

УДК 539.26 : 548.734.32

НОВЫЙ НЕСОИЗМЕРИМЫЙ КРИСТАЛЛ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

В. В. Зарецкий, Я. В. Бурак

Обнаружен новый несоизмеримый кристалл $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с волновым вектором модуляции $\mathbf{q} = \delta \mathbf{c}^*$ ($\delta = 0.035$ при $T = 300$ К). Несоизмеримая фаза существует вплоть до температуры жидкого азота. Проведены прецизионные измерения параметров решетки a и c , а также интенсивностей брэгговских рефлексов в области температур 80—300 К. Обнаружен удивительный каскад фазовых переходов: количество и величина скачков параметров решетки и интенсивности брэгговских рефлексов зависят от порядкового номера термоциклирования.

Тетраборат лития — ТБЛ ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $I4_1cd$, $Z=8$, $a=9.477$ Å, $c=10.286$ Å) — является пьезоэлектриком с полярной осью вдоль направления [001], не обладающим сегнетоэлектрическими свойствами [1–3]. Пьезоэлектрические постоянные $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ g_{33} и g_h достигают рекордно больших значений и равны при комнатной температуре соответственно 270×10^{-3} и $100 \cdot 10^{-3}$ В·м/Н. Пьезоэлектрический коэффициент ρ с уменьшением температуры по абсолютной величине растет и изменяется от $\rho = -0.3 \cdot 10^{-4}$ (300 К) до $\rho = -1.2 \cdot 10^{-4}$ К/м²·К° (120 К) [2]. В тетраборате лития, не возбужденном жесткими квантами, при изменении температуры в области 80—250 К впервые обнаружены всплески термосцинтилляции (свечения) [3], а ультразвуковые и дилатометрические исследования указывают на возможное существование в этой области температур большого числа фазовых переходов [4].

В настоящей работе представлены результаты температурных рентгенографических исследований основных структурных и сверхструктурных характеристик монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в области температур 80—400 К.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы ТБЛ выращивались методом Чохральского в атмосфере воздуха из стехиометрического расплава в направлениях [100] и [001]. Для измерений использовались монокристаллы в виде пластинок размерами $4 \times 3 \times 1$ мм (твёрдость по шкале Мооса ~ 6). Качество и совершенство образцов контролировались лауэ-съемками.

Рентгенографические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре «Rigaku—Denki» по методике [5]. Все измерения проводились в режиме нагревания со скоростью 0.2 К/мин с температурным шагом $\Delta T = 0.5 \div 1$ К.

2. Экспериментальные результаты

Результаты исследований показали (рис. 1), что параметр решетки $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a с увеличением температуры возрастает, а параметр решетки c уменьшается. В области температур 350—370 К $c(T)$ изменяет свой ход и параметр решетки c начинает увеличиваться. Прецизионные значения a и c при $T = 280$ К соответственно равны 9.47570 ± 0.00025 и 10.28590 ± 0.00020 Å.

На температурной зависимости параметра решетки c при $T_1=118.5$ и $T_2=147$ К наблюдаются два больших скачка, $\Delta c_1=0.00140$ и $\Delta c_2=0.00400$ Å (рис. 1). При этих же температурах скачки обнаружены и на $a(T)$, но гораздо меньшей величины. При $T=95$ К $c(T)$ и $a(T)$ испытывают излом (см. также вставку на рис. 1, a), которому на температурной зависимости интенсивности брэгговского рефлекса (00.12) соответствует минимум (рис. 1, b).

При последующих циклах измерений в области температур 80—260 К было обнаружено крайне необычное поведение $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, не свойственное для твердых тел и ранее не наблюдавшееся, насколько нам известно, у других объектов. Обнаруженное явление заключается в следующем

