

## Рентгенографические исследования кристаллографических параметров и теплового расширения кристаллов $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$

© А.У. Шелег, Е.М. Зуб, Л.А. Стремоухова, А.М. Лугинец

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 19 декабря 1996 г.)

Рентгенографическим методом в интервале температур 80–300 К измерены параметры кристаллической решетки  $a$  и  $c$  кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ . По измеренным значениям параметров рассчитаны коэффициенты теплового расширения (КТР)  $\alpha$ . Обнаружена значительная анизотропия теплового расширения. Показано, что КТР вдоль оси  $c$   $\alpha_c$  на порядок больше, чем КТР  $\alpha_a$  в плоскости, перпендикулярной этой оси. Установлено, что в области температур 80–190 К КТР  $\alpha_a$  становится отрицательным.

Кристаллы  $\beta$ -бората бария ( $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ) являются новыми нелинейными оптическими материалами и представляют значительный практический интерес. В широкой спектральной области они обладают большим эффектом нелинейности оптических свойств и высоким коэффициентом преобразования, что указывает на перспективность применения этих кристаллов в качестве преобразователей частоты лазерного излучения [1–3]. Кристаллы  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  являются низкотемпературной модификацией  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и имеют тригональную кристаллическую структуру (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 8.380 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96.65^\circ$  (в гексагональных осях  $a = b = 12.519 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.723 \text{ \AA}$  [4]). Существует и высокотемпературная форма бората бария ( $\alpha$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ), кристаллизующаяся также в тригональную кристаллическую структуру (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) с параметрами элементарной ячейки в гексагональных осях  $a = b = 7.235 \text{ \AA}$ ,  $c = 39.192 \text{ \AA}$  [5]. Кристаллы  $\alpha$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  имеют centrosymmetric кристаллическую структуру, в то время как  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  являются неcentrosymmetric и представляют наибольший практический интерес как нелинейные оптические материалы. Оптические свойства  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , характеризующие их как преобразователи лазерного излучения, достаточно хорошо изучены, в то время как динамические характеристики этих кристаллов только начинают исследоваться. В [6] приведены результаты исследования теплового расширения  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  в широкой области температур выше комнатной и показано, что эти кристаллы обладают сильной анизотропией теплового расширения.

Представляло значительный интерес исследовать кристаллографические параметры и тепловое расширение кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  в области низких температур, тем более что такие сведения в литературе отсутствуют. Кристаллы  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  выращивались из раствора в расплаве на затравку с поверхности раствора-расплава системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{BaO}$  по технологии, приведенной в [7]. Синтез проводился в печи с вертикальным расположением  $\text{SiC}$ -нагревателей. Температура контролировалась платина-платинородиевой термопарой. Точность поддержания температуры прецизионным терморегулятором была не ниже 0.1 К. В качестве затравок использовались

пластинки  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , поверхности которых совпадали с кристаллографическими плоскостями (001). Выращивание проводилось методом непрерывного снижения температуры со скоростью  $\sim 0.05-0.3 \text{ K/h}$ . Кристаллы вытягивались со скоростью  $\sim 1 \text{ mm/day}$ . Выращенные кристаллические булы медленно охлаждались со скоростью  $\sim 15-20 \text{ K/h}$  до комнатной температуры. Кристаллы, полученные таким образом, имели размеры  $\sim 70 \text{ mm}$  в диаметре и  $\sim 10 \text{ mm}$  по высоте.

Кристаллографические параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$   $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  определялись рентгенографическим методом в области температур 80–300 К. Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре TUR-M62 с использованием  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения и низкотемпературной рентгеновской камеры фирмы "Rigaku". Образцами служили монокристаллические пластинки размером  $\approx 5 \times 4 \times 1 \text{ mm}$ , поверхности которых были выведены параллельно кристаллографическим плоскостям (001) и ( $h00$ ) с точностью  $\approx 3-5'$ . Регистрация дифракционных спектров проводилась методом непрерывного сканирования по схеме  $\Theta-2\Theta$  с записью профилей интенсивностей рефлексов на перфоленту. Параметры элементарной ячейки  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$   $a$  и  $c$  определялись соответственно по углам отражения рефлексов 12.00 и 00.12, рассчитанным по центру тяжести профилей. Конечные результаты представляли собой усредненные значения, полученные из 3–5 измерений при каждой температуре. Температура образца задавалась блоком регулировки, выполненным на остоле регулятора температуры, и контролировалась медь-константановой термопарой. Эта система позволяла поддерживать температуру с точностью до 0.1 К в исследуемой области температур. Перед каждой записью профиля интенсивности дифракционного рефлекса образец термостатировался  $\sim 20 \text{ min}$  при заданной температуре. Измерения параметров  $a$  и  $c$  проводились с температурным шагом 20 К.

