

К вопросу о несоизмеримой фазе в кристалле $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

© Е.М. Зуб

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 15 января 1997 г.)

В температурном интервале 80–300 К исследованы рентгеновские дифракционные спектры монокристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ и определен параметр решетки c в указанной области температур при воздействии периодически изменяющегося температурного поля. Во всем исследованном интервале температур не обнаружено несоизмеримой фазы как при отсутствии, так и после воздействия периодически изменяющегося температурного поля.

До сих пор нет ясного ответа на вопрос о существовании несоизмеримой фазы в $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$. Так, в [1] авторы связывают обнаруженный эффект запоминания модуля упругости в кристалле тетрабората лития (ТБЛ) с наличием в нем несоизмеримой модуляции; здесь же упоминается о проведении рентгенографических исследований этого кристалла (наблюдались сателлитные рефлексы вблизи брэгговских пиков), однако ни результаты рентгенографических исследований, ни ссылка на них не приводятся. В работе [2] авторы наблюдали гистерезис скорости звука и, так же как в [1], сделали вывод о существовании в ТБЛ несоизмеримой фазы. В работах [3–5] сообщалось об обнаружении несоизмеримой фазы в ТБЛ в кристаллографическом направлении [001], причем переход в несоизмеримую фазу происходил при воздействии на монокристалл периодически изменяющегося температурного поля. Было установлено, что температурное поле проявляет свойства индуцирующего внешнего воздействия, приводящего к образованию несоизмеримой фазы. Сателлиты появлялись при $n \geq 3$ (n — номер цикла нагрев–охлаждение в течение суток), интенсивность их возрастала с увеличением порядкового номера цикла. Несоизмеримая фаза существовала до температуры жидкого азота. Обнаружен также удивительный каскад фазовых переходов: количество и величина скачков параметра решетки c и интенсивности брэгговских рефлексов зависят от порядкового номера термоциклирования. В то же время в работе [6] изучены спектры ЯМР⁷Li и ¹¹V в монокристалле $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ в зависимости от температуры. Определены градиенты электрического поля на исследуемых ядрах. Во всем исследованном температурном интервале не обнаружено аномального поведения квадрупольного взаимодействия, что ставит под сомнение вывод о наличии фазовых переходов и несоизмеримой фазы в кристалле $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, сделанный в [3–5] по результатам рентгеноструктурного анализа.

Эти противоречия относительно существования несоизмеримой фазы в монокристалле $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ привели к тому, что мы решили тщательно исследовать рентгеновские дифракционные спектры монокристалла ТБЛ в температурном интервале 80–300 К и измерить параметр решетки c в этом интервале температур. Измерение параметра c проводилось на рентгеновском

дифрактометре TUR-M62 с использованием низкотемпературного рентгеновского криостата фирмы Rigaku и гониометра SG-9 в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Использование блока регулировки низкотемпературной рентгеновской камеры позволило регулировать температуру образца от температуры жидкого азота до 300 К с точностью 0.1 К. Перед каждым измерением температура образца выдерживалась в течение 20 min. Регистрация дифракционных линий производилась методом поточечной съемки с шагом 0.01° по шкале 2θ гониометра и с температурным шагом 1 К. Образцами служили плоскопараллельные пластинки размером $4 \times 4 \times 1$ mm, поверхности которых совпадали с кристаллографическими плоскостями (001). Параметры решетки определялись по центру тяжести рефлекса 00.12.

При снятии дифракционных рентгеновских спектров перед измерениями проводилась тщательная юстировка образца, уменьшение интенсивности пучка в 2 раза производилось с точностью до 5%, поиск сателлитов выполнялся с широким входным окном детектора. Условия съемки были следующими: ток трубки 15 mA, напряжение на трубке 25 kV, скорость движения счетчика 1/8° min. Спектры снимались в области углов $2\theta = 11–50^\circ$, т.е. вблизи узлов обратной решетки 004 ($2\theta = 34.83^\circ$) и 005 ($2\theta = 43.96^\circ$), с температурным шагом 20 К при нагреве образца от температуры жидкого азота до комнатной.