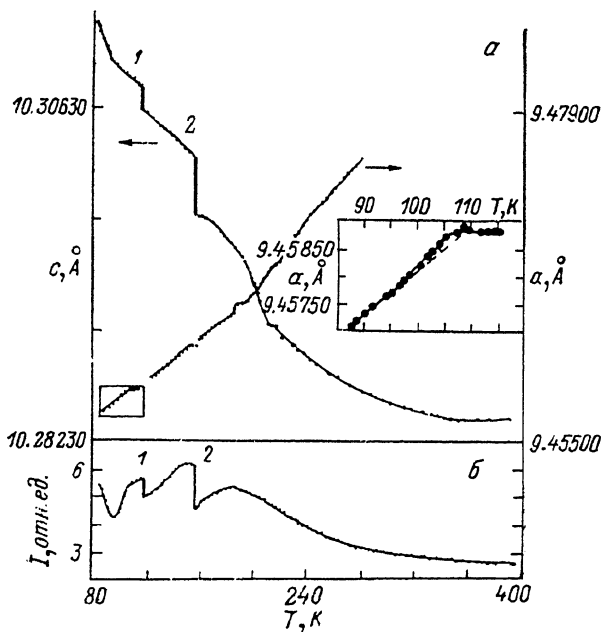


Рис. 1. Температурные зависимости параметров решетки ТБЛ a и c (a) и интенсивности брэгговского рефлекса (00.12) (b) при первом цикле термоциклирования ($n=1$).

(рис. 2): параметр решетки c в указанной выше области температур испытывает довольно значительные скачки, причем количество и величина скачков зависят от порядкового номера термоциклирования. Одновременно со скачками параметра c происходят резкие изменения интенсивности I брэгговских рефлексов, сопровождаемые незначительным уменьшением полуширины рефлексов (рис. 2, $g-e$). Характер аномалий позволяет сделать вывод о том, что в области температур 80—260 К $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ испытывает фазовые переходы I рода. На кривых $c(T)$ характер распределения скачков меняется от порядкового номера n термоциклирования: с ростом n растет число скачков, причем температуры скачков для разных циклов измерений не совпадают, $T_m^{(n1)} \neq T_m^{(n2)}$, m — номер скачка. Например, $T_3^1=160$, $T_3^0=120$ К (4, 10 — порядковые номера термоциклирования; 3 — номер скачка). Следует отметить, что общий ход $I(T)$ также необычен: с повышением температуры интенсивность рефлексов растет, а в области температур 200—240 К (для разных циклов своя определенная температура) намечается тенденция к уменьшению I . С дальнейшим ростом температуры интенсивность брэгговских рефлексов монотонно уменьшается (рис. 2). Аномалия на $c(T)$ в виде излома (95 К) сохраняется для всех циклов термоциклирования (рис. 1, a ; 2, $a-g$; 3) и с ростом n имеет тенденцию к сглаживанию (угол φ уменьшается; рис. 2). При $n=10$ один из скачков ($m=1$) по температуре «совпал» с изломом на $c(T)$ (см. вставку к рис. 2, g). Этот факт указывает на следующее обстоятельство: в кри-

статле происходят какие-то процессы (ответственные за стимулированные термоциклированием аномалии), которые на «фоне» обычного поведения кристалла имеют независимый (самостоятельный) характер. Скачкообразное расширение кристалла ТБЛ обнаруживается только в области 80—260 К и полностью отсутствует при более высоких температурах. При температурах ниже 80 К измерения не проводились.

Следует отметить, что при первоначальных циклах измерений в некоторых температурных областях обнаруживается «инвариантность»¹ в тепловом расширении $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, которая при последующих циклах измерений исче-

