ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 3, № 2 (1999) с. 139–143

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 3, No. 2 (1999) p. 139–143

ПРО ІСНУВАННЯ НЕСУМІРНОЇ ФАЗИ В КРИСТАЛАХ $Li_2B_4O_7$

О. С. Кушнір
Львівський державний університет імені Івана Франка,
кафедра нелінійної оптики,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 290005, Україна
(Отримано 25 січня 1999 р.)

Використовуючи універсальний нуль–поляриметр для кристалооптичних досліджень і методику Сенармона, у роботі вивчено температурні залежності двопроменезаломлення, повороту оптичної індикатриси та оптичної активности кристалів $Li_2B_4O_7$ в інтервалі 20–200° C. Показано, що два останні явища відсутні у відповідності з точковою симетрією кристала $4mm$. Виявлено псевдосхідчасту температурну поведінку двопроменезаломлення та ефекти гістерезису й термооптичної "пам'яти". Аналіз показує, що причиною цих особливостей, швидше за все, повинно бути існування в $Li_2B_4O_7$ несумірно модульованої фази, а не сукупна дія піроелектричного та електрооптичного ефектів.

Ключові слова: тетраборат літію, несумірна фаза, оптична анізотропія, двопроменезаломлення, поляриметрія.

PACS numbers: 07.60.–j, 64.70.Rh, 78.20.–e

I. ВСТУП

Кристали $Li_2B_4O_7$ (тетраборат літію або ТБЛ) належать до тетрагональної сингонії й описуються просторовою групою симетрії $I4_1cd$. В останні роки їхня будова та фізичні властивості викликають постійний інтерес дослідників, найперше через перспективи застосування в акустоелектроніці [1]. Недавно в літературі з'явилися повідомлення про дивні каскади температурних стрибків параметрів ґратки a і c [2] і змін лінійних розмірів зразків ТБЛ [3]. Автори [2] спостерігали в кристалах ТБЛ несумірні (НС) рентґенівські рефлекси в діяпазоні температур від азотної до 130° C і тому пов'язали таку поведінку з несумірно модульованою надструктурою. Проте дослідження спектрів ЯМР [4] не підтвердили наявности НС фази, а східчастий характер лінійного розширення в ТБЛ автори [3] пояснювали впливом піроелектричних розрядів у зразку. Відповідні чисельні розрахунки, проведені в [5], а також доведення в цій роботі піроелектричного походження спалахів люмінесценції в кристалі справді демонструють істотний вплив піроефекту на властивості ТБЛ.

Серед оптичних параметрів кристалів ТБЛ досліджено, зокрема, показники заломлення, поведінка яких при високих температурах нагадує варіант "диявольської драбинки" [6]. Нарешті, згадаємо результати роботи [7], де на фоні загального падіння інтенсивности другої оптичної гармоніки з ростом температури спостерігали її температурні осциляції, природа яких досі не з'ясована.

Мета цієї роботи — вивчення температурної поведінки параметрів оптичної анізотропії (двопроменезаломлення (ДЗ), орієнтації оптичної індикатриси та оптичної активности) кристалів ТБЛ і перевірка гіпотези існування в них НС надструктури.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

При підготовці експериментального зразка для оптичних досліджень ((100)–зріз, товщина $d = 3.76$ мм) особливу увагу було приділено високій плоскопаралельності поверхонь ($5\cdot10^{-3}$ ґрад), потрібній для того, щоб вимірювана оптична різниця фаз $\Delta = 2\pi d\Delta n/\lambda$ (Δn — ДЗ, λ — довжина хвилі світла у вакуумі) мало змінювалася на поперечному перерізі світлового пучка. Термостат дозволяв стабілізувати температуру в діяпазоні 20–250° C з точністю до 0.01° C. Джерелом світла був гелій–неоновий лазер (λ=632.8 нм).

