

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ВОЗМОЖНОСТИ НАБЛЮДЕНИЯ
НЕСОРАЗМЕРНО-МОДУЛИРОВАННОЙ ФАЗЫ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ © 2020 г. С. Н. Волков¹, *, С. А. Петрова², Л. И. Исаенко³, Р. С. Бубнова¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, д. 101, Екатеринбург, 620016 Россия³Институт геологии и минералогии им В.С. Соболева СО РАН, проспект Академика Коптюга, 3,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: s.n.volkov@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.

После доработки 03.02.2020 г.

Принята к публикации 03.04.2020 г.

Выполнены монокристалльные исследования бората $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в широком интервале температур. Проведенные исследования подтвердили сглаженный характер температурных зависимостей параметра c элементарной ячейки и не выявили модулированных модификаций при низких температурах.

Ключевые слова: кристаллическая структура, тепловое расширение, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0132665120040137

ВВЕДЕНИЕ

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ является известным оптическим материалом, который находит применение в качестве поляризаторов Глана–Томпсона для глубокого ультрафиолета, в качестве электрооптических модуляторов и в нелинейной оптике [1, 2]. Сведения о термическом расширении, а также о наличии низкотемпературной несоразмерно-модулированной модификации тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ весьма противоречивы. Имеются данные о наличии низкотемпературной несоразмерно-модулированной модификации $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, которая может быть стабилизирована термоциклированием в интервале температур 100–300 К [3–5]. Имеются сведения о “ступенчатом” термическом расширении этой фазы в интервале 100–300 К, что наблюдалось методом дилатометрии [6], а также монокристалльной дифрактометрии [7]. Подобное термическое расширение ранее в других соединениях не наблюдалось. Аномалии на температурной зависимости диэлектрической постоянной наблюдали в [8]. В [9] методом ЯМР спектроскопии авторам не удалось наблюдать каких-либо аномалий термического поведения, что поставило под вопрос факт существования полиморфных переходов в этом борате. Позднее в [10, 11] при исследовании $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ методом порошковой нейтронографии в интервалах температур 3.4–268 К и 293–1203 К соответственно, также не удалось наблюдать каких-либо аномалий термического поведения.

До сих пор остается много вопросов относительно характера термического расширения данного бората в области низких температур. Чтобы разрешить их были проведены монокристалльные исследования при температурах 100–300 К с шагом в 1 К.

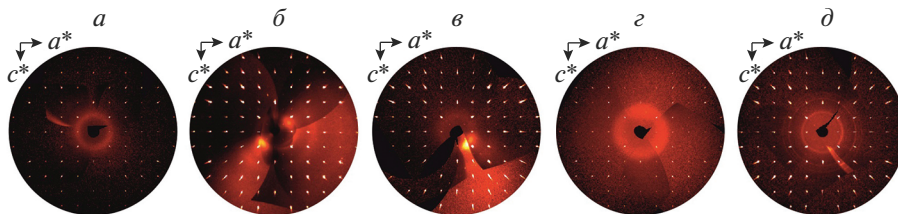


Рис. 1. Сечения ($h0l$) обратного пространства кристалла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, полученные в ходе термоциклирования кристалла (см. текст).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований был взят монокристалл $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, размером $\sim 1 \times 2 \times 0.4$ см, выращенный методом Чохральского из расплава. Всего в ходе исследования было изучено три образца кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$. Из кристалла перпендикулярно кристаллографической оси c было выпилено две пластины размером $10 \times 4 \times 0.5$ мм, которые были исследованы методом терморентгенографии в температурном интервале 100–300 К с шагом 1 К. Первая пластина была исследована на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α), оборудованном термоприставкой Anton Paar ТТК450. Измеряли положение рефлекса 0.0.12 в интервале углов 2θ 123° – 132° , выдержка перед каждым измерением составляла 10 мин. Вторую пластину исследовали на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CoK_α), оборудованном термоприставкой Rigaku R-300. Измеряли положение рефлекса 0.0.8 в интервале углов $2\theta = 84^\circ$ – 92° , выдержка перед каждым измерением отсутствовала. Параметр элементарной ячейки c определяли по уравнению Вульфа–Брэгга, коэффициент теплового расширения при каждой температуре определяли как $\alpha_c = (1/c_{T-2})(c_T - c_{T-2})(1/2)$, где c_T – параметр элементарной ячейки при температуре T .

