

Поляризационные свойства кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) в сегнетофазе

© Д.М. Волнянский, А.Ю. Кудзин*, М.Д. Волнянский*

* Днепропетровский национальный университет,

49625 Днепропетровск, Украина

Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта,

49010 Днепропетровск, Украина

E-mail: mdvoln@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2006 г.

В окончательной редакции 18 мая 2006 г.)

Переполяризация в синусоидальных полях и пирозлектрические свойства кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) измерены в диапазоне температур $T_c - T \leq 40$ К. Исследовано поведение петель $P-E$ -гистерезиса в кристаллах с $T_c < 300$ и $T_c > 300$ К. Показано, что в кристаллах с $T_c < 300$ К наблюдается обычная температурная трансформация петель гистерезиса, характерная для кристаллов с фазовым переходом второго рода. В кристаллах с $T_c > 300$ К в интервале температур $T_c - T_1 \approx 30$ К наблюдаются двойные петли гистерезиса. Обсуждается взаимосвязь поляризационных свойств с возможными структурными изменениями в кристаллах $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, вызванными изменением соотношения ионов Na и Li в них.

PACS: 77.84.Bw, 77.80.Bh, 77.22.Ch

Монокристаллы системы $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1$) обладают сегнетоэлектрическими свойствами и обнаруживают ряд необычных свойств. Структурные [1], электрические [2,3] и тепловые [4] исследования кристаллов наиболее изученного состава с $x = 1$, т.е. $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (LNG) показывают, что фазовый переход (ФП) в них относится к типу „порядок–беспорядок“. Однако результаты ИК и КР исследований [5,6] не согласуются с этими данными, так как вблизи температуры ФП наблюдается размягчение фононов в спектрах четырех различных симметрий.

В системе $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ наблюдается немонотонное смещение температуры ФП (T_c) с изменением x [7,8]. При уменьшении x от 1 до 0.3 T_c растет линейно с коэффициентом 2 К/% (значение $x = 1$ соответствует 100%), а в интервале концентраций $0.2 \leq x \leq 0.3$ скорость смещения T_c увеличивается до 4.5 К/%. В последнем интервале концентраций кристаллы $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ показывают необычные нелинейные диэлектрические свойства [9,10]. Так, поведение кристаллов типа А (для которых $T_c < 300$ К) описывается в рамках термодинамической теории Ландау для ФП второго рода (T_c с ростом электрического поля смещается в сторону высоких температур, величина ϵ_{\max} снижается при тех же условиях и др.), однако в кристаллах типа В (для которых $T_c > 300$ К) при приложении внешнего поля температура ФП понижается, достигает некоторого значения, а затем начинает возрастать. Величина ϵ_{\max} при тех же условиях обнаруживает противоположное поведение: сначала растет, достигает максимума, затем уменьшается.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты исследований петель диэлектрического гистерезиса и пиротока в образцах типа А и В кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$). Такого рода измерения

позволяют сравнить характеристики образцов типа А и В в сегнетоэлектрической фазе.

1. Методика эксперимента

Проведены исследования монокристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, выращенных методом Чохральского в воздушной атмосфере по технологии, описанной в [2,7]. Образцы для электрических измерений были изготовлены в виде пластинок с главной плоскостью (100), на которую наносились платиновые электроды методом катодного распыления. Толщина пластинки и площадь электрода были около 0.5 мм и 25 мм² соответственно. Образцы в специальном держателе помещались в термоэлектрическую камеру ТК-1, которая позволяет изменять температуру образца от 240 до 330 К. Температура образца измерялась медь-константановой термопарой и поддерживалась при стабилизации температуры не хуже 0.05 К. Петли диэлектрического гистерезиса наблюдались по известной методике Сойера–Тауэра на частоте 50 Hz. Температурная зависимость пиротока была исследована в интервале температур от $T_c - 50$ до $T_c + 30$ К квазистатическим методом. Скорость линейного нагрева 0.07 К · с⁻¹, пироток регистрировался с помощью измерителя малых токов ИМТ-0.5.