Для одночасної оцінки всіх параметрів оптичної анізотропії ми використали універсальний нуль–поляриметр для кристалооптичних досліджень, описаний у [8,9]. Методика полягає у вимірюваннях при різних температурах кристала таких величин:

$$\frac{d\chi}{d\theta} = \cos\Delta, \tag{1}$$

$$\theta_0 = (k-p)\cot(\Delta/2) + \frac{\delta\chi}{1-\cos\Delta} + \triangle\theta, \tag{2}$$

$$\varepsilon_0 = 2k - p_0 + \delta\chi\cot(\Delta/2), \tag{3}$$

де $d\chi/d\theta$ — кутовий нахил лінійної залежности азимута χ світла на виході кристала від азимута θ падаючого світла, θ_0 і ε_0 — характеристичні азимут й еліптичність, k — еліптичність нормальних хвиль у кристалі, пов'язана з оптичною активністю, $\Delta\theta$ — кут орієнтації індикатриси, p, p_0 і $\delta\chi$ — параметри поляриметричної установки, що визначаються недосконалістю поляризаторів та інших оптичних елементів [9]. Чутливість азимутальних вимірювань за допомогою універсального поляриметра становила $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ ґрад.

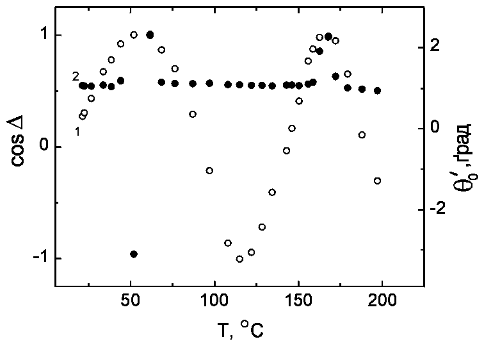

Рис. 1. Температурні залежності косинуса оптичної різниці фаз (1) і показів аналізатора θ_0' (2), що відповідають характеристичним азимутам θ_0 для кристалів ТБЛ.

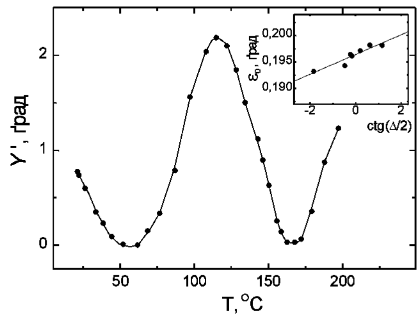

Рис. 2. Температурна залежність параметра $Y' = \theta_0'(1 - \cos\Delta)$ у ТБЛ. Суцільна лінія — теоретична крива згідно з формулою (2) при $\Delta\theta = k = 0$, $p = -1.1 \cdot 10^{-2}$ ґрад, $\delta\chi = 2.2 \cdot 10^{-3}$ ґрад, θ_{orig}'=1.066 ґрад. На вставці — лінійна апроксимація залежности характеристичної еліптичности ε_0 від $\cot(\Delta/2)$ формулою (3) при $k = 0$, p_0=-0.196 ґрад, $\delta\chi = 2 \cdot 10^{-3}$ ґрад.

Детальні вимірювання температурних змін ДЗ $\delta(\Delta n)$ виконували на цій же установці за допомогою методики Сенармона. Температуру зразка тоді змінювали в режимах неперервного нагрівання (охолодження) з постійною часовою швидкістю в діяпазоні $\dot{T} = 0.5$–$50°$ C/год. Оскільки розрахувати внесок термічного розширення $d(T)$ до різниці фаз Δ доволі важко, термін ДЗ у цій роботі фактично означає різницю фаз, виражену в одиницях ДЗ за умови незмінної товщини зразка. Чутливість методики визначалася найперше точністю стабілізації температури та згадуваним уже ефектом непостійности різниці фаз по перерізу пучка і складала $\delta(\Delta n)_{min} \sim 5 \cdot 10^{-8}$.

III. РЕЗУЛЬТАТИ

Основні експериментальні результати, здобуті за допомогою методики універсального нуль–поляриметра, показано на рис. 1 і 2.

