ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 2, № 1 (1998) с. 62–64
JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 2, No 1 (1998) p. 62–64

ПІРОЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В КРИСТАЛАХ $Li_2B_4O_7$

Я. В. Бурак
Інститут фізичної оптики, вул. Драгоманова, 23, Львів, 290005, Україна
(Отримано 14 жовтня 1996, в остаточному вигляді — 5 квітня 1997)

У кристалах $Li_2B_4O_7$ в температурному інтервалі 77–293 K спостерігали зникнення пірозаряду під час спалахів піроелектролюмінесценції. У зв'язку з цим висловлено припущення, підтверджене розрахунками, що спостережувана множина стрибків на температурних залежностях теплового лінійного розширення і параметрів ґратки цих кристалів цілком може бути пояснена таким ефектом.

Ключові слова: тетраборат літію, пірозаряд, п'єзоефект, піроелектролюмінесценція, фазові переходи.

PACS number(s): 64.70.Kb

Монокристали тетраборату літію (ТБЛ) — $Li_2B_4O_7$ є добрими п'єзо- і піроелектриками [1], перспективними для застосування в акустоелектроніці [2] й оптиці [3]. ТБЛ належить до точкової групи $4mm$ (просторова група $I4_1cd$) з параметрами ґратки при 293 K $a_0 = b_0 = 9,479(3)$ Å, $c_0 = 10,290(4)$ Å і 104 атомами в елементарній комірці [4]. Основним структурним фраґментом кристалічної ґратки ТБЛ є борокисневий комплекс $(B_4O_9)^{6-}$, де два бори перебувають у трикутній, а два в тетраедричній кисневій координації. Ці комплекси з'єднуються між собою спільними атомами кисню в спіралі з віссю вздовж [001], а спіралі своєю чергою також пов'язані між собою спільними атомами кисню. Йони літію містяться в пустотах між цими спіралями. Така специфічна структура ТБЛ при наявності полярної оси приводить до цілого набору характерних властивостей і, як результат, до неоднозначних трактувань експериментальних результатів фізичних досліджень. Вплив піроелектролюмінесценції (ПЕЛ) на інтерпретацію результатів деяких фізичних досліджень і є темою нашого повідомлення.

Були проведені експерименти для одночасної реєстрації ПЕЛ і величини пірозаряду на зразку ТБЛ у температурному інтервалі 293–77 K. Зразок монокристалу ТБЛ розміром $10 \times 10 \times 1$ мм^3 Z-орієнтації з нанесеними на частину двох протилежних граней аквадаґовими контактами помістили в кріостат. Реєстрацію спалахів ПЕЛ проводили за допомогою ФЕУ-39, а різницю потенціялів між електродами виміряли електрометром. Швидкість зміни температури була в межах 5–8 K/хв, а залишковий тиск повітря в кріостаті не перевищував 10 Па. Одночасний запис обох сигналів — $I_{\text{ПЕЛ}}(T)$ і $U(T)$ — подано на рис. 1. Як чітко видно з рисунка, кожний значний спалах ПЕЛ супроводжується фактично зникненням електричного поля пірозаряду на зразку.

Пояснення спостережуваного явища просте. Величина напружености електричного поля, утвореного пірозарядом, перевищує за розрахунками рівень 10^5–$10^4$4 В/см, що вже є достатнім для пробою повітря при атмосферному тиску (тим більше пониженому, який застосовується під час проведення вимірювань при понижених температурах). Електричний пробій супроводжуваний спалахом світла — піроелектролюмінесценцією, яка спостерігалась у ТБЛ уже в роботі [5], приводить до раптового зникнення пірозаряду та, відповідно, електричного поля на кристалі.

