 1, 2, 3$; p - давление) показывают большие отрицательные значения. При более высоких давлениях наблюдается аналогичное поведение, но P_{ij} имеют положительное значение. Производные по давлению сдвиговых модулей (C_{44} , C_{55} и C_{66}) слабо зависят от давления даже в окрестностях фазового перехода. Отмечается, что главные взаимодействия, стимулирующие переход, являются полностью симметричного типа. Кроме того, величина dK^{-1}/dp (K - объемная сжимаемость) в кристаллах ЛГО сильно отличается от квазиинвариантной величины ~ 5 , наблюдаемой почти во всех стабильных кристаллах, и достигает значения - 1750 при 620 бар и 1380 при 700 бар. Аномальное пьезоупругое поведение отражает аномальное термоупругое поведение: отрицательные P_{ij} в парафазе соответствуют положительным $T_{ij} = d \log C_{ij} / dT$ и наоборот, в сегнетофазе.

Проведено [4, 5] изучение ЭПР в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода, что позволило обнаружить критическое уширение и кроссовер формы резонансных линий от Лоренциана к Гауссиану по мере приближения к точке фазового перехода. Исследованы [6] спектры ЭПР в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ на частоте $\gamma = 36 \text{ ГГц}$ при 300К. При 77К в ЛГО наблюдались спектры ЭПР ионов Cr_1^{3+} и Cr_2^{3+} , занимающих две системы структурно неэквивалентных позиций. Исследовались температурные зависимости резонансных линий и спектра в пределах 300-233К. При $T = 284 \text{ К}$ сигнал ЭПР Cr^{3+} резко уменьшается. Ниже 284К при $\vec{H} \parallel [001]$ каждая линия спектра расщепляется на две линии.

Исследованы [7] спектры флуоресценции кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ допированных хромом при нескольких температурах в интервале между 4.2 и 300К. Появление двух групп из двух R линий в спектре допированного хромом ЛГО предполагают наличие двух неэквивалентных позиций иона хрома.

Вторая глава посвящена методикам приготовления исследования кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Монокристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, как номинально чистые, так и с примесями ионов Bi, Eu и Cr, были выращены методом Чохральского в обычной атмосфере с использованием резистивного нагревателя. Кристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Bi}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Eu}$ были бесцветные и полностью прозрачные, в то время как кристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$ были

окрашены в зеленый цвет. Оси кристалла определялись с помощью как рентгеновского дифрактометра, так и поляризационного микроскопа. Образцы для диэлектрических измерений вырезались в виде плоских пластинок, на главные поверхности которых испарением в вакууме наносились серебряные электроды. Диэлектрическая проницаемость измерялась вдоль с-оси на частоте 1 МГц с помощью моста Е7-12 в интервале температур от 298 до 273 К при охлаждении и нагревании образца. Измерялись также зависимости $\epsilon(T)$ на частоте 1 МГц в присутствии постоянного электрического поля. Спонтанная поляризация P_s и коэрцитивное поле E_c были определены по известной методике Сойлера-Тауэра на частоте 50 Гц.

Спектры ЭПР в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ регистрировались на стандартном спектрометре трехсантиметрового диапазона RADIOPAN SE/X 25447. Угловые зависимости спектров для $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ в парафазе ($T=298\text{K}$) измерены при вращении образца вокруг главных кристаллографических осей. При этом направления постоянного магнитного поля \vec{H} , переменного поля \vec{H}_1 и оси вращения кристалла были взаимно перпендикулярны. Регистрация спектров проводилась через интервал $\Delta\theta=5^\circ$. Характерная трансформация низкополевой резонансной линии, соответствующей электронному переходу $|M|=1/2 \leftrightarrow 3/2$ при $\vec{H} \perp \vec{c}$, $\vec{H} \parallel \vec{a}$ была измерена в интервале температур от 298 до 276 К.

Кристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ относятся к коллинеарным сегнетоэлектрикам. Наиболее простым и эффективным методом исследования доменной структуры в этом случае является метод НЖК. Этим методом получены первые результаты по наблюдению доменной структуры в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Динамическим методом НЖК визуализируются только колеблющиеся в переменном или движущиеся в постоянном поле динамические доменные стенки. Жидкокристаллический слой размещается между проводящими электродами (тонкий слой SnO_2 на поверхности стекла) и сегнетоэлектрическими поляризованными поверхностями образца. Приложение высокочастотного переменного поля малой амплитуды к сэндвичу НЖК-сегнетоэлектрик вызывает только слабые осцилляции первоначальных стенок около положения равновесия, тем самым позволяет визуализировать квазистатическую доменную структуру.

Для изучения процессов переключения кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ была использована оптическая ячейка аналогичная описанной в [8]. Наблюдение доменной структуры кристаллов ЛГО проводилось на по-

ляривационном микроскопе МИН-8. Холодильная установка позволяет проводить оптические измерения в интервале 233-237К. Для стабилизации температуры, а также для исследований в диапазоне от 273 до Т_c применялся УРНТ-180. Точность стабилизации температуры была ~0.1К. С целью наблюдения поведения кристаллов одновременно в переменных и постоянных полях применялась разделительная цепочка.

Описанная выше методика наблюдения доменной структуры в сегнетоэлектриках методом ИЖК была разработана [8] в институте кристаллографии РАН, Москва. Она была использована на кафедре электрофизики Т.Швец [9] для наблюдения доменной структуры слабых сегнетоэлектриков и применена в настоящей работе.

Спектры флуоресценции измерялись в температурном интервале 77-320К. Регистрация спектров флуоресценции производилась оптическим многоканальным анализатором на базе полихроматора РОС-4 охлаждаемой в ПЭС-линейки. Спектр флуоресценции состоит из узких интенсивных линий R₁ и R₂ с частотами $\nu_1=14348 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2=14572 \text{ см}^{-1}$. Эти линии при температуре T=77К расщепляются на две компоненты. Кроме того, в спектре наблюдается широкая длинноволновая полоса, по-видимому являющаяся следствием электрон-фотонного взаимодействия. Вблизи точки фазового перехода наблюдалось сильное уменьшение интенсивности R₁ и R₂ линий.

В третьей главе рассматриваются результаты: 1) Изучения сегнетоэлектрического фазового перехода и исследования примесных состояний в кристаллах ЛГО:Cr³⁺ методом ЭПР. 2) Исследования оптических свойств кристаллов ЛГО:Cr³⁺.

Угловые зависимости спектров ЭПР измерены при вращении образца вокруг кристаллографических осей для T=298К в парафазе Li₂Ge₇O₁₅:Cr³⁺. При этом направления постоянного магнитного поля \vec{H} , переменного поля \vec{H}_1 и ось вращения кристалла были взаимно перпендикулярны. Регистрация спектров проводилась через интервал $\Delta\theta=5^\circ$.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что в эксперименте наблюдается ЭПР ионов Cr³⁺ (S=3/2), занимающих два типа структурно-неэквивалентных позиций I и II с различными значениями эффективного g фактора $g_{eff}(I)=1,98$ и $g_{eff}(II)=4,78$. Для I и II типов центров в кристаллографических плоскостях наблюдается по два сопряженных спектра, обладающих одинаковой угловой зависимостью, но смещенных на определенный угол ($\pm\infty$) относительно осей

кристалла. При отклонениях магнитного поля \vec{H} от кристаллографических плоскостей каждому типу центров соответствуют по четыре магнитно-сопряженных спектра.

Характерной особенностью полученных спектров является сильная анизотропия ширины резонансных линий. Вследствие существенного ориентационного уширения, а также благодаря тому обстоятельству, что интенсивность спектра $\text{Cr}^{3+}(\text{II})$, была существенно ниже, чем спектра $\text{Cr}^{3+}(\text{I})$, резонансные линии, соответствующие II типу центров уверенно регистрировались лишь для определенных ориентаций \vec{H} и детальное изучение спектров II типа было усложнено. Поэтому в дальнейших исследованиях мы сконцентрировали свое внимание на ЭПР ионов $\text{Cr}^{3+}(\text{I})$ и нумерацию типов центров будем опускать.