Приблизну температурну залежність приросту ДЗ $\delta(\Delta n)(T)$, яку ми не наводимо, легко визначити на підставі кривої 1 (рис. 1) для косинуса різниці фаз. Крива 2 на рис. 1 представляє температурну залежність показів аналізатора θ_0', які з точністю до апаратурної константи $\theta_{\rm orig}'$ визначають характеристичні азимути θ_0 ($\theta_0 = \theta_0' - \theta_{\rm orig}'$). Розбіжності $\theta_0'(T)$ в околах 57 і 168° C пояснюються не поведінкою повороту індикатриси $\Delta\theta$, а критичним зростанням першого та другого доданків справа в (2) при $\Delta \to 2\pi m$, де m — ціле число (див. також криву 1 на рис. 1). Це підтверджується відсутністю особливостей на температурній залежності величини $Y' = \theta_0'(1 - \cos\Delta)$ (рис. 2). Припускаючи, що оптичні параметри кристала $\Delta\theta$ і k нульові, ми провели апроксимацію залежности $Y'(T)$ формулою (2). Відповідне середньоквадратичне відхилення збігається за порядком величини з експериментальною похибкою вимірювань. Крім того, характеристична еліптичність ε_0, виміряна в додатковому експерименті в діяпазоні 60–140° C, лінійно залежить від $\cot(\Delta/2)$ (див. формулу (3) і рис. 2, вставку). Отже, оптична активність і поворот індикатриси в ТБЛ справді відсутні, що узгоджується з точковою симетрією кристала $4mm$.

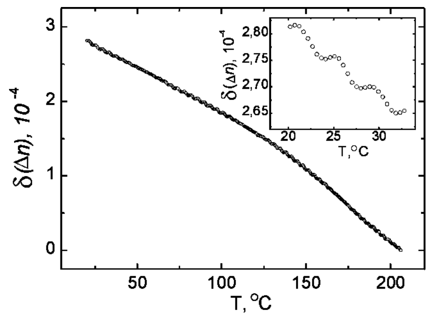

Рис. 3. Температурний приріст ДЗ $\delta(\Delta n)$ кристалів ТБЛ у режимі нагрівання ($\dot{T} = 50°$ C/год). На вставці — частина залежности $\delta(\Delta n)(T)$ у збільшеному масштабі.

Використовуючи стандартну спектральну інтерференційно–поляризаційну методику, ми визначили абсолютну величину ДЗ кристалів ТБЛ при T=20° C, яка становила $\Delta n = 5.51 \cdot 10^{-2}$. Установлення факту постійности орієнтації оптичної індикатриси при змінах температури дозволило виконати докладні температурні дослідження ДЗ за допомогою методу Сенармона. Експериментальні дані для режиму нагрівання ($\dot{T} = 50°$ C/год) показано на рис. 3.

Залежність $\delta(\Delta n)(T)$ складається з ділянок майже незмінного ДЗ, що чергуються з ділянками його швидких змін (див. рис. 3, вставку). Приблизна температурна ширина "сходинок" $\Delta T_{st} \sim 2.3°$ C, а їхня висота $\delta(\Delta n)_{st} \sim 6.5 \cdot 10^{-6}$. Оскільки внески температурних стрибків лінійних розмірів зразка (див. дані [3]) до різниці фаз виявляються еквівалентними до змін ДЗ $\delta(\Delta n)_{st} < 5 \cdot 10^{-7}$, дані рис. 3 відповідають, в основному, поведінці ДЗ, а не побічному впливові особливостей лінійного розширення кристалів ТБЛ. В окремих температурних діяпазонах псевдосхідчаста поведінка стає слабше вираженою і менш помітною в масштабі рис. 3. Зазначимо, що температурні залежності показників заломлення $n(T)$ [6] якісно подібні до наших результатів, хоча спостерігаються певні кількісні відмінності. Крім термічної передісторії зразків, причиною може бути недостатня чутливість методики, застосованої в [6], яка майже на два порядки нижча, аніж у нашій роботі (на діяпазон 20–200° C у [6] припадає лише 20 експериментальних точок).

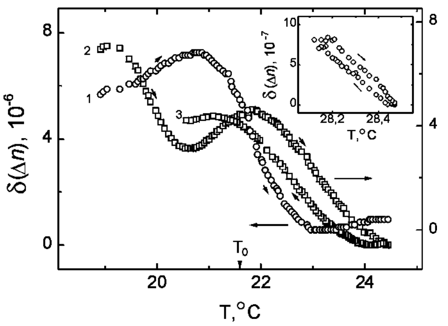

Рис. 4. Гістерезис і термооптична "пам'ять" у ДЗ кристалів ТБЛ (див. текст). Крива 1 — режим нагрівання ($\dot{T} = 2.5°$ C/год), криві 2 і 3 — режими нагрівання і охолодження ($\dot{T} = 1.3°$ C/год). Точка стабілізації температури $T_0 = 21.6°$ C. На вставці — гістерезис ДЗ у сильно відпаленому зразку ($\dot{T} = 0.6°$ C/год).