2. Переполяризация кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) в синусоидальных полях

Результаты предварительных исследований температурной зависимости спонтанной поляризации (P_s) кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ при изменении x от 1 до 0 с

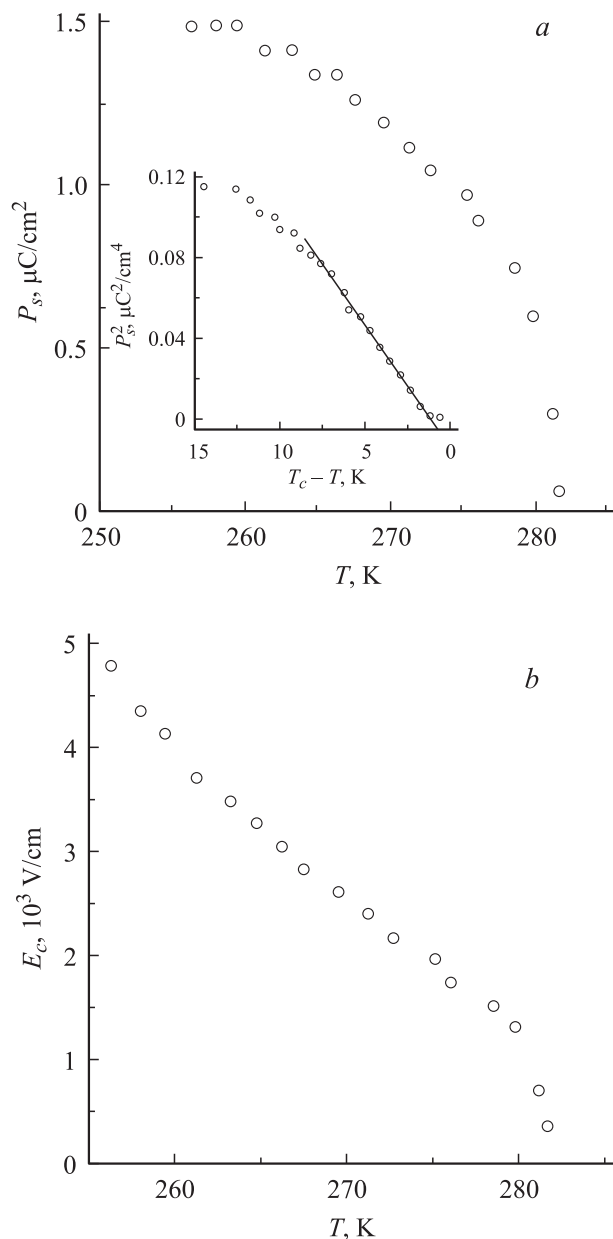


Рис. 1. Температурная зависимость спонтанной поляризации (а) и коэрцитивного поля (б) кристалла $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 280$ К. На вставке — температурная зависимость P_s в координатах $P_s^2(T_c - T)$.

шагом 0.2 приведены в [11]. Показано, что величины P_s и E_c существенно изменяются при переходе от состава $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ к $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Далее приведены результаты подробных исследований поведения P_s кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$), для которых температура ФП лежит в интервале температур 270–330 К.

Для образцов типа А наблюдаются обычные петли диэлектрического гистерезиса. При температуре на 25–30 К ниже T_c это симметричные насыщенные петли гистерезиса, которые при нагревании сохраняют свою форму при уменьшении параметров. Вычисленные по

петлям гистерезиса зависимости $P_s(T)$ и $E_c(T)$ для состава $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 280$ К показаны на рис. 1.

Известно, что для ФП второго рода температурная зависимость P_s в некотором интервале температур, прилегающем к T_c , описывается соотношением: $P_s^2 = (A_0/B)(T_c - T)$. Это позволяет определить величину коэффициента B , который характеризует нелинейные диэлектрические свойства сегнетоэлектриков. Температурная зависимость P_s^2 кристалла $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 280$ К представлена на вставке рис. 1, а. Видно, что в температурной области вблизи ФП экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию и температурная зависимость P_s описывается классической критической экспонентой с $\beta = 0.5$. По углу наклона этой прямой была оценена величина нелинейности. Коэффициент B этих кристаллов в сегнетоэлектрической фазе вблизи T_c имеет величину $0.85 \cdot 10^{13} \text{ V} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{C}^{-3}$. Полученное значение B достаточно близко к значениям этого коэффициента, определенным в [9] для образцов типа А из измерений диэлектрической нелинейности.

В то же время на образцах типа В (в отличие от образцов типа А) в некотором интервале температур, прилегающем в ФП, наблюдаются „двойные“ петли диэлектрического гистерезиса. Типичная трансформация петли гистерезиса при нагревании для образца с $T_c = 316$ К показана на рис. 2. Как следует из рисунка, двойная петля начинает проявляться при некоторой температуре T_1 , которая на ~ 30 К ниже температуры сегнетоэлектрического ФП, определенного по максимуму зависимости $\varepsilon(T)$. В образцах разного состава (имеющих различные значения T_c) температура T_1 на 25–30 К ниже T_c .