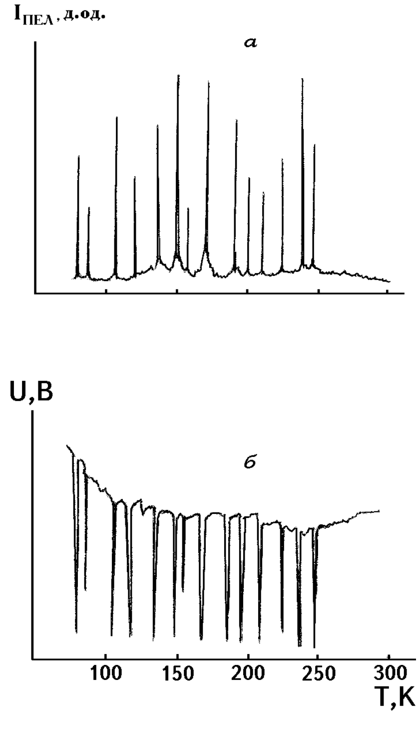

Рис. 1. Температурні залежності, записані одночасно: а) інтенсивности піроелектролюмінесценції; б) різниці потенціялів на монокристалічному зразку ТБЛ, створеної пірозарядом.

Така поведінка пірозаряду в ТБЛ змушує ще раз уважніше подивитись на інтерпретацію результатів структурних досліджень кристалів ТБЛ. Адже на кривих температурних залежностей сталих кристалічної ґратки, як і лінійного теплового розширення ТБЛ, у температурному інтервалі 77–250К чітко виражені стрибки [6,7]. Наявність сателітів на X-дифрактограмах разом з цими стрибками привела авторів роботи [8] до висновку, що в кристалах ТБЛ у цьому температурному інтервалі існує ціла низка термостимульованих фазових переходів, пов'язаних з неспівмірними фазами. Однак відсутність подібних стрибків на температурних залежностях теплоємности $C_p(T)$ [9] ставить під сумнів висновки авторів роботи [8] і спонукає пошукати іншого пояснення спостережуваних явищ. Припущення, що згадані стрибки можуть бути зумовлені піроелектричними властивостями ТБЛ, уже було висловлене в роботі [7]. Щоб довести його правильність, було проведено розрахунки для оцінки сумірности знайденої за піро- і п'єзокоефіцієнтами величини деформації для ТБЛ з величиною стрибків на кривих $\Delta l(T)$. Розрахунки робились за спрощеною схемою, так би мовити, у нульовому наближенні. З цією метою в рівнянні загального вигляду для величини деформації $S_\alpha = \Delta 1/l$ у п'єзоелектричних кристалах:

$$S_\alpha = S^E_{\alpha\beta} T_\beta + d_{i\alpha} E_i \tag{1}$$

проведено такі спрощення. Враховуючи, що зовнішнє механічне напруження відсутнє, в нашому випадку ($T_\beta = 0$), а полярною віссю для ТБЛ є вісь Z, вираз (1) для цього напрямку набуде вигляду:

$$S_3 = d_{33} E_3, \tag{2}$$

де d_{33} — п'єзоелектричний модуль, E_3 — напруженість електричного поля в напрямку оси Z, утвореного пірозарядом. Скориставшись формулами для плоского конденсатора і для густини пірозаряду $\sigma_T = \Delta P_{0T} = p_T \Delta T$, отримаємо вираз для розрахунків величини S_3:

$$S_3 = \frac{d_{33} p_T \Delta T}{\epsilon_0 \epsilon_{33}}, \tag{3}$$

де p_T -піроелектричний коефіцієнт, ΔT -величина зміни температури. Після підстановки в (3) відомих з літератури значень $d_{33} = 20,4 \cdot 10^{-12}$Кл Н$^{-1}$, $\epsilon_{33} = 10,34$ і $p_T = -30 \cdot 10^{-6}$Кл м$^{-2}$К$^{-1}$ при кімнатній температурі та максимального значення $p_T = -120 \cdot 10^{-6}$Кл м$^{-2}$К$^{-1}$ при -150^o С (123К) можна знайти величину деформації S_3 за рахунок оберненого п'єзоефекту при зміні температури кристала на $\Delta T = 1^o C$. При кімнатній температурі $S_3 = 0,06 \cdot 10^{-5}$, а при максимальному значенні пірокоефіцієнта $S_3(123K) = 0,3 \cdot 10^{-5}$. Отже, в температурному інтервалі 77–293К величина деформації $0,3 \cdot 10^{-5} > S_3 > 0,06 \cdot 10^{-5}$ при зміні температури всього на один градус, а це за чутливости дилатометра $0,08 \cdot 10^{-5}$ [6] цілком доступна величина для достовірної реєстрації. Якщо зважити, що максимальна зафіксована величина стрибка на кривій $\Delta l(T)$ у роботі [6] відповідає деформації $5 \cdot 10^{-5}$, то для накопичення достатньої для такої деформації величини пірозаряду вистачить зміни температури на 10–20К. При перерахунку на елементарну комірку кристалічної ґратки ТБЛ ця деформація, відповідно, відображається на сталих ґратки.