На рис. 4 проілюстровано вплив на ДЗ кристалів ТБЛ режиму зміни температури, зокрема її реверсу. Вимірювання проводили при повільному ($\dot{T} = 0.5 - 2.5°$ C/год) нагріванні або охолодженні, коли температура зразка достатньо однорідна.

Після зняття кривої 1 (рис. 4) зразок було витримано протягом 42 год при температурі $T_0 = 21.6°$ C. Наступне проходження через точку T_0 у режимі нагрівання супроводжується виникненням S–подібної аномалії на кривій $\delta(\Delta n)(T)$ (порівняй криві 1 і 2 на рис. 4), яка є проявом ефекту термооптичної "пам'яти" в ТБЛ. Крім того, при переході до режиму охолодження (рис. 4, крива 3) спостерігаємо гістерезис ДЗ. Сильний відпал зразка при високих температурах (час відпалу $\Delta t \approx 70$ год, $T \approx 220°$ C) приводить до істотного послаблення, але не зникнення гістерезису (рис. 4, вставка). Нарешті, із сукупности даних рис. 3 і 4 випливає, що параметри температурної залежности ДЗ ΔT_{st} і $\delta(\Delta n)_{st}$ майже не залежать від термічної історії зразка та величини $\dot{T}$ і ефект помноження кількости сходинок (див. [2]) при циклічній зміні температури відсутній.

IV. ОБГОВОРЕННЯ

Аналізуючи механізми псевдосхідчастої температурної поведінки ДЗ кристалів ТБЛ, необхідно врахувати, що вона, узагалі кажучи, може бути зумовлена сукупною дією піроелектричного та електрооптичного ефектів. Проте обидва ефекти доволі слабкі при температурах, вищих за кімнатну (див. [10,11] і дані [7] для нелінійнооптичних коефіцієнтів, величина яких завжди корелює з величиною коефіцієнтів Поккельса). Значення пірокоефіцієнтів істотно залежить від температури, але характер поведінки ДЗ, і зокрема величина $\delta(\Delta n)_{st}$, залишаються практично незмінними в діяпазоні 20–200° C. На умови нагромадження пірозаряду та відповідних розрядів повинна впливати швидкість зміни температури зразка, але ширина "сходинок" ДЗ ΔT_{st} є також майже незмінною в інтервалі $\dot{T}$, які відмінні більш ніж на порядок. У дослідженому температурному діяпазоні значною стає йонна провідність [12], яка разом з низькою швидкістю $\dot{T}$ запобігає виникненню піророзрядів і стрибкоподібним змінам електричних полів у зразку. Крім температурного гасіння, це є однією з причин відсутности піроелектролюмінесценції при високих температурах [5]. Не відповідає уявленням про піроелектричні розряди скінченна ($\sim 1.5°$ C) ширина областей швидких змін $\delta(\Delta n)(T)$ (рис. 3, вставка, порівняй також із даними [6]). Нарешті, сумнівною виглядає можливість виникнення гістерезису та термічної "пам'яти" за рахунок піроелектричних явищ.

Отже, піроелектричний ефект навряд чи пояснює знайдені особливості ДЗ кристалів ТБЛ. Альтернативне пояснення — наявність у ТБЛ НС фази — виглядає досить вірогідним. Тоді загальна поведінка $\delta(\Delta n)(T)$ зумовлена залежністю ДЗ від хвильового вектора НС модуляції, температурні стрибки якого відповідають переходам між різними довгоперіодичними сумірними фазами в межах НС фази (див. [13]). Гістерезис і оптична "пам'ять" органічно притаманні НС системам [13,14] і є наслідками взаємодії НС структури з дефектами різних типів. У випадку ТБЛ рухомі дефекти, швидше за все, представляють собою йони Li^+ і вакансії (див. [12]). Спостережуване явище ослаблення гістерезису ДЗ (рис. 4, вставка) відповідатиме зменшенню концентрації малорухливих дефектів ґратки в результаті високотемпературного відпалу зразка [13]. Відомо (див. [17]), що в просторово неоднорідних НС фазах локальна симетрія є нижчою, і це приводить до існування оптичної активности чи повороту індикатриси в ряді кристалів сімейства A_2BX_4. Оскільки в ТБЛ ці явища відсутні, їхня локальна симетрія, мабуть, описується планальною групою тетрагональної сингонії, що забороняє гіротропію.