Исследована температурная зависимость параметра решетки c монокристалла ТБЛ в температурном интервале 90–250 К в режиме нагрева образца при различных порядковых номерах термоциклирования. Воздействие периодически изменяющегося температурного поля на образцы ТБЛ было аналогично воздействиям, приводившимся в [3–5]. Один цикл включал нагрев образца в течение 12 h до комнатной температуры, выдержку при этой температуре в течение 12 h, затем резкое охлаждение до температуры азота. Всего было проведено двенадцать циклов.

На рис. 1 приведена температурная зависимость параметра решетки c ТБЛ до воздействия на него термоциклированного поля (кривая 1). Как видно из этого рисунка, кривая зависимости параметра решетки c от температуры представляет собой чередование участков линейной зависимости $c = f(T)$ и постоянства параметра в некоторых интервалах температур (так называемые "полочки").

”Полочки” наблюдались в температурных интервалах: 90–95, 96–101, 107–112, 115–121, 134–139, 148–150, 151–153, 160–165, 171–172, 179–183, 186–190, 197–200, 203–204, 207–209, 211–212, 214–215, 216–218, 225–226, 230–232, 239–240 К. Это явление, называемое ”инвариантным эффектом”, предполагает наличие несоизмеримой фазы, однако это лишь косвенный признак существования этой фазы. В районе температуры $T = 149–153$ К наблюдался скачок параметра решетки $\Delta c = 0.0012 \text{ \AA}$, что согласуется с [4]. При воздействии термоциклирующего поля ход кривой $c = f(T)$ не претерпевал существенных изменений и новые скачки параметра решетки c не появлялись в отличие от [4]. После воздействия термоциклирующего поля изломы на линейной зависимости $c = f(T)$ и постоянство параметра решетки c наблюдались в тех же температурных областях (вставки *a* и *b* на рис. 1).

Рассмотрим более подробно поведение параметра решетки c в области температур 140–150 К при первом и десятом термоциклах (вставка *a* на рис. 1) и в области температур 88–100 К при первом и девятом циклах измерения (вставка *b* на рис. 1). Как видно из рис. 1 (кривая 2), при первом цикле скачок параметра Δc происходит в области температур 149–151 К. В случае десятого термоцикла изменение параметра c происходит подобным образом (кривая 5 на рис. 1), т.е. в данном случае мы наблюдаем тот же скачок параметра c . В области температур 88–100 К характер поведения параметра c при первом и девятом термоциклах практически одинаков (кривые 3, 4 на рис. 1): небольшой скачок параметра Δc в области температур 95–97 К и постоянство параметра c при $T = 97–101$ К, в то

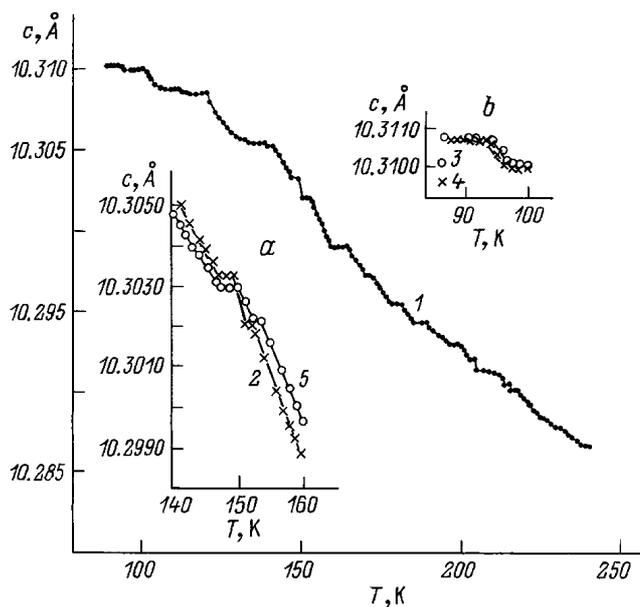


Рис. 1. Температурная зависимость параметров решетки c монокристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ до термообработки (кривая 1). На вставках — $c = f(T)$ после термообработки с разным числом циклов: 2, 3 — первый цикл, 4 — девятый цикл, 5 — десятый цикл.

