

Пироэлектрические свойства трибората лития в области температур от 4.2 до 300 К

© С. Матьясик, Ю.В. Шалдин*

Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур,
53-529 Вроцлав, Польша

* Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

E-mail: grigamo@aha.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 9 января 2001 г.)

Изучены температурные зависимости пирокоэффициентов трибората лития (LBO) γ^T и γ^S , соответствующих механически свободному T и зажтому S состояниям образца. Выявлен немонотонный характер зависимостей. Высказано предположение, что подобные аномалии связаны с возрастанием (задолго до перехода в суперионное состояние) ангармонизма литиевой подрешетки LBO. Для $T = 200$ К оценена величина спонтанной поляризации, равная 0.25 C/m^2 . В структурном мотиве выделены мезотетраэдры, отвечающие за возникновение спонтанной поляризации LBO.

Интерес к триборату лития (LiB_3O_5) вызван необычным сочетанием его физических свойств: обладая высокой нелинейной (квадратичной) восприимчивостью и широкой областью прозрачности (от 4.6 до 7.9 eV) [1,2], данное соединение относится к классу пироэлектриков и при высоких температурах может перейти в суперионное состояние [3].

Кристаллы трибората лития (далее LBO) относятся к ромбической сингонии (пространственная группа $Pna2_1$). Традиционно структура последнего строится из плоских треугольников BO_3 и тетраэдров BO_4 , которые общими ионами кислорода объединены в трехмерный каркас [4]. Ионы лития локализованы в полостях каркаса и расположены вдоль оси симметрии 2_1 , что соответствует ориентации спонтанной поляризации среды. В этом же направлении, как показано в [3], выявлены так называемые "сквозные" каналы в структуре. Анализ особенностей строения LBO и экспериментально установленный факт ионного характера проводимости при $T > 400$ К свидетельствуют о возможности ионного транспорта лития вдоль направления спонтанной поляризации. Тогда встает естественный вопрос о возможности экспериментальной оценки температуры, с которой начинает проявляться нестабильность литиевой подрешетки. Ответ на него, по-видимому, можно найти, исследуя поведение пироэлектрического эффекта, так как рост ангармонизма литиевой подрешетки (задолго до перехода в суперионное состояние) должен сказаться на изменении суммарного дипольного момента структуры LBO вдоль $\langle 001 \rangle$. Ответ на данный вопрос имеет и практическое значение, поскольку он позволит получить предварительную информацию о возможном характере температурной зависимости нелинейной (квадратичной) восприимчивости пироэлектрика, некоторые коэффициенты которого прямо связаны со спонтанной поляризацией среды [5]; сами величины спонтанной поляризации пироэлектрика можно оценить по данным оптических и пироэлектрических измерений.

Данная работа посвящена изучению пироэлектрических свойств механически свободного и зажтого образцов трибората лития, а также выявлению особенностей строения последнего, отвечающих за пироэффект и, следовательно, за спонтанную поляризацию среды.

1. Особенности экспериментальной методики

Кристаллы LBO получены методом раствор-расплавной кристаллизации и относятся к классу линейных пироэлектриков (точная группа $mm2$).¹ Для исследования из исходной булы была вырезана квадратная заготовка, которая затем ориентировалась и шлифовалась под размер $8.0 \times 8.06 \times 1.53 \text{ mm}$. Точность ориентации относительно оси 2_1 была не хуже $30'$. Материалом для электродов, нанесенных на грани (001), служила серебряная паста, дающая хороший омический контакт с образцом. Для проведения температурных исследований образец размещался в объеме гелиевого криостата в специальном кристаллодержателе. Температура образца контролировалась термометром типа Setoh-1050-SD. Квазинепрерывный температурных режим задавался программируемым источником тока типа 220 фирмы "Keithly", позволяющим подобрать (с учетом постоянной времени измерительной системы) нужную скорость непрерывного изменения температуры. Генерируемый образцом заряд как функция T измерялся программируемым электрометром типа 617 той же фирмы. Сопротивление образца с учетом токоподводов при ~ 300 К было порядка $10^{12} \Omega$. В процессе эксперимента были реализованы два варианта подключения образца: а) механически свободное (образец висел на токоподводах); б) механически зажтое (образец был

¹ Об этом также свидетельствуют результаты дилатометрических измерений [6] и излагаемые далее результаты.

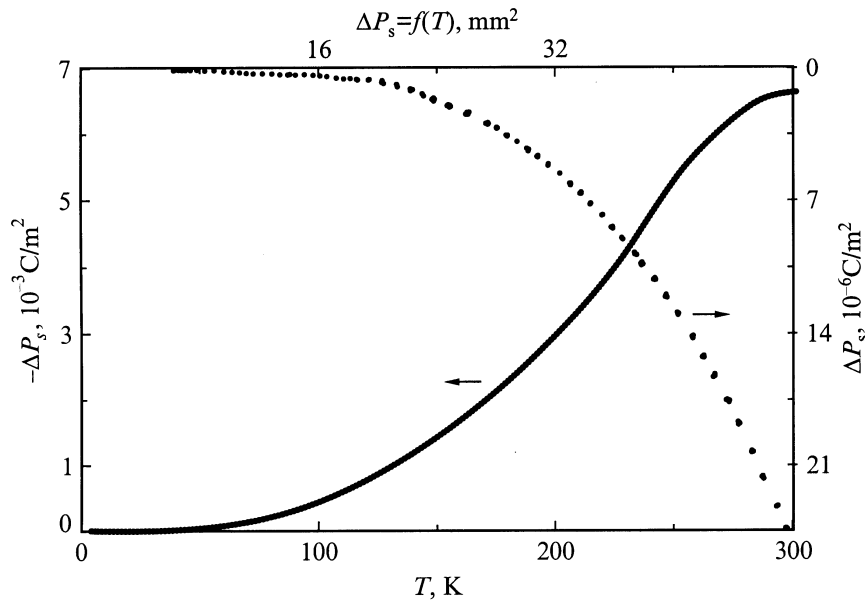


Рис. 1. Температурная зависимость изменения спонтанной поляризации механически свободного образца LBO. $S = 65 \text{ mm}^2$.