Підсумовуючи, ми вважаємо питання про існування НС фази в ТБЛ відкритим, на відміну від висновків [5]. Наголосимо, що наявність НС рефлексів на дифрактограмах [2] є одним з небагатьох прямих доказів наявности НС надструктури, а чутливість методики [4] не завжди достатня. Досить дискусійним є поклик в [5] на результати роботи [15]. Стрибки хвильового вектора модуляції між сходинками "диявольської драбинки" відповідають дуже незначній перебудові НС надструктури, істотно слабшій за перебудову при фазових переходах типу сумірна–НС фази, і тому навряд чи повинні супроводжуватися істотними змінами теплоємности. Цікаво, що температурна поведінка C_p у ТБЛ [15] якісно дещо схожа на поведінку в кристалах β–CdP_2 [16], для яких піроефект відсутній (точкова група 422), а наявність НС фази не викликає сумнівів.

Якщо гіпотеза про НС фазу в ТБЛ справді правильна, при низьких температурах у них співіснуватимуть піроелектричні явища та НС модуляція. Це може бути причиною цікавих явищ, що спостерігалися в [2] під час циклічних змін температури зразка. Тоді на дані структурних досліджень кристалів ТБЛ впливатиме сукупна дія піроелектричного та зворотного п'єзоелектричного ефектів, але аж ніяк не піроелектролюмінесценція (порівняй із висновками [5]), яка є одним із наслідків різких температурних змін внутрішніх електричних полів у зразку під час піророзрядів.

На завершення торкнемося результатів нелінійнооптичних експериментів [7]. Добре відомо, що в наближенні заданого поля інтенсивність другої гармоніки

$$I_{2\omega} \propto I_\omega^2 \frac{\chi_{NL}^2 d^2}{n^{2\omega}\left(n^\omega\right)^2}\left[\frac{\sin(\Delta K d/2)}{\Delta K d/2}\right]^2, \tag{4}$$

де I_ω — інтенсивність на основній частоті, χ_{NL} — коефіцієнт нелінійної сприйнятливости, n^ω і $n^{2\omega}$ — показники заломлення на частотах ω і 2ω, ΔK — модуль вектора фазової розладки. Із (4) видно, що температурна залежність $I_{2\omega}(T)$ визначається не лише коефіцієнтом χ_{NL}, що неявно припускається в [7], але й фактором ΔKd. На підставі даних [6,7] і результатів цієї роботи можна довести, що загальне зменшення $I_{2\omega}(T)$ при зростанні температури від кімнатної до 530° C треба пояснювати не підходом до точки фазового переходу в неполярну параелектричну фазу [7], а змінами останнього множника у формулі (4). Отже, дані [7] навряд чи можна кваліфікувати як свідчення наявности сеґнетоелектричного стану в ТБЛ. Стосовно температурних осциляцій інтенсивности другої гармоніки чи не єдиною можливістю є припущення про неповну реалізацію фазового квазісинхронізму внаслідок існування в кристалі певної періодичности:

$$\Delta \mathbf{K} = l\mathbf{q}, \tag{5}$$

де $\mathbf{q}$ — хвильовий вектор, що описує просторову періодичність, l — не надто велике ціле число. Температурні зміни $\Delta\mathbf{K}(T)$ і $\mathbf{q}(T)$ порушуватимуть умову (5) і приведуть до немонотонних змін $I_{2\omega}(T)$. Ураховуючи, що за умов, описаних у [7], має місце колінеарна нелінійна взаємодія хвиль eee–типу, із (5) одержуємо

$$\Lambda = l d_c, \tag{6}$$

де $\Lambda = 2\pi/\Delta K$ — просторовий період, d_c — когерентна довжина. Оцінка за даними робіт [2,7] приводить до висновку, що НС модуляція не може бути причиною квазісинхронізму в кристалах ТБЛ, бо для цього потрібні періоди $\Lambda \sim 10$ мкм. Факт відносно малої амплітуди осциляцій швидше наводить на думку, що згадана періодичність є погано вираженою й зумовлена певним упорядкуванням ростових дефектів у ТБЛ.