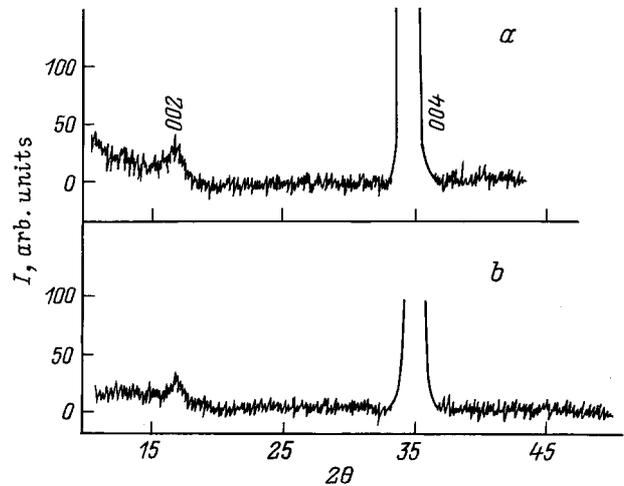


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ после седьмого цикла термообработки, снятых при температурах $T = 90$ (а) и 300 К (б).

время как в [4] указывалось на изменение характера поведения параметра c в области температур 90–100 К при четвертом, седьмом и десятом термоциклах.

О существовании модулированных структур судят по появлению сателлитов в дифракционных рентгеновских спектрах. С целью выявления сателлитов были сняты рентгеновские дифракционные спектры в области температур 80–300 К от плоскостей (00 l) с температурным шагом 20 К до термообработки и после термообработки в течение двенадцати циклов. В качестве примера на рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при температурах 90 (а), 300 К (б) после седьмого цикла термообработки. Как видно из этого рисунка, при указанных температурах при воздействии периодически изменяющегося температурного поля в течение семи циклов не появлялись сверхструктурные рефлексы, т.е. никакой модулированной структуры вдоль направления [001] не наблюдается. Появился лишь рефлекс с $2\theta = 17.2^\circ$, идентифицируемый как рефлекс 002, который является запрещенным для кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (пространственная группа C_{4v}^{12}), однако в силу небольших искажений решетки появляется, а интенсивность его на три порядка меньше разрешенных брэгговских рефлексов, причем его наличие не зависит от температуры и термообработки. Следует отметить, что при других температурах во всей исследованной области были получены аналогичные дифракционные спектры.

Таким образом, было установлено, что в кристаллах ТБЛ в области температур 80–300 К как без специальной термообработки, так и при ее воздействии не обнаружены сателлиты в направлении [001], свидетельствующие о наличии модулированной структуры. Эти данные противоречат результатам работ [3–5] и согласуются с выводами работы [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Белоруссии.

Список литературы

- [1] В.Н. Анисимова, А.П. Леванюк, Е.Д. Якушкин. ФТТ **32**, 7, 2154 (1990).
- [2] И.М. Сильвестрова, П.А. Сенющенко, В.А. Ломонов, Ю.В. Писаревский. ФТТ **31**, 10, 311 (1989).
- [3] В.В. Зарецкий, Я.В. Бурак. Письма в ЖЭТФ **49**, 4, 198 (1989).
- [4] В.В. Зарецкий, Я.В. Бурак. ФТТ **31**, 6, 80 (1989).
- [5] Н.Д. Жигадло, В.В. Зарецкий. Письма в ЖЭТФ **49**, 9, 498 (1989).
- [6] Ю.Н. Иванов, Я.В. Бурак, К.С. Александров. ФТТ **32**, 11, 3379 (1990).