

07

## Область прозрачности и температурные изменения двулучепреломления в $\text{LiKB}_4\text{O}_7$

© В.Т. Адамив

Институт физической оптики, Львов, Украина  
E-mail: adamiv@ifo.lviv.ua

В окончательной редакции 4 февраля 2008 г.

Проведены исследования изменений двулучепреломления в температурном интервале 100–350 К на нелинейных монокристаллах  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$ , выращенных методом Чохральского. На температурных зависимостях этих изменений в области температур 140 и 230 К выявлены отклонения от монотонности. Определена область прозрачности монокристаллов  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$ .

PACS: 81.10.-h, 78.20.Ci, 78.20.Fm

Впервые о синтезе нового безводного бората  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  (пространственная группа  $P2_12_12_1$ ) было сообщено в работе [1]. Характерной особенностью этого кристалла является то, что каркасная структура его кристаллической решетки формируется одновременно из двух типов борокислородных анионных групп —  $(\text{B}_3\text{O}_8)^{7-}$  и  $(\text{B}_5\text{O}_{10})^{5-}$ , каждая из которых имеет большие значения микроскопических нелинейно-оптических восприимчивостей [2]. Вскоре появились сообщения о выращивании монокристаллов  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  методом Чохральского [3–5], благодаря тому, что он плавится конгруэнтно при температуре  $T_{\text{melt}} \approx 953$  К. Это выгодно отличает его от таких известных нелинейно-оптических кристаллов, как  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , которые выращиваются из расплава-раствора.

К данному моменту времени кристалл  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  исследован еще очень мало. Установлено, что он оптически двухосный и оптические оси находятся в плоскости  $Z$ , а биссектриса угла между ними совпадает с кристаллографической осью  $Y$  [6]. Проведены исследования дисперсии показателя преломления и рассчитаны некоторые нелинейнооптические коэффициенты [6], исследованы температурные зависимости акустических параметров и теплового расширения [7,8], где выявлены некоторые особенности при низких температурах. Так как двулучепреломление в

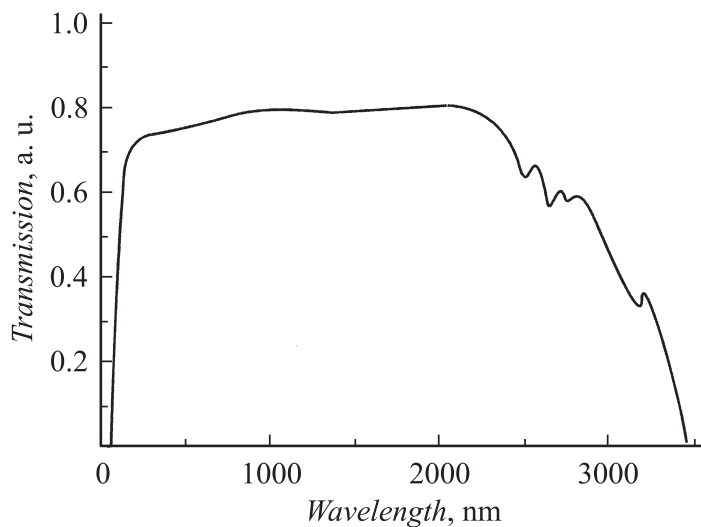


Рис. 1. Область прозрачности монокристалла LiKB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

кристаллах является очень чувствительным к изменениям в кристаллической решетке, целью данной работы было исследование температурных зависимостей двулучепреломления монокристаллов LiKB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> в интервале 100–350 К.

Монокристаллы LiKB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> выращивали из шихты, приготовленной из высокой степени чистоты карбонатов Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и борной кислоты H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Выращивание проводили на затравку, ориентированную в направлении *Y* из Pt-тигля  $\varnothing 40 \times 40$  mm методом Чохральского в атмосфере воздуха [4]. Для минимизации ростовых напряжений в монокристалле скорость послеростового охлаждения до комнатной температуры не превышала 50 К/ч. Был получен монокристалл размером  $\varnothing 21 \times 17$  mm хорошего оптического качества. Проведенные исследования показали, что LiKB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> владеет областью прозрачности 180–3500 nm (рис. 1). Данные получены на плоскопараллельном, отполированном до высокого оптического качества образце размером  $5 \times 7 \times 0.9$  mm: в интервале 170–330 nm — на установке SUPERLUMI лаборатории HASYLAB (Гамбург) с использованием синхротронного

излучения ускорителя DORIS, в интервале 300–2000 nm — на установке, собранной на базе монохроматора МДР-23, а в ИЧ-области — на установке UR-10.