V. ВИСНОВКИ

Здобуті в цій роботі експериментальні результати схиляють до висновку, що гіпотезу про існування НС фази в полярних кристалах ТБЛ не можна відкидати на підставі встановлення факту піроелектричного походження стрибків лінійного розширення і, можливо, стрибків параметрів ґратки при низьких температурах. На відміну від результатів [2,3,5], наші дослідження стосуються високотемпературного діяпазону і, як засвідчує аналіз, виконані за умов, що майже виключають вплив піроелектричних явищ на ДЗ. Практично всі особливості температурної поведінки ДЗ добре описуються в рамках припущення про наявність у ТБЛ НС надструктури, а висока чутливість методики Сенармона та коректні умови її застосування повинні би забезпечити надійність одержаних результатів. Вирішальну роль у розв'язанні дискусійного питання про НС фазу в кристалах ТБЛ відіграли би докладніші структурні дослідження.

VI. ПОДЯКИ

Висловлюю щиру подяку канд. фіз.–мат.наук Буракові Я. В. за надані кристали, канд. фіз.–мат. наук Стадникові В. С. за експериментальну допомогу та проф. Половинкові І. І. за корисне обговорення результатів. Ця робота була частково підтримана ґрантом № YSU082032 Міжнародної науково–освітньої програми.

[1] R. W. Whatmore, N. M. Shorrocks, C. O'Hara, F. N. Ainger, Electron. Lett. **17**, 11 (1981).
[2] В. В. Зарецкий, Я. В. Бурак, Письма журн. тех. физ. **49**, 198 (1989).
[3] К. Я. Борман, Я. В. Бурак, Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. мат. **26**, 440 (1990).
[4] Ю. Н. Иванов, Я. В. Бурак, К. С. Александров, Физ. тверд. тела **32**, 3379 (1990).
[5] Я. В. Бурак, Журн. фіз. досл. **2**, 62 (1998).
[6] И. Т. Боднарь, Опт. спектроскоп. **78**, 73 (1995).
[7] S. Furusawa, O. Chikagawa, S. Tange, T. Ishidate, H. Orihara, Y. Ishibashi, K. Miwa, J. Phys. Soc. Jpn **60**, 2691 (1991).
[8] O. S. Kushnir, O. G. Vlokh, Y. I. Shopa, I. I. Polovinko, S. A. Sveleba, J. Phys.: Cond. Matt. **5**, 4759 (1993).
[9] О. С. Кушнир, О. Г. Влох, Приборы техн. эксп. № 1, 119 (1996).
[10] A. S. Bhalla, L. E. Cross, R. W. Whatmore, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 24-2, 727 (1985).
[11] T. Shiosaki, M. Adachi, H. Kobayashi, K. Araki, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 24-2, 25 (1985).
[12] Я. В. Бурак, И. Т. Лисейко, И. В. Гарапин, Укр. физ. журн. **34**, 226 (1989).
[13] [13] G. Dolino, F. Mogeon, P. Bastie, Phys. Status Solidi A **107**, 559 (1988).
[14] J. P. Jamet, Phase Transit. **11**, 335 (1988).
[15] Н. П. Теханович, А. У. Шелег, Я. В. Бурак, Физ. тверд. тела **32**, 2513 (1990).
[16] А. У. Шелег, Н. П. Теханович, Т. И. Якубенко, Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. мат. **23**, 714 (1987).
[17] O. S. Kushnir, J. Phys.: Cond. Matt. **9**, 9259 (1997).

ON THE EXISTENCE OF INCOMMENSURATE PHASE IN $Li_2B_4O_7$ CRYSTALS

O. S. Kushnir
The Ivan Franko State University of Lviv, Chair of Nonlinear Optics
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–290005, Ukraine

Using the universal null–polarimeter for crystal optical studies and the Senarmont technique, temperature dependences of the birefringence, the optical indicatrix rotation and the optical activity in $Li_2B_4O_7$ are measured in the range of 20–200° C. It is shown that the latter two phenomena are absent, in compliance with the point symmetry group $4mm$ of the crystal. A quasi–staircase temperature behaviour of the birefringence, hysteresis and a thermooptical memory effect are found. The analysis testifies that the most possible reason for those peculiarities should be an incommensurately modulated phase in $Li_2B_4O_7$ but not a combined influence of pyroelectric and electrooptic effects.