Следует отметить, что полученные зависимости характеризуются ярко выраженными эффектами низкой симметрии. Во первых, следует упомянуть об эффекте несовпадения осей перехода, соответствующих различным парам уровней энергий. Во вторых, отметим асимметрию каждого перехода относительно псевдосей спектра. Следовательно, локальная симметрия центров Cr^{3+} должна быть моноклинной либо триклинной.

Магнитная кратность $K_m=4$ и сопряженность наблюдаемых линий позволяют допустить, что ионы Cr^{3+} локализованы в центрах кислородных октаэдров, замещаая $\text{Ge}^{4+}(\text{I})$. При этом понижение локальной симметрии от $2-C_2$ до $1-C_1$ имеет место вследствие - зарядовой компенсации примесного иона. В качестве зарядового компенсатора может выступать избыточный ион Li^+ , расположенный в каналах структуры $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{18}$. Это заключение, сделанное на основе изучения угловых зависимостей спектров ЭПР, качественно согласуется с результатами изучения ЭПР [6] и оптических электронных спектров [10] в ЛГО: Cr^{3+} . В работе [10] было обнаружено псевдоштарковское смещение электронных уровней Cr^{3+} в результате наложения полей, индуцированного параметром порядка в сегнетофазе и обусловленного собственным дипольным моментом парамагнитных центров. Авторами [10] была предложена модель, согласно которой избыточный отрицательный заряд Cr^{3+} в позиции $\text{Ge}(\text{I})$ компенсируется "длинные" ионы Li^+ , расположенные в направлении оси \vec{z} по отношению к Cr^{3+} .

Для случая ЭПР ионов Cr^{3+} в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ были исследованы температурные зависимости спектров вблизи главных ориентаций постоянного магнитного поля в интервале включающем точку

T_c сегнетоэлектрического фазового перехода. Характерная трансформация низкополевой резонансной линии, соответствующей электронному переходу $|M|=1/2 \leftrightarrow 3/2$ при $\vec{H} \perp \vec{c}$, $\vec{H} \parallel \vec{a}$ была измерена в интервале температур включающем T_c .

С экспериментальной точки зрения выбранные условия представляются достаточно удобными, т.к. сопряженные спектры в парафазе при $\vec{H} \parallel \vec{a}$ неразличимы и разориентация угловых зависимостей сопряженных переходов $|M|=1/2 \leftrightarrow 3/2$ в плоскости (ба), весьма незначительна. По мере охлаждения и приближения к T_c линия ЭПР незначительно смещается в сторону более высоких полей и претерпевает существенное уширение в окрестности точки ФП. При температуре, $T_c \approx 10,4^\circ\text{C}$ происходит расщепление линии на две компоненты, которые смещаются при понижении температуры в сторону высоких и низких полей соответственно. Форма резонансной линии вдали от ФП ($T=24^\circ\text{C}$) имеет явно выраженную преимущественную лоренцеву форму. При приближении к T_c контур линии приобретает все более четко выраженный гауссов характер и в непосредственной окрестности ФП хорошо описывается "чистым" гауссианом.

Резонансные поля, при которых наблюдается поглощение СВЧ-энергии, могут быть разложены в ряд по степеням параметра порядка:

$$H_p(t) = H_0 + A\eta(t) + B\eta^2(t) \quad (1)$$

Пологая $\eta(t) = \langle \eta \rangle + \delta\eta(t)$, где $\langle \eta \rangle$ - усредненное по времени значение локального параметра порядка, а $\delta\eta$ - отклонение, можем получить:

$$H_p(t) = \{H_0 + A\langle \eta \rangle + B\langle \eta^2 \rangle + \langle \delta\eta^2 \rangle\} + \{A\delta\eta + B(\delta\eta^2 - \langle \delta\eta^2 \rangle)\} \quad (2)$$

В последнем выражении в фигурных скобках выделены статический и зависящий от времени вклады в резонансные поля. Статическая часть показывает зависимость положения линии ЭПР от среднего значения параметра порядка и среднеквадратичной флуктуации. Динамическая часть определяет влияние флуктуации на ширину и форму резонансной линии. Характерная температурная зависимость ширины, измеренной как расстояние между экстремумами производной линии поглощения. Ниже T_c δH измерялась для одной (низкополевой) из расщепленных компонент. Зависимость полной ширины $\delta H(t)$ имеет λ -образный вид в окрестности T_c , при этом δH возрастает от $\sim 0,427 \text{ мТ}$ при $T = T_c + 13,6 \text{ К}$ до $1,15 \text{ мТ}$ при $T = T_c + 0,05 \text{ К}$.