Нормальная прямоугольная петля диэлектрического гистерезиса, которая наблюдается ниже T_1 (петля 1 на рис. 2), при повышении температуры начинает трансформироваться сначала в „трояную“ петлю. Последняя представляет собой суперпозицию обычной прямоугольной петли и двойной петли (петли 2–4 на рис. 2). При дальнейшем повышении температуры (петли 5, 6 на рис. 2) наблюдаются только двойные петли гистерезиса.

Температурная трансформация петель гистерезиса образцов типа В существенно отличается от описанных ранее для других сегнетоэлектриков. В случае ФП первого рода сегнетоэлектрик \leftrightarrow параэлектрик двойные петли гистерезиса имеют место при $T > T_c$ и связаны со смещением T_c под действием внешнего электрического поля. В кристаллах, имеющих ФП из сегнетоэлектрического в антисегнетоэлектрическое состояние, причина образования двойных петель гистерезиса принципиально такая же. Поведение петель гистерезиса в образцах типа В внешне напоминает зависимость переполаризации в синусоидальном поле кристаллов LaBGeO_5 (LBGO) [12], где сложная форма петель гистерезиса связывается с наличием некоторой промежуточной фазы. Однако для образцов типа В каких-либо признаков структурных изменений при температуре T_1 не обнаружено.

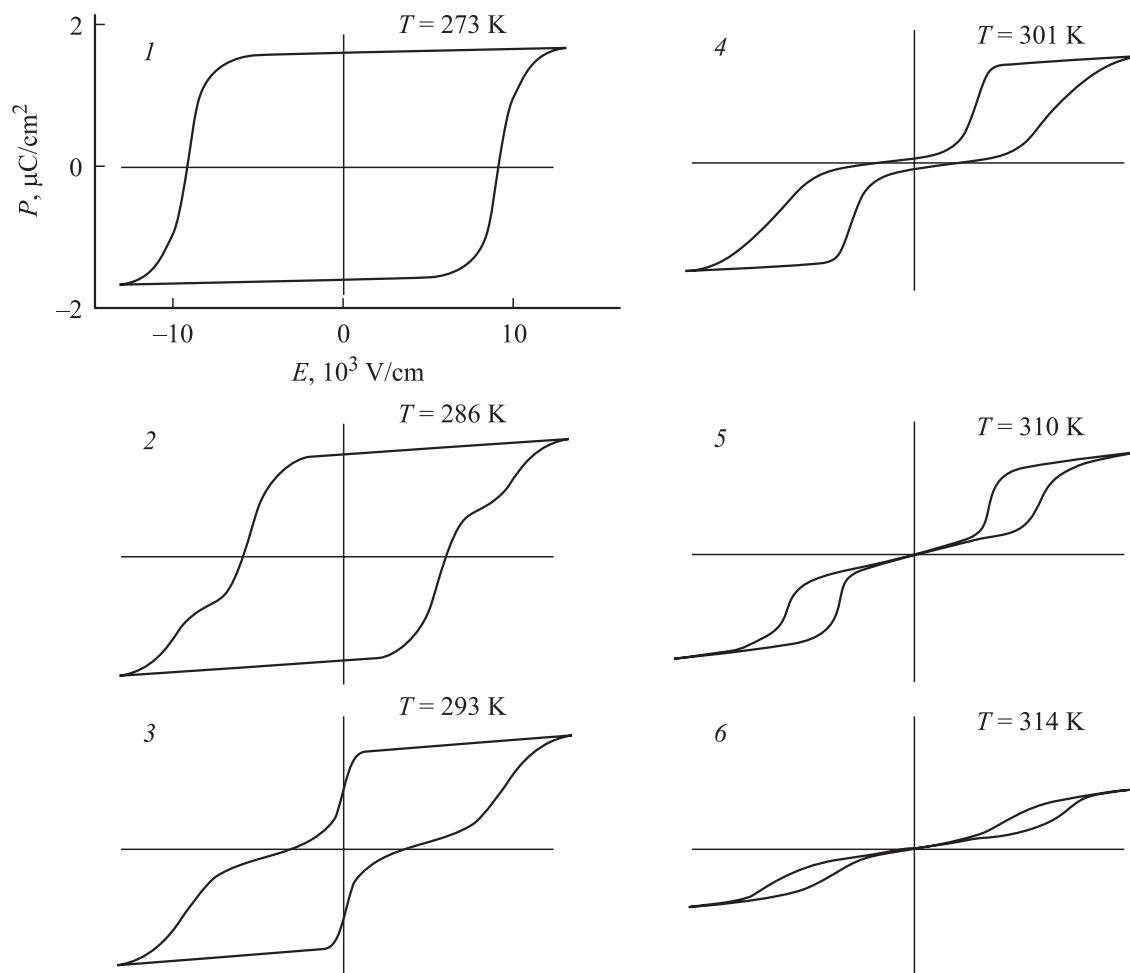


Рис. 2. Изменение формы петли диэлектрического гистерезиса кристалла $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 315$ К в зависимости от температуры.