Далее от монокристалла было отделено монокристалльное зерно размером ~ 0.1 мм, которое было исследовано методом монокристаллической дифракции на дифрактометре Bruker Smart Apex II (излучение – MoK_α). Измерения были проведены при 298 К (рис. 1а), затем при температурах 100 и 80 К. Охлаждение кристалла проводили с использованием приставки Cobra (Oxford Cryosystem) путем обдувания струей азота. Кристалл подвергли термоциклированию как описано в [3]. Его резко охлаждали с 300 до 100 К, затем за ~ 24 ч нагревали до 300 К. Эту процедуру проводили 3 раза. После этого были выполнены измерения при 80 К (рис. 1б) и 300 К (рис. 1в).

Следующие измерения проводили на кристалле $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, полученном методом спонтанной кристаллизации расплава. Поликристаллический образец термоциклировали путем погружения в жидкий азот на ~ 40 мин, после чего его извлекали на открытый воздух при комнатной температуре на ~ 40 мин. Данную процедуру проводили 9 раз. Из образца был выделен монокристалл, пригодный для рентгенодифракционных измерений. Этот кристалл был исследован при 300 К (рис. 1г) и 80 К (рис. 1д).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость параметра c , совместно с данными измерений этого параметра другими авторами, приведена на рис. 2. Можно видеть, что температурная зависимость демонстрирует весьма сглаженный характер. По данным, полученным на дифрактометре Rigaku Ultima IV, имеется некоторая аномалия в области 145–154 К. Исследования, проведенные на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE не подтвержда-

• Rigaku Ultima IV • Bruker D8 ADVANCE ◊ [10] · [7]

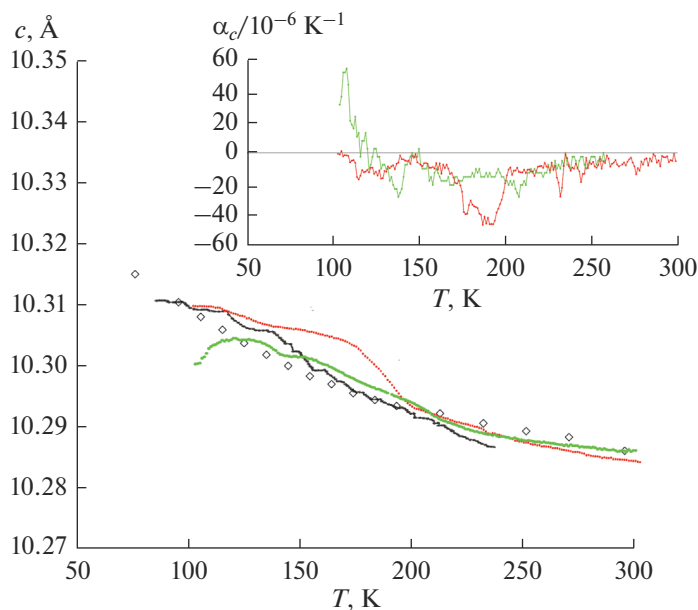


Рис. 2. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки c бората $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, полученная в результате терморентгенографического исследования монокристаллической пластины на дифрактометрах Rigaku Ultima IV и Bruker D8 ADVANCE. Также приведены температурные зависимости параметра c согласно [7, 10]. На вставке приведены температурные зависимости коэффициента теплового расширения α_c .

ют наличие этой аномалии. Возможно, наблюдение “аномалий” термического расширения $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в [7] связано с какими-либо неучтенными деталями эксперимента и используемого оборудования. Коэффициент теплового расширения α_c варьируется в области $-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что близко к данным [12].

Сечения обратного пространства кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ приведены на рис. 1. Дифракционная картина не содержала сателлитов, все рефлексы были проиндексированы в рамках его элементарной ячейки (пространственная группа $I4_1cd$, $a \approx 9.48$, $c \approx 10.29 \text{ Å}$). Хорошо видно, что кроме главных брэгговских рефлексов, а также рефлексов, связанных с “эффектом $\lambda/2$ ”, никаких сателлитов, которые могли бы указывать на наличие несоразмерно-модулированной структуры, не наблюдается. Дифракционные картины полученные до и после термоциклирования идентичны друг другу. Картины дифракции, полученные от разных кристаллов, также идентичны друг другу и не содержат каких-либо дополнительных рефлексов.