На рис. 1 приведены температурные зависимости экспериментальных значений параметров кристаллической решетки  $a$  и  $c$   $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  в области температур 80–300 К. На рис. 2 представлена температурная зависимость объема элементарной ячейки  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , рассчитанная по измеренным параметрам кристаллической решетки. Кривые температурной зависимости параметров решетки

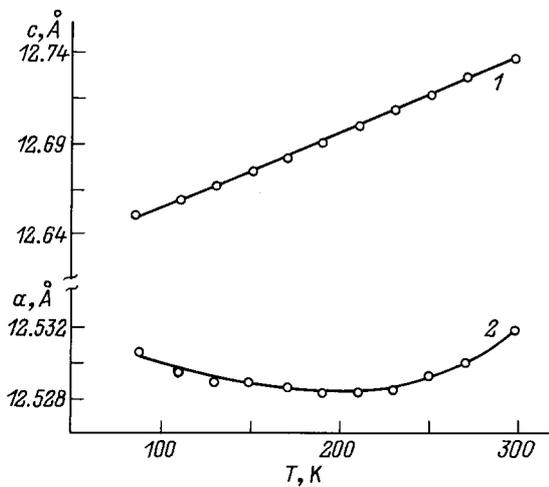


Рис. 1. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки  $c$  (1) и  $a$  (2) кристалла  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

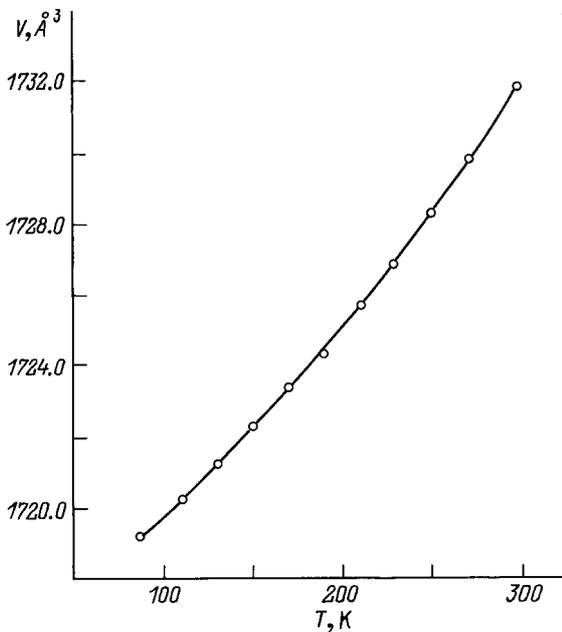


Рис. 2. Изменение объема элементарной ячейки кристалла  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в зависимости от температуры.

$a = f(T)$ ,  $c = f(T)$ , а также объема элементарной ячейки  $V = f(T)$  были аппроксимированы полиномом типа  $L_i = L_0(1 + AT + BT^2 + CT^3 + DT^4)$ . Кривая  $a = f(T)$  аппроксимирована полиномом четвертой степени с коэффициентами  $L_0 = 12.539$ ,  $A = -1.390 \cdot 10^{-5}$ ,  $B = 9.375 \cdot 10^{-8}$ ,  $C = -3.281 \cdot 10^{-10}$ ,  $D = 4.984 \cdot 10^{-13}$ , а кривые  $c = f(T)$  и  $V = f(T)$  — полиномом третьей степени с коэффициентами для  $c = f(T)$   $L_0 = 12.624$ ,  $A = 1.226 \cdot 10^{-5}$ ,  $B = 9.899 \cdot 10^{-8}$ ,  $C = -1.411 \cdot 10^{-10}$  и для  $V = f(T)$   $L_0 = 1716.170$ ,  $A = 1.894 \cdot 10^{-5}$ ,  $B = 2.198 \cdot 10^{-10}$ ,  $C = 6.012 \cdot 10^{-11}$ . Как видно из рис. 1, 2, температурные зависимости экспериментальных значений параметров решетки  $a$ ,  $c$  и объема  $V$  (точки) хоро-

шо описываются используемыми аналитическими выражениями (сплошные линии). Коэффициенты теплового расширения (КТР) в зависимости от температуры были определены из уравнения

$$\alpha = (dL/dT)/L_0 = A + 2BT + 3CT^2 + 4DT^3. \quad (1)$$

Исходя из этого, температурные зависимости линейных КТР кристалла  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в интервале температур 80–300 К вдоль кристаллографических осей  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$  и объемного  $\alpha_V$  могут быть представлены в виде следующих выражений соответственно:

$$\begin{aligned} \alpha_a &= -1.390 \cdot 10^{-5} + 1.875 \cdot 10^{-7}T \\ &\quad - 9.843 \cdot 10^{-10}T^2 + 1.994 \cdot 10^{-12}T^3, \\ \alpha_c &= 1.226 \cdot 10^{-5} + 1.980 \cdot 10^{-7}T \\ &\quad - 4.233 \cdot 10^{-10}T^2, \\ \alpha_V &= 1.894 \cdot 10^{-5} + 4.396 \cdot 10^{-10}T \\ &\quad + 1.804 \cdot 10^{-10}T^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Как следует из приведенных экспериментальных результатов (рис. 1), параметр решетки  $c$   $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в