Изменение формы линий ЭПР отражает переход от режима быстрых движений к статическому режиму в результате замедления критической динамики в масштабе времен ЭПР. Известно [11,12,13], что в режиме быстрых движений имеет место динамическое сужение линии, однородно уширенная форма которой может быть описана лоренцианом. В режиме медленных движений форма линии непосредственно отражает мгновенное распределение значений параметра порядка и неоднородно уширяясь, приобретает гауссов характер.

При помощи пакета прикладных программ FUM [14] было проведено моделирование экспериментальной линии методом свертки и полученные результаты (для температур выше фазового перехода) показывают, что лоренцева составляющая δH_L от температуры практически не зависит и составляет $\sim 0,4 \text{ mT}$ во всем изученном интервале. В тоже время гауссов вклад δH_G в полную ширину δH проявляет критическую аномалию в окрестности T_c и возрастает от $\delta H_G = 0,122 \text{ mT}$ при $T = T_c + 13,6 \text{ K}$ до $\delta H_G = 0,76 \text{ mT}$ при $T = T_c + 0,05 \text{ K}$.

Критическое поведение ширины и формы линий ЭПР позволяет в принципе оценить характерные частоты флуктуаций параметра порядка вблизи T_c^+ . Согласно теории [11,15] ширина линии магнитного резонанса определяется основными вкладами - секулярными и несекулярными. Первый связан с адиабатическими флуктуациями не приводящими к квантовым переходам между всемановскими уровнями и пропорционален функции спектральной плотности $J(\omega_1)$, где ω_1 имеет порядок ширины линии для "жесткой" решетки ($\sim 10^7 \text{ Гц}$). Второй возникает вследствие переходов между энергетическими уровнями и пропорционален спектральной плотности $J(\omega_2)$ на частотах ЭПР $\omega_2 \sim 10^{10} \text{ Гц}$. Следовательно, для любых ориентаций постоянного магнитного поля существование диагональных матричных элементов $CG(N')$ разрешено симметрией и вклад секулярных членов в критическое уширение линии должен быть преобладающим. Данный вывод косвенно подтверждается трансформацией контура резонансной линии от лоренциана к гауссиану, а также результатами изучения ЭПР ионов Mn^{2+} в $Li_2Ge_7O_{18}$ [5, 16]. Поэтому при температуре кроссовера T_{cp} от динамического флуктуационного режима к статическому характерная частота флуктуаций должна иметь порядок $\delta H_{EP}(T_{cp})$. Согласно данным субмиллиметровой спектроскопии [17] и рамановского рассеяния [18] колебательный спектр $Li_2Ge_7O_{18}$ характеризуется наличием мягкого фонона и центральной компоненты. Экстраполяция результатов

Волкова А.А. и др [17] дает основание считать, что частота мягкой моды в непосредственной близости T_c^* составляет $\sim 10^9$ Гц, что на два порядка превышает характерную частоту $\omega \sim \delta H_p^{EP}$. Таким образом, критическое поведение параметров линии ЭПР может быть связано с узким центральным пиком и использовано для оценки его ширины. Для температуры $T_{xp} = T_c + 1,1$ К получаем $\delta H_p^{EP} = 0,196$ мТ. Поэтому для указанной температуры верхний предел ширины центрального пика составляет $\sim 10^7$ Гц.

Таким образом, флуктуации локального параметра порядка, приводящие к критическому вкладу в ширину и форму линий ЭПР ионов Cr^{3+} , имеют релаксационный характер.

