

Рентгенографические исследования кристаллографических параметров и теплового расширения кристаллов β - BaV_2O_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 β - BaV_2O_4 . По измеренным значениям параметров рассчитаны коэффициенты теплового расширения (КТР) α . Обнаружена значительная анизотропия теплового расширения. Показано, что КТР вдоль оси c α_c на порядок больше, чем КТР α_a в плоскости, перпендикулярной этой оси. Установлено, что в области температур 80–190 К КТР α_a становится отрицательным.

Кристаллы β -бората бария (β - BaV_2O_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 β - BaV_2O_4 являются низкотемпературной модификацией BaV_2O_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 (α - BaV_2O_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 α - BaV_2O_4 имеют centrosymmetric кристаллическую структуру, в то время как β - BaV_2O_4 являются неcentrosymmetric и представляют наибольший практический интерес как нелинейные оптические материалы. Оптические свойства β - BaV_2O_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 β - BaV_2O_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 β - BaV_2O_4 в области низких температур, тем более что такие сведения в литературе отсутствуют. Кристаллы β - BaV_2O_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 SiC -нагревателей. Температура контролировалась платина-платинородиевой термопарой. Точность поддержания температуры прецизионным терморегулятором была не ниже 0.1 К. В качестве затравок использовались

пластинки β - BaV_2O_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 β - BaV_2O_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 β - BaV_2O_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 остовете 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 β - BaV_2O_4 в области температур 80–300 К. На рис. 2 представлена температурная зависимость объема элементарной ячейки β - BaV_2O_4 , рассчитанная по измеренным параметрам кристаллической решетки. Кривые температурной зависимости параметров решетки

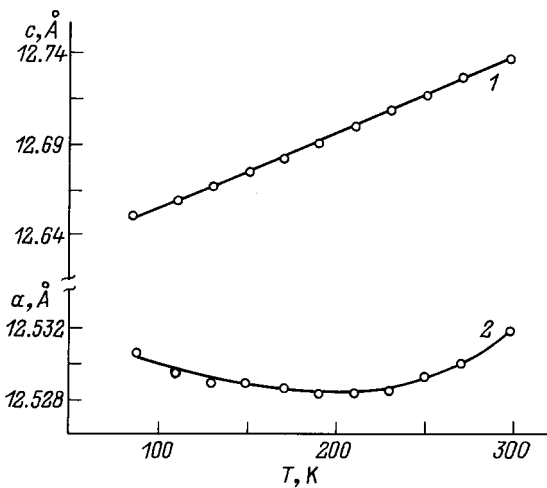


Рис. 1. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки c (1) и a (2) кристалла β -BaB₂O₄.

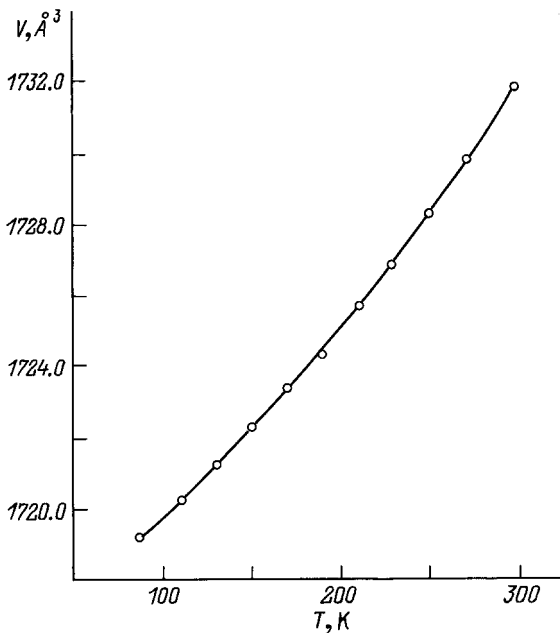


Рис. 2. Изменение объема элементарной ячейки кристалла β -BaB₂O₄ в зависимости от температуры.

$a = f(T)$, $c = f(T)$, 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 β -BaB₂O₄ в интервале температур 80–300 К вдоль кристаллографических осей α_a и α_c и объемного α_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 β -BaB₂O₄ в

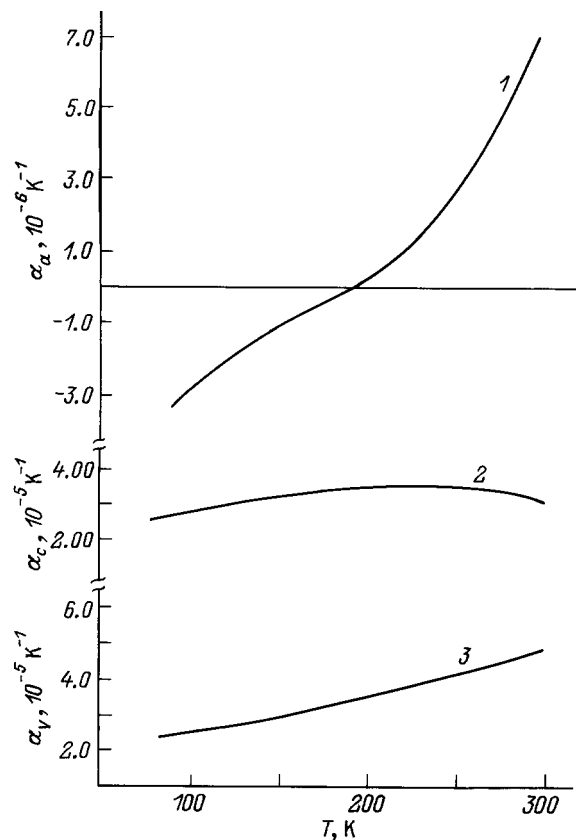


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения β -BaB₂O₄: α_a в кристаллографическом направлении, перпендикулярном оси c (1), α_c вдоль оси c (2) и объемного КТР α_V (3).

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 β -BaV₂O₄ также непрерывно увеличивается (рис. 2).

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

Из приведенных экспериментальных данных следует, что в кристаллах β -BaV₂O₄ наблюдается сильная анизотропия теплового расширения. Коэффициент теплового расширения вдоль оси c α_c на порядок больше, чем КТР α_a в плоскости, перпендикулярной этой оси. Причина такой анизотропии обусловлена кристаллической структурой β -BaV₂O₄. Низкотемпературная форма β -BaV₂O₄ кристаллизуется в тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой $R3c$ с шестью формульными единицами в элементарной ячейке. Элементарная кристаллическая ячейка β -BaV₂O₄ состоит из почти плоских анионных групп (V₃O₆)³⁻ 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 Ва²⁺ слабыми ионными связями Ва–О [1,4]. Поэтому коэффициент теплового расширения вдоль оси c значительно больший, чем в плоскости, в которой расположены анионные группы (V₃O₆)³⁻.

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 Guigin, 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).