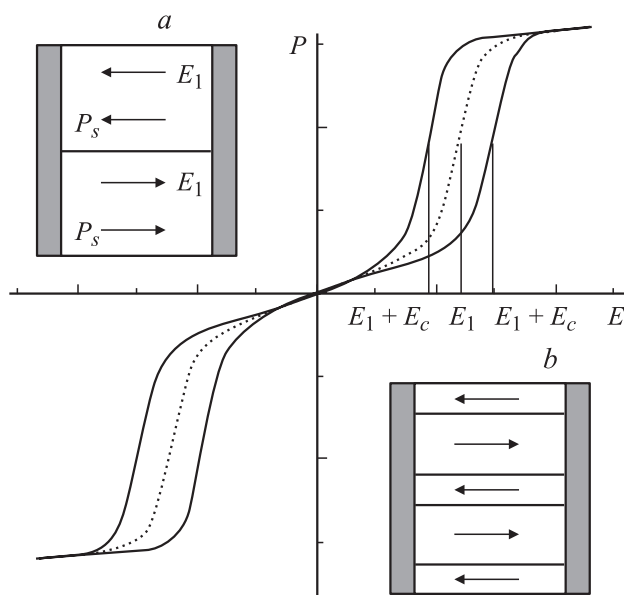


Рис. 3. Схематическое пояснение возможности возникновения двойных петель диэлектрического гистерезиса при стабилизации P_s . *a* — внешнее поле $E = 0$; *b* — внешнее поле $E > E_1$.

Формально поведение петель гистерезиса в образцах типа *B* при изменении температуры можно объяснить возникновением некоторого поля, ориентирующего P_s . Это поле должно быть знакопеременным. В таком случае это внутреннее поле приведет к образованию периодической доменной структуры, схематически изображенной на рис. 3. Суперпозиция внешнего синусоидального поля и внутреннего поля приведет к возникновению двойных петель гистерезиса. Тот факт, что наблюдаемые двойные петли гистерезиса симметричные, свидетельствует о равном количестве противоположно ориентированных доменов.

Таким образом, предполагается, что в кристаллах $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ типа *B* существуют внутренние поля, которые при температуре выше T_1 приводят к процессу стабилизации доменной структуры. Так, при температуре возникновения „трояных“ петель гистерезиса (петли 2 и 3 на рис. 2) стабилизируется небольшая часть P_s , а основной объем образца переполаризуется обычным образом по прямоугольной петле. По мере возрастания температуры все большая часть P_s стабилизируется и при температурах наблюдения петель 5 и 6 (рис. 2),

