

g -фактора ($g_{\text{эфф}} \approx 6$), а также значительное начальное расщепление между кramerсовыми дублетами основного состояния. В частности, аксиальный параметр спинового гамильтониана $|D| \approx 20$ Гц, что примерно на порядок больше, чем его величина у Eu^{2+} в кристаллах с октаэдрической координацией. На наш взгляд, это обусловлено сильной некубической компонентой кристаллического поля в додекаэдрических позициях ИАГ.

Отметим, что вследствие большой величины g -фактора в X -диапазоне наряду с переходом $-1/2 \rightarrow +1/2$ регистрируются и междублетные переходы $1/2 \rightarrow 3/2$ и $3/2 \rightarrow 5/2$. Существенно также, что в спектрах одновременно наблюдаются два парамагнитных центра Eu^{2+} с практически одинаковой интенсивностью сигналов, у которых величины начальных расщеплений отличаются примерно на 10%. Можно предположить, что они обусловлены разными вариантами компенсации заряда, приводящими к изменению кристаллического поля на примесном ионе. Отметим также, что интенсивность сигналов ЭПР коррелирует с интенсивностью широких полос оптического поглощения, обусловленных межконфигурационными переходами $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ ионов Eu^{2+} [6].

Авторы выражают благодарность А. С. Кузаяну и А. Г. Петросяну за предоставление монокристаллов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М., 1986. 272 с.
- [2] Арсеньев П. А., Кустов Е. Ф., Ли Л., Чукичев М. В. // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 4. С. 740—742.
- [3] Батыгов С. Х., Воронько Ю. К., Денкер Б. И., Майер А. А., Осико В. В., Радюхин В. С., Тимошечкин М. И. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 4. С. 977—980.
- [4] Петросян А. Г., Кузаян А. С., Овансян К. Л., Бутаева Т. И. // А. с. 1066242. Б. И. 1983.
- [5] Ахметов С. Ф., Ахметова Г. Л., Колодиев Б. Н., Самойлович М. И. // ЖПС. 1988. Т. 48. № 4. С. 681—683.
- [6] Бутаева Т. И., Петросян А. Г., Петросян А. К. // Неорг. матер. 1988. Т. 24. № 3. С. 430—434.
- [7] Асатрян Г. Р., Мирзаханян А. А. // Тез. докл. IX Всес. симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Л., 1990. С. 211.
- [8] Кочарян К. Н., Мирзаханян А. А. // Изв. АН АрмССР, физика. 1976. Т. 11. В. 6. С. 484—488.

Институт физических исследований АН АССР
Аштарак

Поступило в Редакцию
4 декабря 1990 г.

УДК 536.63

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

ОСЦИЛЛЯЦИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

Н. П. Теханович, А. У. Шелег

Тетраборат лития (ТБЛ) ($\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$) является новым перспективным материалом для использования его в технике, в частности в акустоэлектронике. Кристаллы ТБЛ являются хорошими пьезо- и пироэлектриками [1], обладая при этом большой механической прочностью и широкой спектральной областью пропускания света. На этих кристаллах проведены исследования ряда физических свойств (диэлектрических, упругих, тепловых [2-4]) в зависимости от температуры, и на некоторых из них обнаружены последовательности аномалий. В [3, 5] установлено наличие скачкообразного характера изменения размеров образца кристаллов ТБЛ от температуры в интервале 85—300 К. В недавно проведенном исследовании упругих свойств этих кристаллов обнаружена память упругости [6].

На температурной зависимости изменения модуля упругости в области температуры, при которой кристалл находился достаточно продолжительное время до начала измерений, наблюдается аномалия. В [6] рентгенографическим методом установлено наличие в кристаллах ТБЛ в широкой области температур несоизмеримой сверхструктуры. Память упругости в ТБЛ связывается с наличием в нем несоизмеримой модуляции. При исследовании теплоемкости кристаллов ТБЛ в области 60—300 К [7] в окрестности точек $T_1=126$ и $T_2=214$ К обнаружены аномалии.

Поскольку эти кристаллы обладают несоизмеримой модулированной структурой, представляло интерес провести измерения теплоемкости в области обнаруженных аномалий более детально и с минимально возможным шагом по температуре.

При адиабатическом методе с дискретным вводом тепла уменьшение интервала температур ΔT ведет к увеличению погрешности измерений, что вызывает большие трудности при работе вблизи температур, где функция меняется скачком. Из-за конечного приращения температуры происходит сглаживание функции. С целью выяснения более детального поведения теплоемкости в областях фазовых переходов в данной работе использовали метод непрерывного нагрева.