Статическая часть разложения резонансных полей по степеням параметра порядка (2)

$$H_p = H_0 + A \langle \eta \rangle + B (\langle \eta^2 \rangle + \langle \delta \eta^2 \rangle) \quad (3)$$

Не слишком близко к T_c ($\langle \delta \eta^2 \rangle = 0$) поведение центров расщепленных компонент будет описываться выражением

$$(H_p)_{1,2} = H_0 \pm A \langle \eta \rangle + B \langle \eta^2 \rangle + \dots \quad (4)$$

Очевидно, что величина расщепления между компонентами $\Delta H_p = (H_p)_1 - (H_p)_2 = 2A \langle \eta \rangle$ т.е. пропорциональна первой степени параметра порядка. Центр расщепления ниже T_c описывается выражением

$$H_c = (H_p)_2 + [(H_p)_1 - (H_p)_2] / 2 = H_0 + B \langle \eta^2 \rangle$$

Т.е. величина смещения $\Delta H_c = (H_c - H_0)$ пропорциональна квадрату параметра порядка.

Зависимости $\Delta H_p(T_c - T)$ и $\Delta H_c(T_c - T)$ были представлены в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что экспериментальные точки $\Delta H_p(T_c - T)$ хорошо соответствуют прямым линиям и вне ближайшей окрестности $(T_c - T) \geq 1$ К, экспериментальные точки $\Delta H_c(T_c - T)$ достаточно хорошо соответствуют прямым линиям. По мере приближения к точке перехода в узком интервале $T_c - 1 \text{ К} \leq T < T_c$, экспериментальные точки $\Delta H_c(T_c - T)$ отклоняются от прямой линии. Хотя говорить о характере взаимосвязей в этом интервале сложно, можем предположить, что отклонение связано с возрастающей ролью флуктуаций, которые обеспечивают уменьшение параметра порядка по мере приближения к T_c^* .

Исходя из (3) можем получить

$$\Delta H_p^{вкл} - \Delta H_p^{вот} = B \langle \delta \eta^2 \rangle.$$

Данная зависимость была представлена в температурном интервале от 24°C до 3°C. К сожалению из-за малой чувствительности рассматриваемых экспериментальных параметров, определение аналитической зависимости данного вклада невозможно. Однако можно предположить, что он должен иметь вид полностью аналогичный флукуационному вкладу в шпирну линии ЭПР.

Мы измеряли температурные зависимости спектра флуоресценции кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$. В оптических спектрах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ в сегнетофазе при низких температурах ($T < 190\text{K}$) наблюдались две пары R линий ${}^4\text{A}_2\text{-}{}^2\text{E}$ (при $T=77\text{K}$ их положение $R_1=14348\text{cm}^{-1}$, $R_2=14572\text{cm}^{-1}$, $R_1'=14402\text{cm}^{-1}$, $R_2'=14593\text{cm}^{-1}$), принадлежащие двум разным типам центров Cr^{3+} (R и R') с довольно различными положениями ниже \vec{E} и выше $2\vec{A}$ возбужденных 2E субуровней дублетов.

В данной работе интенсивность линий флуоресценции $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ изучалась в диапазоне температур включающем температуру ФП в направлении $\vec{E} \perp [001]$. Обнаружено, что интенсивности R_1 и R_2 линий уменьшаются отчетливо вблизи T_c . Такое поведение интенсивности R_1 и R_2 линий может быть связано со спектром возбуждающего света.

Из экспериментальных наблюдений псевдо-Штарковского расщепления [19,20] следует, что направление \vec{d} (дипольный момент Cr^{3+}) для R_1 и R_1' переходов в центрах ЛГО в решетке близко к а оси ($d_a=0.35 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$ для R_1' и $d_a=0.19 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$ для R_1 ; проекция \vec{d} на "b" ось на порядок меньше; проекция на "с" ось экспериментально не наблюдалась). Такая ориентация \vec{d} в решетке однозначно указывает [19,20] на триклинную безинверсионную симметрию R_1 и R_1' центров в ЛГО: Cr^{3+} (точечная группа C_1).