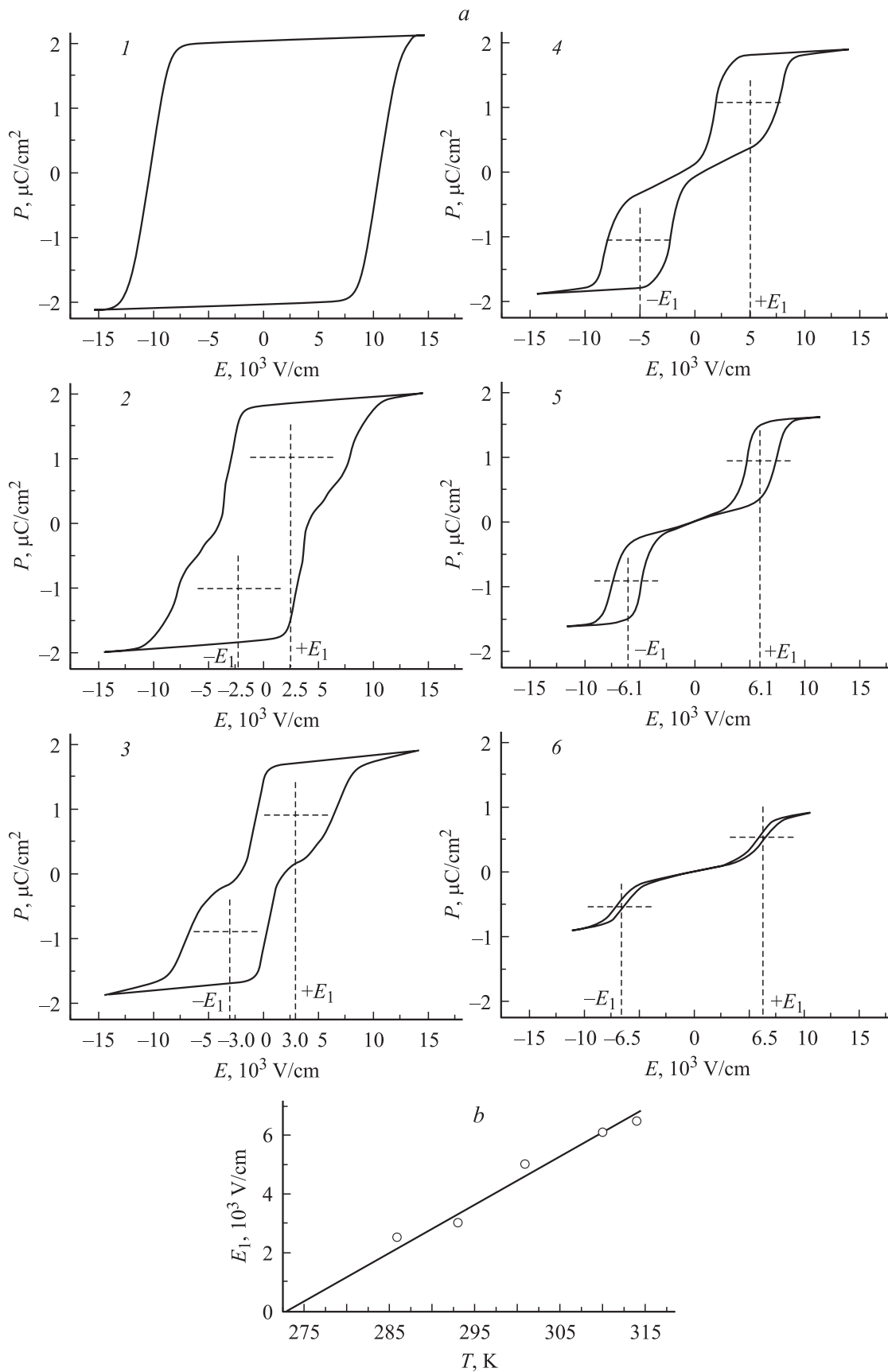


Рис. 4. Температурная зависимость поля E_1 , определенная по двойным петлям гистерезиса. *a* — методика нахождения E_1 из экспериментальных петель. Штриховые линии в обоих направлениях E определяют $+E_1$ и $-E_1$. Численные значения E_1 приведены ниже масштаба по оси E . Номера петель гистерезиса соответствуют номерам на *b* — зависимость $+E_1(T)$.

вся P_s застabilизирована и возникает антипараллельная доменная структура, причем объемы областей с различными направлениями P_s одинаковы.

Электрическое поле E_1 на рис. 3 соответствует полю $E = 0$ при наблюдении обычных петель диэлектрического гистерезиса. Исходя из температурной трансформации двойных петель гистерезиса (рис. 2), было прослежено изменение поля E_1 по мере нагревания образца типа B от T_1 до T_c . Полученные результаты представлены на рис. 4. На рис. 4, a показана методика нахождения E_1 при фиксированных температурах. Величины $+E_1$ и $-E_1$ соответствуют различным направлениям переполяризующего поля. На рис. 4, b показана температурная зависимость $+E_1$. Видно, что поле E_1 линейно увеличивается с ростом температуры. Можно предположить, что такое поведение E_1 является следствием линейной зависимости от температуры внутренних сил, вызывающих стабилизацию P_s в кристаллах $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c > 300$ К.

3. Пироэлектрические свойства кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$)

В предыдущем разделе рассмотрено переключение P_s кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ в синусоидальных полях. Предложенное объяснение стабилизации P_s и возникновение петель гистерезиса сложной формы опирается на особенности доменной структуры этих кристаллов. Известно, что доменная структура сегнетоэлектрика чувствительна к внутренним электрическим и механическим полям. Механизм ее переключения определяет форму петлю P – E -гистерезиса. К сожалению, прямых наблюдений доменной структуры кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ и исследований ее температурной зависимости нет. Данное обстоятельство связано с тем, что поляризационно-оптические методы для кристаллов данной симметрии непригодны, а другие методы не позволяют изучать домены в динамике. Однако предположение о характере доменной структуры исследуемых образцов можно сделать из косвенных данных, полученных, например, при исследовании пироэлектрического эффекта в них, так как изменение доменной структуры сегнетоэлектриков отражается на температурной зависимости пиротока. Измерения зависимости пиротокосвойств образцов типа A и B проводились как без предварительной поляризации, так и на предварительно поляризованных образцах. В первом случае наблюдается естественная униполярность образцов, а во втором — можно рассчитать P_s образца. При измерениях на поляризованных образцах внешнее электрическое поле $\sim 7 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ прикладывалось к образцу в парафазе, затем образец охлаждался под полем до температур на 10–15 К ниже T_1 и выдерживался при постоянной температуре ~ 1 ч. После снятия внешнего поля пироэффект исследовался в режиме нагревания.