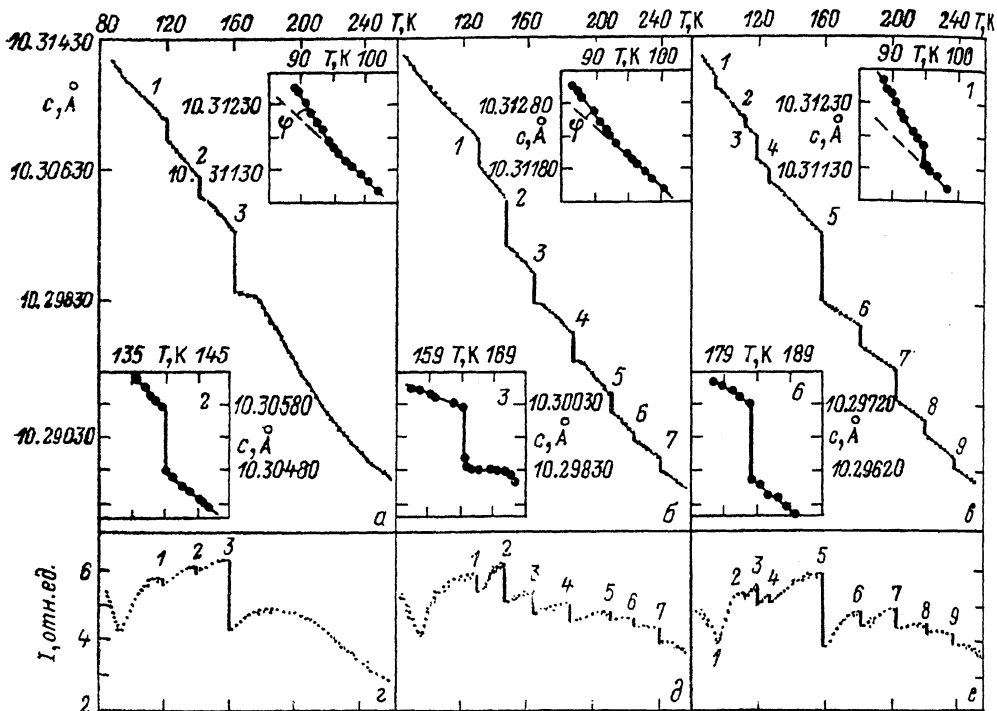


Рис. 2. Температурные зависимости параметра решетки ТБЛ с (а—с) и интенсивностей брэгговского рефлекса (00.12) (д—е) в области температур 80—260 К при 4-м ($n=4$) (а, д), 7-м ($n=7$) (б, е) и 10-м ($n=10$) (с, е) циклах термоциклирования.

зает (рис. 1, 3). Так как инвариантный эффект наблюдается во многих несоизмеримых кристаллах [5—9], нами были проведены рентгенографические эксперименты по обнаружению несоизмеримых спутников в ТБЛ. Поиск увенчался успехом: вдоль направления [00L] обнаружены сверхструктурные рефлексы $(0, 0, l \pm \delta)$,² интенсивность которых приблизительно на три порядка меньше интенсивности брэгговских рефлексов (рис. 4). Сечения, проведенные вблизи узлов обратного пространства, показали, что волновой вектор модуляции строго параллелен оси c^* , т. е. $\mathbf{q} = \delta \mathbf{c}^*$. Период сверхструктуры был рассчитан по формуле

$$\Delta\theta = \lambda/2L \cos \theta, \quad (1)$$

где $\Delta\theta$ — угловое расстояние спутника до ближайшего рефлекса в радианах; λ — длина излучения; L — период модуляции; θ — угол отражения спутника. Период модуляции оказался очень большим и сильно зависящим от температуры ($L=290 \text{ \AA}$ при $T=300 \text{ К}$ и $L=440 \text{ \AA}$ при $T=87 \text{ К}$). Спутники наблюдались вплоть до 400 К, но экспериментальные

¹ «Инвариантность» — отсутствие теплового расширения кристалла (коэффициент теплового расширения $\alpha=0$) вдоль одного или нескольких кристаллографических направлений [6].

² δ — параметр несоизмеримости.

ограничения по температуре не позволили нам определить высокотемпературную границу несоизмеримой фазы. Низкотемпературная граница несоизмеримой фазы (если она существует) находится ниже 80 К.

Было замечено, что термоциклирование сильно влияет и на поведение спутников. При первых циклах измерений отношение интенсивности вну-

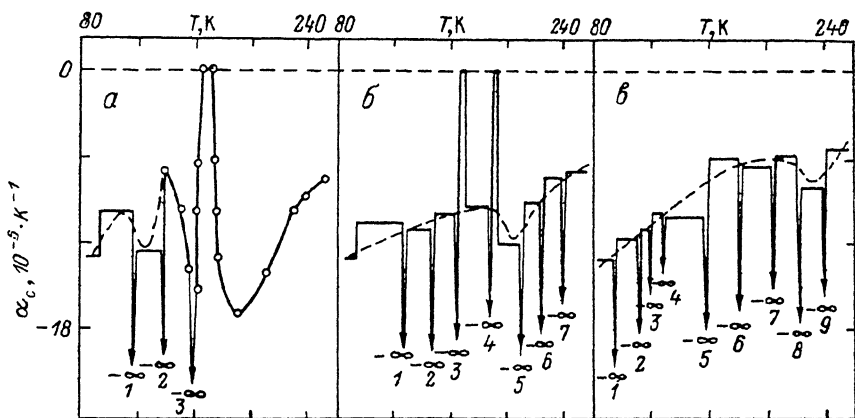


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения ТБЛ α_c при $n=4$ (а), 7 (б) и 10 (в).