Измерения теплоемкости проводились на монокристаллах тетрабората лития (вес образца был 15.07 г) в вакуумном адиабатическом калориметре методом непрерывного нагрева в областях температур 120—129 и 210—217 К.

Измерение теплоемкости при непрерывном вводе тепла проводилось по методике, описанной в [8], и теплоемкость определялась по формуле

$$C_p = \frac{N}{(dT/dt) - (dT/dt)_0},$$

где N — мощность нагрева, dT/dt — скорость нагревания, $(dT/dt)_0$ — поправка на теплообмен.

Расчет dT/dt проводился методом численного дифференцирования по формуле

$$\frac{dT_n}{dt} \approx \frac{1}{10\Delta t} (-2T_{n-2} - T_{n-1} + T_{n+1} + 2T_{n+2}).$$

В начале и конце цикла определялся температурный ход калориметра в отсутствие тока через нагреватель калориметра. Поправка на теплообмен определялась, таким образом, в начале и конце цикла измерений и затем интерполировалась к моменту измерений. Поправка по величине составляла примерно $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ К/мин, и ее изменение с температурой мы считали линейным. Скорость нагрева образца равнялась 0.01 К/мин, температура регистрировалась через 10 мин, т. е. измерения значений теплоемкости проводились через 0.1 К.

Результаты измерений значений теплоемкости в зависимости от температуры в области 210—217 К представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, в области температур, где наблюдается аномалия и происходит фазовый переход, обнаружены осцилляции теплоемкости. Было проведено несколько серий измерений. Характер изменений теплоемкости от температуры в них одинаковый, различие только в величине отклонений от регулярного хода теплоемкости. Величины отклонений изменяются от 1.9 до 0.7 % при точности измерений теплоемкости не хуже 0.3 %.

На рис. 1 приведены результаты измерений теплоемкости этого же образца при дискретном вводе тепла и минимальном приращении температуры $T=0.4$ К. В этом случае не проявляются осцилляции теплоемкости, а наблюдается плавная кривая с аномалией в виде максимума (кривая 1).

На рис. 2 приведены результаты измерения теплоемкости ТБЛ в области фазового перехода 120—129 К. Измерения, так же как и для перехода 210—217 К, проводились двумя методами: непрерывного нагрева (две серии измерений, кривые 2, 3) и дискретного ввода тепла (кривая 1).

В обоих случаях в окрестности $T \sim 126$ К наблюдается нарушение плавного хода кривой зависимости теплоемкости от температуры. Однако никаких осцилляций теплоемкости в этом интервале температур не обнаружено.

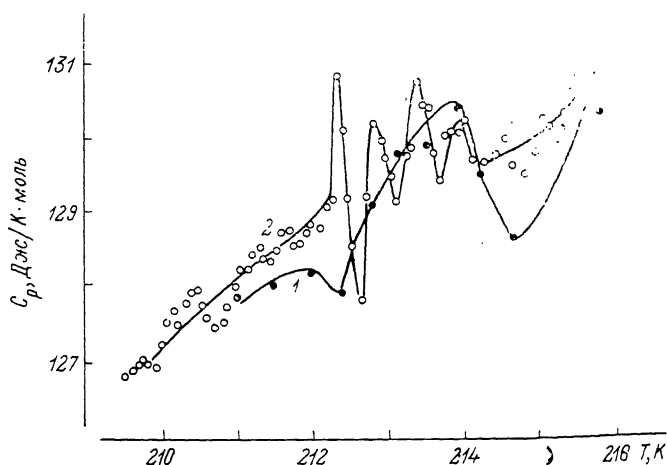


Рис. 1. Зависимость теплоемкости тетрабората лития от температуры, измеренной при дискретном вводе тепла (1) и непрерывном нагреве (2).