На базе ЭПР спектроскопии в [6] была предложена физическая модель Cr^{3+} центров в ЛГО. В этой модели, на большом расстоянии от Cr^{3+} , который замещает Ge^{4+} в центре кислородного октаэдра, имеется нестехиометрический Li^+ ион, занимающий ближайшую октаэдрическую пустоту, расположенную в "з" направлении относительно Cr^{3+} . Li^+ ион локально компенсирует избыточный отрицательный заряд иона Cr^{3+} , замещающего Ge^{4+} . Такая модель центра, обладающая меньшей (триклинной) безинверсионной C_1 группной симметрией, находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

Если, компенсирующий дефект (ион Li^+) не представлен в центре, в этом незарядовоскомпенсированном моноклинном центре дипольный момент обладает согласно условиям симметрии [21], только одной $C_2 \parallel b$

компонентой (d_b). Когда компенсирующий Li^+ ион включается в структуру центра, две других \vec{d} компоненты (d_a, d_c) появляются независимо от d_b , которые индуцируются в ионе Cr^{3+} (Ge^{4+}) кулоновским полем иона Li^+ . Эти компоненты могут быть представлены (в $x||a, y||b, z||c$ осях) как

$$\begin{pmatrix} d_x \\ d_y \\ d_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & 0 \\ \alpha_{zx} & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix}$$

где α_{ik} - компоненты тензора поляризуемости для C_2 группы симметрии и ε - компоненты электрического поля иона Li^+ в положении иона Cr^{3+} . Так как поле иона Li^+ направлено вдоль "а" (только $\varepsilon \neq 0$), ненулевые компоненты индуцированного момента, есть d_x и d_y , лежащие в плоскости $\perp C_2$.

Можно ожидать, что $d_a(d_x)$ компонента (вдоль линии $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$) есть наибольшая, тогда как ортогональная $d_c(d_y)$ - мала.

Экспериментально установленное [19,20] на базе анизотропии псевдодуплетарковского расщепления \vec{d} направление в Cr^{3+} центрах $d_a > d_b > d_c$ есть в качественном согласии с обсужденной природой \vec{d} компонент со-сдвиненных с Cr^{3+} положением симметрии (d_b), так же как с зарядом компенсирующем ион Li^+ (d_a, d_c).

Четвертая глава посвящена изучению поля объемного заряда в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Диэлектрическая проницаемость измерялась вдоль c -оси на частоте 1МГц с помощью моста E7-12 в интервале температур от 298 до 273 К при охлаждении и нагревании образца. Зависимость, $\varepsilon(T)$ показывает отчетливый пик при T_c . Величина пика составляет около 90 при охлаждении и около 50 при нагревании. Закон Кюри-Вейсса выполняется только в узкой температурной области вблизи T_c . Постоянная Кюри равна 2,8К в парафазе и 1,3 К в сегнетофазе. Характер поведения ε оказывается различным для величины ε_{max} , которая получена при охлаждении и нагревании образца. Относительное изменение $\Delta\varepsilon_{\text{max}}/\varepsilon_{\text{max}}$ около 30% и более. Результаты измерений температурных зависимостей ε для кристаллов ЛГО допированных В1 и Еа почти такие же, как и для номинально чистых образцов, в то время как для $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ относительное изменение $\Delta\varepsilon_{\text{max}}/\varepsilon_{\text{max}}$ составляет около 16%.

Измерялись также зависимости $\varepsilon(T)$ на частоте 1 МГц в присутствии постоянного электрического поля. При этом величина ε_{max} умень-

шается с возрастанием постоянного электрического поля как при охлаждении, так и при нагревании образца, а относительное изменение $\Delta\epsilon_{\text{max}}/\epsilon_{\text{max}}$ уменьшается с ростом $E_{\text{ст}}$. Спонтанная поляризация P_s и коэрцитивное поле E_c были определены по известной методике Сойера-Тауэра на частоте 50 Гц. Оказалось, что ни величина P_s , ни величина E_c не зависят от концентрации ионов висмута в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{18}$ (в пределах комеренных концентраций). При нагревании до $\sim 280\text{K}$ $P_s(T)$ медленно уменьшается, при дальнейшем нагревании $P_s(T)$ уменьшается быстрее и vanуляется при T_c , не обнаруживая заметного скачка. $E_c(T)$ уменьшается линейно при нагревании до $\sim 280\text{K}$, затем уменьшается быстрее и vanуляется при T_c .