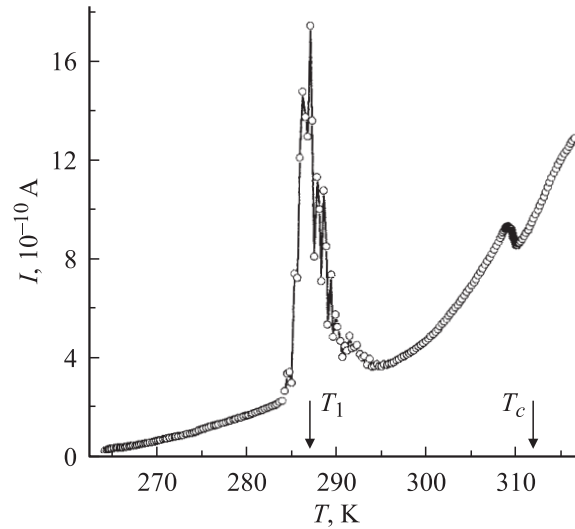


Рис. 5. Температурная зависимость пиротока в кристаллах $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 312$ К при предварительной поляризации образца.

При исследовании образцов типа A (на примере кристалла с $T_c = 280$ К) получено следующее. В случае неполяризованного образца путем графического интегрирования температурной зависимости пироэлектрического коэффициента γ получена температурная зависимость P_s , имеющая обычный вид, характерный для сегнетоэлектриков с ФП второго рода. При охлаждении на ≈ 10 К от T_c величина $P_s = 0.5 \cdot \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. В случае поляризованного образца величина пиротока вдали от T_c в 2–3 раза выше, чем в неполяризованном. При нагреве от температуры приблизительно на 20 К ниже T_c пироток плавно возрастает и при температуре на ~ 2 К ниже T_c имеет максимум, который, как известно, связан с исчезновением доменной структуры в кристалле. При дальнейшем нагреве пироток достаточно быстро уменьшается и при температуре на 1–2 К выше T_c спадает до нуля. В исследованном интервале температур ($T_c - T \approx 30$ К) других аномалий в поведении пиротока не наблюдалось. Путем графического интегрирования кривой $\gamma(T)$ получена зависимость $P_s(T)$ для предварительно поляризованного образца типа A . Эта зависимость аналогична представленной на рис. 1, a , где температурная зависимость P_s измерялась по петлям диэлектрического гистерезиса.

Следовательно, для предварительно поляризованных образцов типа A в исследованном интервале температур наблюдается обычное для монодоменного образца поведение пиротока. Причем в этом интервале температур не наблюдается заметной перестройки доменной структуры за исключением области температур вблизи ФП.

При исследовании образцов типа B (на примере кристаллов с $T_c = 312$ К) установлено, что пироэлектрические свойства этих кристаллов качественно отличаются от таковых для образцов типа A . Так, кристаллы с $T_c = 312$ К, если они предварительно не были поляризо-

ваны, ведут себя как полидоменные образцы, т. е. наблюдаются небольшая величина пиротока в сегнетофазе и небольшой пик вблизи ФП. Однако если этот же образец предварительно поляризовать, то температурная зависимость пиротока качественно изменится. Полученные данные представлены на рис. 5. Как следует из этого рисунка, при нагреве от $T = T_c - 50$ К значение пиротока медленно возрастает и при температуре $T_1 = 287$ К наблюдается отчетливый максимум пиротока. При дальнейшем нагревании образца пироток слабо возрастает и вблизи T_c наблюдается небольшая аномалия.

Как известно, поведение пиротока полностью определяется температурной зависимостью поляризации образца. Следовательно, образец типа *B*, охлажденный под полем до $T = T_1 - 20$ К, является монодоменным. В ходе нагревания до T_1 величина P_s уменьшается. В области температуры T_1 монодоменное состояние разрушается, и образец переходит в полидоменное состояние. Наблюдаемый в районе T_1 пик пиротока отражает, по-видимому, процесс перестройки доменной структуры исследуемого образца. Малое значение пиротока в области температур $T > T_1$ указывает на равенство числа антипараллельно ориентированных доменов.

Перестройка доменной структуры происходит в сегнетофазе при температуре, достаточно удаленной от T_c (25–30 К для разных образцов). Следовательно, представляется целесообразным искать причину аномального поведения петель P – E -гистерезиса, которая не связана непосредственно с ФП. Подтверждением этому служат результаты проведенных нами тщательных исследований зависимостей $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ вблизи T_1 , где не обнаружено заметных аномалий.