треннего спутника (левый, рис. 4) к интенсивности внешнего спутника (правый) как при температуре жидкого азота, так и при $T=300$ К равняется ~ 2 ($I_{\text{внут.}}/I_{\text{внеш.}} \sim 2$). При последующих циклах термоциклирования ($n > 5$) происходит перераспределение интенсивности между спутниками и при $T=80$ К $I_{\text{внут.}}/I_{\text{внеш.}}$ становится равным ~ 0.5 , хотя при $T=300$ К это отношение остается прежним и равняется 2 (рис. 4). Такие «превращения» с спутниками ранее для несоизмеримых кристаллов не наблюдались и могут свидетельствовать о серьезных преобразованиях в сверхструктуре в области температур 80–260 К, обусловленных термоциклированием. Как раз в этой области температур обнаружен необычный каскад скачков (аномалий) на $c(T)$ (рис. 2).

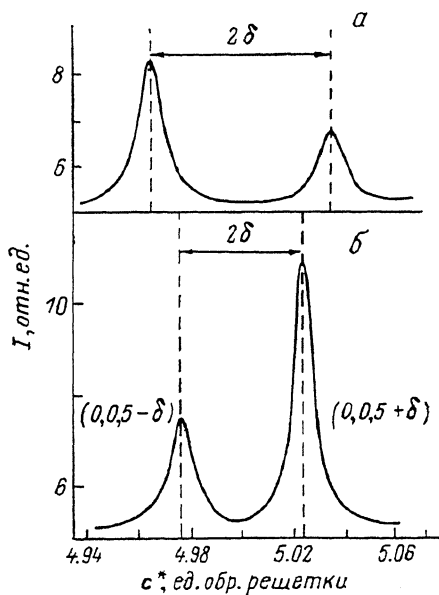


Рис. 4. Профили спутников $(0\ 0\ 5 \pm \delta)$ при $T=300$ (а) и 87 К (б).

Профили спутников записаны для разных циклов термоциклирования. Т (К), δ : а — 300, 0.035; б — 87, 0.023.

Для того чтобы вернуть кристалл ТБЛ в первоначальное состояние («as grown»), ему необходимо в незажатом состоянии «отдохнуть» около трех недель при комнатной температуре. После этого проводимые измерения вновь обнаруживают зависимость физических свойств $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ от термоциклирования такого же характера, как описывалось в начале статьи.

Таким образом, в настоящей работе обнаружен новый несоизмеримый кристалл $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ с волновым вектором модуляции $\mathbf{q}=\delta\mathbf{c}^*$ ($\delta=0.035$ при $T=300$ К) и широкой температурной областью существования несоизмеримой фазы. Впервые обнаружены фазовые переходы, стимулированные

термоциклированием (СТЦ ФП). Установлено, что количество СТЦ фазовых переходов зависит от порядкового номера термоциклирования. Обнаружены фазовый переход II рода при $T=95$ К и аномальное поведение температурной зависимости интенсивности брэгговских рефлексов в температурной области существования СТЦ фазовых переходов.

Авторы признательны А. П. Леванюку за интерес к работе и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Krogh-Moe R. // J. Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 190—193.
- [2] Bhalla A. S., Cross L. E., Whatmore R. W. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 727—729.
- [3] Антоняк О. Т., Бурак Я. В., Лысейко И. Т., Хапко А. З., Пидзырайло А. С. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. № 3. С. 550—553.
- [4] Борман К. Я., Бурак Я. В., Перро И. Т., Кувдзиньщ М. А., Лысейко И. Т. // Актуальные проблемы физики и химии сегнетоэлектриков. Рига, Латв. ГУ, 1987. С. 140—153.
- [5] Зарецкий В. В. // Автореф. канд. дис. Минск, 1986. 264 с.
- [6] Зарецкий В. В., Сошников Л. Е., Хасанов С. С., Шехтман В. Ш. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 952—956.
- [7] Парсамян Т. К., Хасанов С. С., Шехтман В. Ш. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1665—1668.
- [8] Зарецкий В. В., Шелег А. У. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 4. С. 166—169.
- [9] Зарецкий В. В., Шелег А. У. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 1. С. 63—71.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
19 декабря 1988 г.