Визуализация динамики переключения кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{18}$ методом нематических жидких кристаллов (НЖК) применима к любым сегнетоэлектрикам, пропускающим и отражающим свет в широком интервале температур. Приложение высокочастотного (до 10^8 Гц) переменного поля малой амплитуды к сэндвичу НЖК-сегнетоэлектрик вызывает только слабые осцилляции первоначальных доменных стенок около положения равновесия. Если образец помещен в постоянное или П-импульсное поле, то метод НЖК позволяет непосредственно оптически наблюдать зарождение, прорастание и боковое движение доменов и в то же время количественно оценивать их. Если предложено низкочастотное электрическое поле, то метод НЖК дает возможность наблюдать - осцилляцию доменной стенки, появление и исчезновение зародышей доменов. Получено, что кристаллы ЛГО являются монодоменными при температуре $T_c - 10\text{K}$.

Компенсация поля E_p , связанного с P_s , может происходить путем перераспределения зарядов внутри кристалла. Этот объемный заряд создает электрическое поле внутри кристалла, которое компенсирует поле E_p . Можно предположить, что это поле пространственного заряда является достаточно стабильным (электретное состояние). В таком случае уменьшение ϵ_{max} в процессе нагревания образца может быть связано с влиянием внутреннего поля электрета. Если мы предполагаем, что внешние внешнего и внутреннего электрических полей одинаково, то поле электрета $\sim 160\text{В/см}$.

Последовательное нагревание образца от температур 293, 289.25, 285.5 и 284.5К показывает, что величина ϵ_{max} уменьшается соответственно при охлаждении, но остается постоянной в процессе нагревания. Это подтверждает существование внутреннего электрического

поля в образце в течение процесса нагревания образца.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Проведены исследования диэлектрических свойств кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. Показано, что особенности поведения зависимостей $\epsilon(T)$ в этом диапазоне температур связаны с существованием электретного состояния в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Оценена величина поля электрета, составляющая $\sim 160\text{В/см}$.

2. Впервые исследовано поведение локального параметра порядка в слабом сегнетоэлектрике $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, используя методику ЭПР и люминесценции. Проведены исследования спектров ЭПР ионов Cr^{3+} в кристаллах гептагерманата лития. В параэлектрической фазе измерены угловые зависимости спектров ЭПР и определены параметры спин-гамма-тоннелана центров Cr^{3+} . Обсужден вопрос о локализации магнитной примеси в решетке $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

3. Исследование спектров ЭПР кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ показывает, что в окрестности T_c температурный ход локального параметра порядка отклоняется от степенного закона с классическим показателем $\beta=1/2$. Результаты хорошо коррелируют с тепловыми исследованиями фазового перехода кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

4. В окрестности T_c обнаружено критическое уширение и изменение формы резонансных линий ЭПР кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$, свидетельствующие о замедлении флуктуаций локального параметра порядка. Критическое уширение резонансных линий связывается с наличием центрального пика в колебательном спектре $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Предполагается, что температурное поведение ширины и формы резонансных линий обусловлено коррелированным движением ионов Li^+ .

5. Проведенное изучение спектров люминесценции кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$, показывает, что в этих кристаллах при фазовом переходе наблюдается "гашение" линий R_1, R_{II} . Такое поведение ранее не наблюдалось и возможно, связано с механизмом возбуждения фотолюминесценции в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Dvorak V., Ishibashi Y. Two-sublattice model of ferroelectric phase transition. // J. Phys. Soc. Jap. -1976, -V.41, -No.2, -P.548-557.

[2]. Тагенцев А.К., Синий И.Г., Прохорова С.Д. Слабые сегнетоэлектрики.// нов. АН СССР. Сер. Физич. -1987, -Т.51, -No.12, -С.2082-2089.

[3]. Haussuhle S., Wallrafen F., Recker K., Eckstein J. Growth, elastic properties and phase transition of orthorhombic $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ / Z. Kristallogr. -1980, V.153, -P.329-337.

[4]. Трубицын М.П., Волнянский М.Д., Кудзин А.Ю. Изучение методом ЭПР критической динамики в кристаллах гептагерманата лития.// V всеукраїнська школа-семінар по фізиці сегнетоелектриків 16-22 вересня 1991 р.: Тез. Докладов.- Ужгород, 1991, -С.58.

[5]. Трубицын М.П., Волнянский М.Д., Кудзин Ф.Ю. ЭПР ионов Mn^{2+} в кристаллах гептагерманата лития.// Кристаллография. -1991, -Т.36, -No.6, -С.1472-1476.