Отже, навіть такі наближені розрахунки дають результати, що добре збігаються з експериментом. Коли врахувати, що напрямки змін розмірів зразка цілком узгоджуються з полярністю електричного поля пірозаряду, то можна впевнено стверджувати — справжньою причиною стрибків на температурних залежностях $\Delta l(T)$ і, відповідно, c_0(T) в температурному інтервалі 77–250К є накопичення пірозаряду на кристалі ТБЛ при зміні температури і зникнення його під час спалахів ПЕЛ.

Таким чином, виявлене в цій роботі зникнення пірозаряду на кристалах ТБЛ під час зміни температури дає змогу зробити такі висновки:

1. Спостережувані стрибки на температурних залежностях теплового лінійного розширення і парамерів ґратки в кристалах ТБЛ у температурному інтервалі 77–250К повністю пояснюються сукупністю п'єзоелектричних та піроелектричних властивостей і піроелектролюмінесценції, а не низкою фазових переходів.

2. Щоб уникнути неоднозначности в трактуванні експериментальних результатів при дослідженнях кристалів, особливо несумірних, де може спостерігатись низка фазових переходів, необхідно обов'язково звернути увагу на їхні піроелектричні і п'єзоелектричні параметри і переконатись у відсутності їхнього впливу на результати вимірювання.

---

[1] A. S. Balla, L. E. Cross, R. W. Whatmore, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 727 (1985).

[2] M. Adachi, T. Shiosaki, H. Kobayashi, O. Ohnishi, A. Kawabata, IEEE Ultrason. Symp. Proc. **1**, 228 (1985).

[3] Я. В. Бурак, Г. М. Гицкайло, И. Т. Лысейко, Н. С. Пидзырайло, И. В. Стефанский, Укр. физ. журн. **32**, 1509 (1987).

[4] С. Ф. Радаев, Л. А. Мурадян, Л. Ф. Малахова, Я. В. Бурак, В. И. Симонов, Кристаллография **34**, 1400 (1989).

[5] О. Т. Антоняк, Я. В. Бурак, И. Т. Лысейко, Н. С. Пидзырайло, З. А. Хапко, Опт. спектроскоп. **61**, 550 (1986).

[6] В. В. Зарецкий, Я. В. Бурак, Физ. тверд. тела **31**, 80 (1989).

[7] К. Я. Борман, Я. В. Бурак, Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. мат. **26**, 440 (1990).
[8] Н. Д. Жигадло, В. В. Зарецкий, Журн. эксп. теор. физ. **49**, 498 (1989).
[9] Н. Л. Теханович, А. У. Шелег, Я. В. Бурак, Физ. тверд. тела, **32**, 2513 (1990).

PHYROELECTROLUMINESCENSE AND ITS INFLUENCE ON THE STRUCTURE INVESTIGATION IN THE $Li_2B_4O_7$ CRYSTALS

Ya. V. Burak
Institute of Physical Optics, 23 Drahomanov Str., UA–290005, Lviv, Ukraine

A temperature dependence of a crystal lattice constant as well as a linear thermal expansion for the $Li_2B_4O_7$ (TBL) crystals were observed to have a cascade of jumps within the temperature range of 77–293 K. Some authors refer these jumps to a cascade of phases transitions in incommensurate phases. However these authors do not take into account that TBL is a very good pyroelectric material. In the given work it is proved that observable jumps are connected with piroelectric and piezoelectric byproperties of TBL. Therefore theoretical accounts of the value of the deformation of the TBL crystal for the direction [001] are conducted. It turns out that a change of the temperature of the crystal for some degrees is already sufficient for the occurence of such a value of the pyrocharge that the deformation arisen as a result of the inverse piezoelectricity could be fixed by the dilattometer. A jump will be formed at the electrical breakdown into the surrounding atmosphere at the electrical field of 10^5 V/cm and is accompanied by pyroelectroluminescence (PEL). Thus a cascade of phase transitions in the TBL crystals in the temperature interval of 77–293 K does not exist.