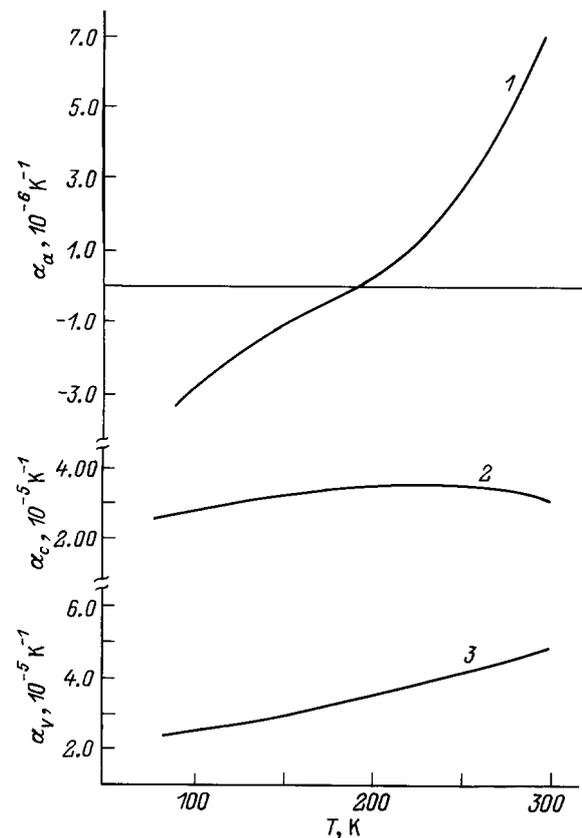


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:  $\alpha_a$  в кристаллографическом направлении, перпендикулярном оси  $c$  (1),  $\alpha_c$  вдоль оси  $c$  (2) и объемного КТР  $\alpha_V$  (3).

исследованной области температур с увеличением температуры плавно растет и изменяется практически линейно. Температурная зависимость  $a = f(T)$  носит более сложный характер. С ростом температуры параметр решетки сначала несколько уменьшается, а потом, начиная с  $T \sim 190$  К, растет. Хотя следует отметить, что в данном интервале температур изменения параметра  $a$  происходят не в сотых долях, как для параметра  $c$ , а в тысячных долях Å. За счет значительного увеличения параметра  $c$  с ростом температуры объем элементарной ячейки  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> также непрерывно увеличивается (рис. 2).

На рис. 3 представлены температурные зависимости КТР в кристаллографическом направлении, перпендикулярном гексагональной оси  $c$  ( $\alpha_a$ ), вдоль оси  $c$  ( $\alpha_c$ ) и объемного ( $\alpha_v$ ). Из этого рисунка следует, что КТР  $\alpha_a$  с ростом температуры увеличивается, но не линейно, а более сложным образом. В области температур 80–190 К  $\alpha_a$  принимает отрицательные значения, обращаясь в нуль при  $T \approx 1909$  К. Температурные зависимости КТР  $\alpha_c$  и  $\alpha_v$ , представленные на этом же рисунке (кривые 2, 3), носят также нелинейный характер, и с ростом температуры значения  $\alpha_c$  и  $\alpha_v$  увеличиваются.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что в кристаллах  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наблюдается сильная анизотропия теплового расширения. Коэффициент теплового расширения вдоль оси  $c$   $\alpha_c$  на порядок больше, чем КТР  $\alpha_a$  в плоскости, перпендикулярной этой оси. Причина такой анизотропии обусловлена кристаллической структурой  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Низкотемпературная форма  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> кристаллизуется в тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой  $R3c$  с шестью формульными единицами в элементарной ячейке. Элементарная кристаллическая ячейка  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> состоит из почти плоских анионных групп (V<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> в виде колец, расположенных перпендикулярно полярной оси  $c$ . Эти кольца представляют собой жесткие стабильные образования с сильными химическими связями между атомами, а сами кольца связаны между собой вдоль оси  $c$  через катионы Ва<sup>2+</sup> слабыми ионными связями Ва–О [1,4]. Поэтому коэффициент теплового расширения вдоль оси  $c$  значительно больший, чем в плоскости, в которой расположены анионные группы (V<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>.

## Список литературы

- [1] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko. J. Appl. Phys. **62**, 5, 1968 (1987).
- [2] W.R. Bosenberg, L.K. Cheng, C.L. Tang. Appl. Phys. Lett. **54**, 1, 13 (1989).
- [3] W.R. Bosenberg, W.S. Pelouch, C.L. Tang. Appl. Phys. Lett. **55**, 19, 1952 (1989).
- [4] R. Frohlich. Z. Krist. **168**, 109 (1984).
- [5] A.D. Mighell, A. Perloff, S. Block. Acta Cryst. **20**, 819 (1966).
- [6] Dai Guigui, Lin Wei, Zheng An, Huang Qingzhen, Liang Jingkui. J. Am. Cer. Soc. **73**, 8, 2526 (1990).
- [7] L.K. Cheng, W.R. Bosenberg, C.L. Tang. J. Crystal Growth **89**, 553 (1988).