Таким образом, из исследованных температурных зависимостей пиротока в образцах типа *B*, получены косвенные данные о перестройке доменной структуры вблизи T_1 , в результате которой образец становится полидоменным с практически равным числом антипараллельно ориентированных доменов.

4. Обсуждение результатов

Информация о наблюдении P – E -петель сложной формы и косвенные данные о спонтанной перестройке доменной структуры при температурах, достаточно удаленных от T_c , опубликована для нескольких сегнетоэлектриков. Так, в кристаллах LBGO характерная для сегнетоэлектриков петля гистерезиса наблюдалась только выше 523 К вплоть до температуры ФП [12]. Реверсируемая часть P_s возрастала с ростом температуры, и петли P – E -гистерезиса становились симметричными и насыщенными при $T = 673$ К. Выше этой температуры наблюдалось постепенное уменьшение P_s и ее исчезновение при $T_c = 803$ К. Отмечается, что в интервале 723–753 К петли гистерезиса имеют форму, напоминающую „трояные“ петли. Такие петли, по мнению авторов [12], свидетельствуют о возможном наличии фазы, индуцируемой внешним электрическим

полем, или возникновении состояния с субрешеточной поляризацией. Проведенные авторами [13] исследования пиросвойств кристаллов LBGO в широком интервале температур, включающем T_c , не обнаружили аномалий пиротока в области температур возникновения „трояных“ петель гистерезиса. Это указывает на отсутствие перестройки доменной структуры в данной области температуры.

В кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ кроме пика γ вблизи T_c обнаружен [14] низкотемпературный максимум γ , величина которого и его положение на температурной шкале зависят от времени приложения поляризуемого поля. Этот максимум авторы [14] связывают с перестройкой доменной структуры в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Исследование пирозлектрических свойств кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c > 300$ К показало, что в них вдали от T_c происходит перестройка доменной структуры. Причина такой перестройки вблизи T_1 не вполне ясна и, возможно, связана с существованием в этих кристаллах строго периодических дефектов, вызывающих при определенных условиях возникновение регулярной доменной структуры (РДС). Особенностью такой структуры является периодическое расположение доменов одинакового объема с антипараллельной ориентацией P_s в соседних доменах. Эти дефекты могут возникать в процессе выращивания, как например, в процессе выращивания кристаллов LiNbO_3 с примесями Gd^{3+} , Y^{3+} , Dy^{3+} и Nd^{3+} , где формируется РДС на основе вращательных полос роста [15,16].

Монокристаллы системы $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ – $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ можно рассматривать в некотором смысле как кристаллы с дефектами. При этом возможной причиной качественного изменения физических свойств кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ при сравнении со свойствами LNG включая и возможность возникновения двойных петель P – E -гистерезиса могут быть вариации структуры кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ при изменении соотношения Li и Na в этом материале.

Со стороны физических свойств при уменьшении содержания Na и соответствующем увеличении Li наблюдается аномально большое смещение T_c в сторону высоких температур [8], причем скорость смещения T_c в зависимости от содержания Na имеет излом вблизи состава $\text{Li}_{1.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ge}_4\text{O}_9$. Кроме того наблюдаются аномалии в поведении нелинейных диэлектрических свойств и петель P – E -гистерезиса кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $0.2 \leq x \leq 0.3$. Согласно рентгеноструктурным данным [17], атомы Li в LNG занимают в элементарной ячейке положения с позиционной симметрией $8(f)$, причем половина этих положений свободна, а атомы Na занимают положения с позиционной симметрией $4(c)$. Причем в рамках единого структурного типа разрешена замена одного и двух крупных ионов Na на Li [18]. Это приводит к существованию конкретных членов дискретного изоморфного ряда $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9 \leftrightarrow \text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ge}_4\text{O}_9 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Проведенные нами исследования по выращиванию кристал-

лов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ при плавном уменьшении содержания Na подтверждают дискретность этого изоморфного ряда [8]. Так, в области концентраций $0 < x < 0.2$ не удалось вырастить монокристаллы $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$.