Таким образом, при исследовании теплоемкости ТБЛ в области температур 60—300 К обнаружены две четко выраженные аномалии: в интервале 120—129 и 210—217 К. Наличие осцилляций значений тепло-

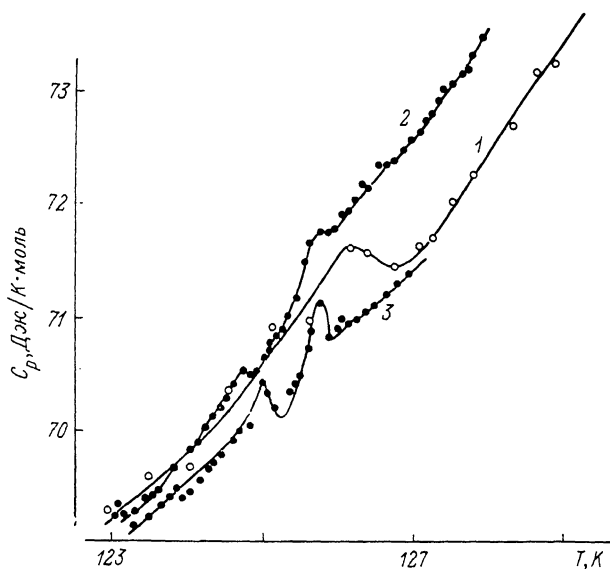


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости тетрабората лития в области фазового перехода.

1 — дискретный ввод тепла; 2, 3 — непрерывный нагрев.

емкости в интервале температур 210—217 К может свидетельствовать о том, что в этом интервале температур происходят структурные изменения, связанные с возникновением длиннопериодической несоизмеримой модулированной структуры и ее преобразованием с изменением температуры в области фазового перехода. Обращает на себя внимание тот факт,

что форма аномалий теплоемкости этих двух фазовых переходов совершенно разная. Если в интервале температур 120—129 К мы наблюдаем небольшие аномалии, похожие больше на изломы на кривой $C_p(T)$, то при 210—217 К проявляется яркий максимум (при дискретном вводе тепла с шагом измерения 0.4 К) и осцилляции (при непрерывном нагреве с регистрацией значений через 0.1 К). Хотя исследованные фазовые переходы и различаются по форме аномалий, однако для определения их природы и температур T_i и T_c в ТБЛ необходимы температурные рентгенографические исследования.

Следует отметить, что в [9] при исследовании теплоемкости в кристаллах $TlGaSe_2$ в достаточно широкой области температур (80—120 К) обнаружены подобные осцилляции значений теплоемкости, наличие которых связывается с существованием несоизмеримой фазы, хотя четкие температурные границы этой фазы пока неизвестны. Есть основание утверждать, что обнаруженные осцилляции теплоемкости в ТБЛ обусловлены наличием несоизмеримой фазы в этих кристаллах.

Авторы благодарны Я. В. Бураку за предоставленные монокристаллы.

Список литературы

- [1] Bhalla A. S., Cross L. E., Whatmore R. W. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 2. P. 727—729.
- [2] Shiosaki T., Adachi M., Kawabata A. // ISAF-86. Proc. of the sixth IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics. 1986. P. 455—464.
- [3] Борман К. Л., Бурак Я. В., Перро И. Т., Кундзиньш М. А., Лысейко И. Т. // Актуальные проблемы физики и химии сегнетоэлектриков. Рига, 1987. С. 140—153.
- [4] Scherry A. A., Somierfort D. J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. N 12. P. 2279—2281.
- [5] Борман К. Л., Бурак Я. В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1990. Т. 26. № 2. С. 440—442.
- [6] Анисимова В. Н., Леванюк А. П., Якушкин Е. Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2154—2156.
- [7] Теханович Н. П., Шелег А. У., Бурак Я. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2513—2515.
- [8] Bessergenev V. G., Kovalevskaja Ju. A., Paukov I. E., Shkredov Ju. A. // Thermochimica Acta. 1989. V. 139. N 1. P. 245—256.
- [9] Кругликов Е. С., Алиев Ф. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3158—3159.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
11 декабря 1990 г.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В КРИСТАЛЛАХ $Li_2Ge_4O_9$

М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин

В двойной системе Li_2O-GeO_2 имеется ряд кристаллических соединений. Подробно изучены свойства метагерманата лития Li_2GeO_3 (пьезоэлектрический кристалл), гептагерманата лития $Li_2Ge_7O_{15}$ (слабополярный сегнетоэлектрик с $T_c=283$ К). Кроме того, проведены первые исследования кристаллов $LiNaGe_4O_9$ [1, 2], являющихся предельным твердым раствором в серии $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$. Установлено, что монокристаллы $LiNaGe_4O_9$ обладают сегнетоэлектрическими свойствами с полярной осью вдоль a -направления ниже $T_c=112.7$ К. Для тетрагерманата лития $Li_2Ge_4O_9$ имеются только данные по структуре [3], согласно которым он кристаллизуется в орторомбическую элементарную ячейку с параметрами решетки: $a=9.29$, $b=4.64$, $c=15.76$ Å. В связи с этим представляется