Для исследований температурных изменений двулучепреломления в монокристалле  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  в интервале температур 100–350 К применялась автоматизированная поляриметрическая установка для измерения изменения двулучепреломления (использовался метод Сенармона) и интенсивности луча, прошедшего через кристалл. Детальное описание методики и установки в работе [9].

Поскольку монокристаллы  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  принадлежат к пространственной группе  $P2_12_12_1$ , то измерения проводили во всех трех основных кристаллографических направлениях —  $X, Y, Z$ . Образцы в направлении измерений имели толщину 0.8 mm и площадь  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . Источником света служил лазер ЛГН-105 с длиной волны генерации  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ . Температурные изменения двулучепреломления регистрировались в режиме непрерывного нагревания с постоянной скоростью  $dT/dt \sim 1.5 \text{ K/min}$ . Погрешность измерения температуры составляла 0.01 К.

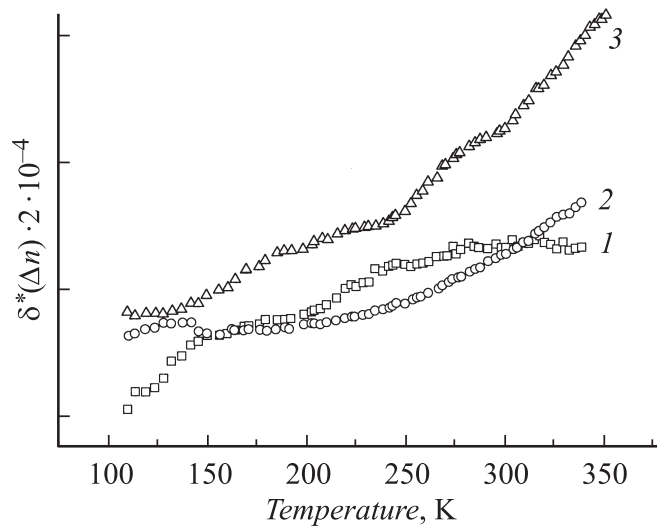
Изменение двулучепреломления определяли из формулы

$$\delta(\Delta n) = (\Psi_0/\pi)(\lambda/d) - (\Delta n)(\delta d/d), \quad (1)$$

$$\delta^*(\Delta n) = (\Psi_0/\pi)(\lambda/d) = \delta(\Delta n) + (\Delta n)(\delta d/d), \quad (2)$$

где  $\delta(\Delta n)$  отображает изменение сдвига фаз между нормальными модами,  $\Psi_0$  — угол поворота анализатора при температуре  $T$  относительно начальной температуры  $T_0$  ( $\Psi_0 = \Psi(T) - \Psi(T_0)$ ,  $\Psi$  — азимут анализатора),  $\lambda$  — длина волны света,  $d$  — толщина кристалла,  $\delta d$  — удлинение образца при изменении температуры,  $\delta^*(\Delta n)$  соответствует изменению сдвига фаз с температурой и определяется изменением двулучепреломления и изменением длины образца. Точность измерения  $\delta(\Delta n)$  по данной методике составляет не хуже чем  $2 \cdot 10^{-5}$ . Вторая составляющая формулы (1), связанная с удлинением образца, рассчитана с использованием результатов измерений показателей преломления и коэффициентов линейного теплового расширения, опубликованных нами ранее [6,8].

Как видно из рис. 2, характерным для полученных зависимостей является то, что с ростом температуры значения  $\delta^*(\Delta n)$  всех трех



**Рис. 2.** Температурная зависимость изменения двулучепреломления монокристалла  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  в трех основных кристаллографических направлениях: 1 — X; 2 — Y, 3 — Z.