При уменьшении содержания ионов Na в соединении $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, ионы Li, избыточные по сравнению с $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, могут занимать либо собственные положения $8(f)$, либо положения с симметрией $4(c)$, освобождаемые ионами Na. В первом случае будет нарушаться электронейтральность кристаллической решетки, так как незанятые позиции $8(f)$ -симметрии являются электронейтральными и при замещении этой позиции ионом Li необходима компенсация заряда. Поэтому предполагается более вероятным замещение ионом Li положения с позиционной симметрией $4(c)$, незанятого ионами Na. Хотя в этом случае электронейтральность решетки не будет нарушаться, но из-за различия в размерах ионов Na (95 nm) и Li (60 nm), процесс упорядочения Li и Na в подрешетке Na приведет к возникновению внутренних механических напряжений и росту упругой энергии решетки при увеличении концентрации Li в положениях, не занятых Na. Возникающие механические напряжения будут анизотропными, так как, согласно [17], при переходе от соединения $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ к $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ параметр решетки a уменьшается на 0.21%, b — на 0.85% и c — на 0.75%. Такие внутренние механические напряжения могут привести к смещению T_c , что и наблюдается экспериментально [8,19].

При некотором соотношении щелочных металлов может реализоваться ситуация, когда ионам Li будет энергетически более выгодно занимать электронейтральные вакантные положения $8(f)$ -симметрии. Это приведет к образованию системы заряженных дефектов. Кроме того, произойдет изменение локальной симметрии решетки, так как в некоторых областях решетки все существующие положения с симметрией $8(f)$ будут заняты ионами Li.

Исходя из экспериментально обнаруженных изменений физических свойств кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, вызванных уменьшением содержания Na (например, необычное поведение смещения T_c), можно предположить, что до содержания Na, соответствующего соединению $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c < 300$ K, избыточные по сравнению с LNG ионы Li занимают положения атомов Na. При дальнейшем уменьшении содержания Na в кристаллах $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c > 300$ K избыточные атомы Li начинают занимать электрически нейтральные положения в решетке с позиционной симметрией $8(f)$, что приводит к более радикальному изменению физических свойств. Так, наблюдается излом в зависимости смещения T_c от концентрации Na и скорость сдвига T_c возрастает более чем в два раза. Однако процесс упорядочения атомов Li в местах решетки с позиционной симметрией $8(f)$ и (c) протекает не до полного замещения вакансий. По-видимому, процесс упорядочения атомов Li и Na настолько сильно нарушает кристалло-химические аспекты соединения $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, что, начиная с некоторого соотношения между Li и Na (исходя из данных

по выращиванию, это состав вблизи $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$ со стороны обедненной Na), кристаллическая решетка становится неустойчивой и возникает две или более фаз (например, $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$).

Список литературы

- [1] Y. Iwata, N. Koyano, M. Machida, M. Wada, A. Sawada. J. Korean Phys. Soc. **32**, S195 (1998).
- [2] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. ФТТ **33**, 3160 (1991).
- [3] M. Wada, Y. Yamashita, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Japan. **62**, 4503 (1993).
- [4] K. Morikawa, T. Atake, M. Wada, T. Yamaguchi. J. Phys. Soc. Japan. **67**, 1994 (1998).
- [5] S. Kamba, E. Buixaderas, I. Gregova, J. Petzelt, T. Yamaguchi, M. Wada. J. Korean Phys. Soc. **32**, S500 (1998).
- [6] E. Buixaderas, S. Kamba, I. Gregova, P. Venek, J. Petzelt, T. Yamaguchi, M. Wada. Phys. Stat. Sol. (b) **214**, 441 (1999).
- [7] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. ФТТ **33**, 1903 (1991).
- [8] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, В.Д. Катков. ФТТ **34**, 309 (1992).
- [9] А.Ю. Кудзин, Д.М. Волнянский. ФТТ **41**, 1070 (1999).
- [10] Д.М. Волнянский, А.Ю. Кудзин, М.Д. Волнянский. ФТТ **48**, 691 (2006).
- [11] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, Д.М. Волнянский. ФТТ **36**, 2785 (1994).
- [12] Y. Uesu, N. Horiushi, E. Osakabe, S. Omori, В.А. Strykov. J. Phys. Soc. Japan **62**, 2522 (1993).
- [13] Е.В. Милов, Б.А. Струков. ФТТ **43**, 495 (2001).
- [14] А.С. Сидоркин, С.Д. Миловидова, А.М. Саввинов, А.Ю. Кудзин, М.А. Шушарьян. Кристаллография **41**, 570 (1996).
- [15] И.И. Наумова. Кристаллография **39**, 1119 (1994).
- [16] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, А.В. Гурьянов, В.Т. Калинин. ФТТ **42**, 1456 (2000).
- [17] H. Vollenkle, A. Wittmann, H. Novotny. Monats Chem. **10**, 79 (1969).
- [18] Р.Г. Матвеева, В.В. Илюхин, Н.В. Белов. Докл. АН СССР **213**, 584 (1973).
- [19] M. Wada, Y. Yamashita, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Japan. **62**, 14 (1993).