Согласно [12] кристаллы $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ часто демонстрируют двойники роста с осями двойникования [100] и [010]. Между тем образцы, которые мы изучали, двойниками не являлись. Возможно, что структурная модуляция присутствует только у удвоенных образцов.

Авторы [5] использовали при исследовании более крупный монокристалл $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и точечный детектор. Возможно, благодаря этому, им удалось наблюдать столь слабые

рефлексы. Причиной того, что нам не удалось наблюдать сателлиты, может быть их малая интенсивность и малый размер используемого нами кристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой работе мы исследовали термическое расширение тетрабората лития методом монокристалльной дифракции в интервале температур 100–300 К. Монокристалл был выращен из расплава методом Чохральского. Несоразмерно-модулированную фазу, полиморфных переходов и “ступенчатого” теплового расширения мы не наблюдали. Вопрос существования несоразмерно-модулированной фазы $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ остается открытым. Дальнейший поиск может быть проведен с применением большей длины волны рентгеновского излучения и синхротронного излучения, а также на разных, возможно сдвойникованных, кристаллах.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгендифракционные методы исследования”. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00176).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nikogosyan D.N.* Nonlinear Optical Crystals: A Complete Surve, Springer: New York, N.Y., USA, 1999.
2. *Bhalla A.S., Cross L.E., Whatmore R.W.* Pyroelectric and Piezoelectric Properties of Lithium Tetraborate Single Crystal // *Japan. J. Appl. Phys. (Suppl.)* 1985. V. 24. P. 727–729.
3. *Жигадо Н.Д., Зарецкий В.В.* Индуцирование несоизмерного состояние воздействием периодически изменяющегося температурного поля // *Письма в ЖЭТФ.* 1989. Т. 49. № 9. С. 498–500.
4. *Зарецкий В.В., Бурак Я.В.* Фазовые переходы, стимулированные термоциклированием // *Письма в ЖЭТФ.* 1989. Т. 49. № 4. С. 198–201.
5. *Зарецкий В.В., Бурак Я.В.* Новый несоразмерный кристалл $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Физика твердого тела.* 1989. Т. 31. № 6. С. 80–84.
6. *Борман Н.Я., Бурак Я.В., Перро И.Т., Куадзиньш М.А., Лысейко И.Т.* Получение и физическое свойства монокристаллов тетрабората лития. Актуальные проблемы физики и химии сегнетоэлектриков (статья в сборнике). Рига: Латв. Гос. ун-т им. П. Стучки. 1987. 179 с.
7. *Зуб Е.М.* К вопросу о несоизмеримой фазе в кристалле $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Физика твердого тела.* 1997. Т. 39. № 8. С. 1461–1463.
8. *Yukikuni Y., Komatsu R.* Peculiar Dielectric Behaviors on $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Single Crystals // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2004. V. 73. P. 1341–1346.
9. *Иванов Ю.Н., Бурак Я.В., Александров К.С.* Исследование монокристаллического $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ методом ЯМР ^7Li и ^{11}B // *Физика твердого тела.* 1990. Т. 32. № 11. С. 3379–3383.
10. *Senyshyn A., Schwarz B., Lorenz T., Adamiv V.T., Burak Ya.V., Banys J., Grigalaitis R., Vasylechko L., Ehrenberg H., Fuess H.* Low-temperature crystal structure, specific heat, and dielectric properties of lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 093524.
11. *Senyshyn A., Boysen H., Niewa R., Banys J., Kinka M., Burak Ya., Adamiv V., Izumi F. Chumak I., Fuess H.* High-temperature properties of lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. P. 175305.
12. *Sennova N., Bubnova R., Cordier G. Albert B., Filatov S.K., Isaenko L.* Temperature-dependent Changes of the Crystal Structure of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008. V. 634. P. 2601–2607.
13. *Burak Ya. V.* The peculiarity of twinning in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals // *J. Cryst. Growth.* 1998. V. 186. P. 302–304.