направлений немонотонно возрастают, хотя для каждого из направлений по-разному. И если в кристаллографических направлениях Z и Y кривые зависимости  $\delta^*(\Delta n) = f(T)$  не слишком отличаются, то в направлении X зависимость имеет совсем другой вид. Однако общим для трех направлений является то, что при температурах  $T_1 \sim 130\text{--}140\text{ K}$  и  $T_2 \sim 230\text{--}240\text{ K}$  наблюдаются отклонения от монотонности в изменении двулучепреломления, особенно это заметно при температуре 140 K.

Выявленные нами особые точки на зависимостях  $\delta^*(\Delta n) = f(T)$  хорошо согласуются с аналогичными особенностями на температурных зависимостях относительного удлинения и скорости распространения ультразвуковой волны [7]. Это дает основание утверждать, что при температурах  $T_1$  и  $T_2$  происходят определенные процессы, связанные с нестабильностью в кристаллической решетке монокристалла  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$ . Такие же особенности наблюдались и при исследованиях монокристал-

ла  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Прецизионные рентгенографические исследования кристаллов  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [10,11] не выявили структурного фазового перехода в интервале температур 80–300 К, хотя на температурных зависимостях почти всех физических параметров при температуре 240 К наблюдались четкие изломы. В работе [12] такое поведение  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  было объяснено как изоструктурный фазовый переход. Кристаллические решетки  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  сформированы одинаково — как крепкий каркас, построенный из борокислородных комплексов с сильной ковалентной В–О связью внутри комплексов. Следовательно, можно допустить, что в монокристалле  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  происходят аналогичные изменения. Однако для окончательного вывода о происхождении выявленных особенностей в монокристаллах  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  необходимо провести прецизионные структурные исследования в том же температурном интервале 80–350 К.

В заключение можно отметить, что монокристаллы  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  имеют хорошую перспективу как нелинейно-оптические материалы, так как они выращиваются методом Чохральского и имеют широкую область прозрачности 180–3500 nm. Исследованы температурные зависимости изменения двулучепреломления монокристаллов  $\text{LiKB}_4\text{O}_7$  в температурном интервале 100–350 К. На зависимостях  $\delta^*(\Delta n) = f(T)$  выявлены особые температурные точки 140 и 230 К. Сделано предположение, что эти особенности могут быть связаны с изоструктурными фазовыми переходами.

## Список литературы

- [1] *Ono Y., Nakaya M., Sugawara T. et al. // Acta Cryst. C. 2000. V. 56. P. 1413–1415.*
- [2] *Chen Ch., Wu Y., Li R. // Int. Rev. Phys. Chem. 1989. V. 8. N 1. P. 65–91.*
- [3] *Ono Y., Nakaya M., Sugawara T. et al. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 229. N 3. P. 472–476.*
- [4] *Adamiv V.T., Burak Ya.V., Teslyuk I.M. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. N 1. P. 157–160.*
- [5] *Fukuda M., Komatsu R. // Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 2006. V. 31. N 2. P. 357–360.*
- [6] *Adamiv V.T., Burak Ya.V., Romanyuk M.M. et al. // Optical Materials, 2007. V. 29. N 11. P. 1501–1504.*

- [7] *Vlokh R., Mys O., Rotanyuk M. et al. // Ukr. J. Phys. Opt. 2005. V. 6. N 4. P. 136–141.*
- [8] *Adamiv V.T., Burak Ya.V., Girnyk I.S. et al. // Ukr. J. Phys. 2006. V. 51. N 7. P. 686–691.*
- [9] *Половинко И., Рузак О., Свелеба С. и др. // Вестник Львов. ун-та. Сер. физ. 2002. В. 35. С. 48–53.*
- [10] *Зарецкий В.В., Бурак Я.В. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 6. С. 80–84.*
- [11] *Борман К.Я., Бурак Я.В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1990. № 2. С. 440–442.*
- [12] *Burak Ya.V., Moroz I.E. // Phys. Chem. Glasses. 2003. V. 44. N 3. P. 241–243.*