[6]. Галев А.А., Хасанова Н.М., Быков А.В., Винокуров В.М., Исламутдинов Н.М., Бука Г.Р. ЭПР ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} в монокристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.// сб, Тр. Спектроскопия, Кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов., Казань, -1990, -С.181.

[7]. Lipson H.G., Powell R.C. Fluorescence of chromium doped lithium germanate crystals.// J. Appl. Phys., 1967, -V.38, No.13, -P.5409-5411.

[8]. Тяхомирова Н.А., Чумакова С.П., Гельберг А.В., Донцова Л.И., Шувалов Л.А. Использование жидких кристаллов для изучения процессов переполаризации сегнетоэлектриков.// Кристаллография, -1967, -Т.32, -No.1, -С.143-148.

[9]. Volnyanski M.D., Kudzin A.Yu., Shvets T.V. Domain structure observation of $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ crystals in the vicinity of the phase transition.// ISFD-2. 7-12 July 1992. Abstracts.- Nantes, 1992. -P.108.

[10]. Basun S.A., Feofilov S.P., Kaplyanski A.A. Ferroelectric phase transition induced by pseudo stark splitting in spectra of $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ crystals.// Ferroelectrics 1993, Vol.143, P.163-170.

[11]. Абрагам А. Ядерный магнетизм, М.: ИЛ 1963, С.551.

[12]. Waldkirch T., Miller K.A., Berlinger W. Fluctuation in SrTiO_3 near 105K phase transition.// Phys. Rev. B, V.7, N.3, P.1052-1066.

[13]. Блинс Жюли Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики динамика решетки, Москва, "Мир", 1975, с.400.

[14]. Сазин Д.Г. (Диплом).

[15]. Reiter G.F., Berlinger W., Muller R.A., Heller P. Paramagnetic resonance studies of local fluctuations in SrTiO_3 .// Phys. Rev. B, V.21, N.1, 1989, P.1-17.

- [16]. Трубицын М.П., Волнянский М.Д. Критическое уширение линий ЭПР сегнетоэлектрического фазового перехода. // Физика твердого тела, 1992, Т.34, N.6, с.1746-1752.
- [17]. Volkov A.A., Kozlov G.V., Goncharov Yu.G., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. Observation of the soft polar mode in the paraelectric phase of $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // J. Phys. Soc. Japan. -1985, -V.54., -No.2., -P.818-821.
- [18]. Струков В.Ф., Кожевников М.Ю., Волнянский М.Д., Нивамов Х.Ф. Тепловые и акустические свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$; о выполнении соотношений яновца-пипарда. // Кристаллография, 1991, Т.36, N.4, С.942-946.
- [19]. Vasun S.A., Feofilov S.P., Kaplyanski A.A., Bykov A.B., Sevastyanov B.K., and Sharonov M.Yu. // J. Lumin., 53, 24(1992).
- [20]. Vasun S.A., Kaplyanski A.A. and Feofilov S.P. // Fiz.Tverd. Tela, 1992, in press.
- [21]. Kaplyanski A.A. and Medvedev V.N. // Opt. i spektr., 23, 743(1968).

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Трубицын М.П., Волнянский М.Д., Кудрян А.Ю., Балин А.К. Критическое уширение линий ЭПР в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Mn}^{2+}$ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. // Физика твердого тела. - 1992, -Т.34, No.6, -С.1746-1752.
2. Кудрян А.Ю., Волнянский М.Д., Балин А.К. Влияние объемного заряда на сегнетоэлектрические свойства слабого сегнетоэлектрика $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // 6-ой международный семинар по физике сегнетоэлектриков - полупроводников. июнь 1993г. Тезисы докладов. - Ростов-на-Дону. 1993г.
3. Кудрян А.Ю., Волнянский М.Д., Балин А.К. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // Физика твердого тела, 1994, Том 36, N.2, с.418-421.
4. A.Yu.Kudzin, M.D.Volnyanski, A.K.Balin. Influence of space charges on ferroelectric property of weak ferroelectric $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. // Integrated ferroelectrics, (accepted for publication).

Asim

Типография ДГУ. Заказ N 44. Тир. 100 экз.