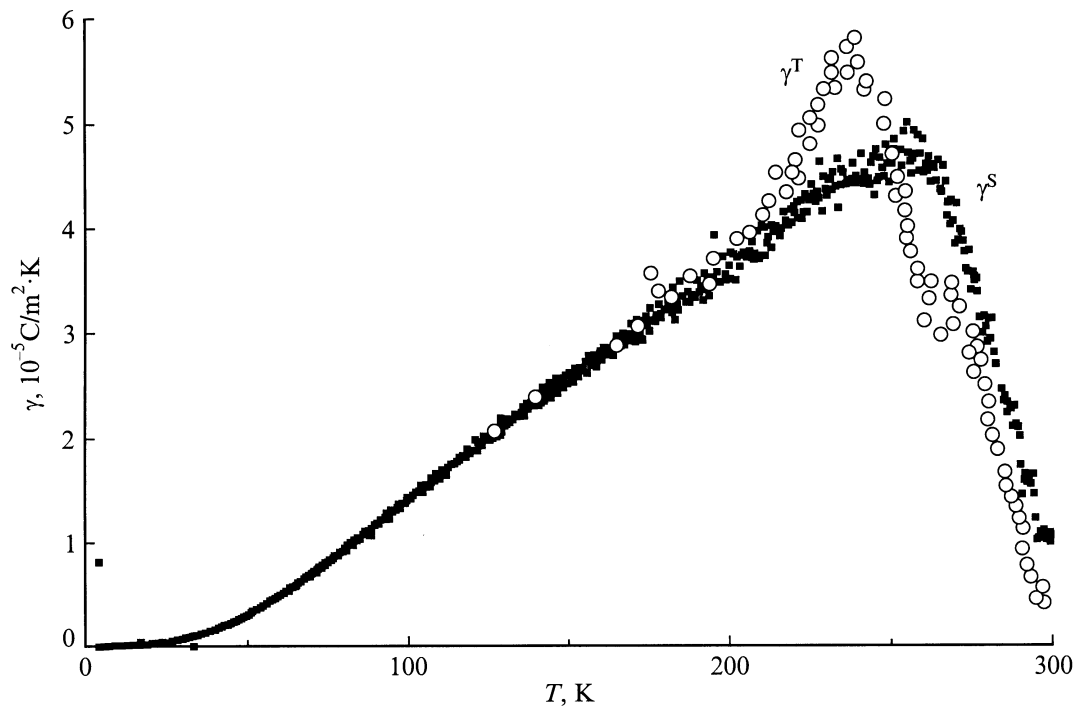


Рис. 2. Температурные зависимости пироэлектрического эффекта для механически свободного (γ^T) и зажато (γ^S) образца LBO. $S = 65 \text{ mm}^2$.

зжат между массивными электродами). Представленные на рис. 1 результаты измерений изменения спонтанной поляризации ΔP_s прежде всего свидетельствуют о высоком качестве образцов (отсутствуют аномалии в области гелиевых температур) и хорошей воспроизводимости данных эксперимента (экспериментальные точки совпадают как при нагревании, так и охлаждения образца).

2. Результаты измерений и их обсуждение

Результаты измерений пироэлектрических коэффициентов γ^T и γ^S для указанных выше состояний образца приведены на рис. 2.² Если в области низких температур

² Выбор знака пирокоэффициентов определен очевидным условием $\partial P_s / \partial T < 0$.

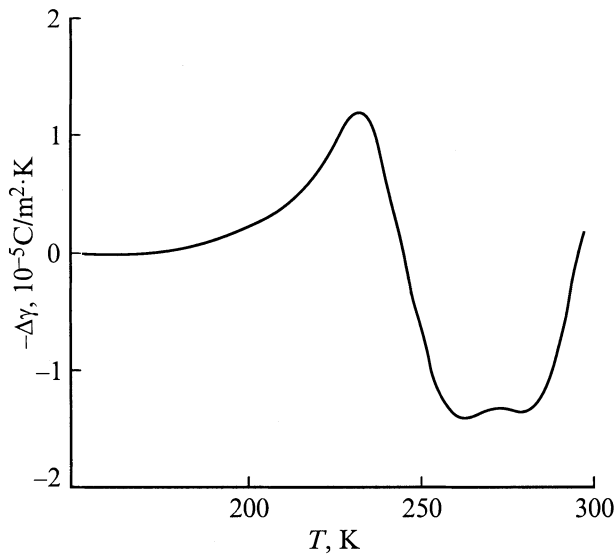


Рис. 3. Температурная зависимость вклада вторичного пироэффекта $\Delta\gamma$ в величину пирокоэффициента γ^T для кристаллов LBO.

в пределах ошибки измерений зависимости γ^T и γ^S совпадают, то, начиная с 200 К, они расходятся. Согласно [7], их различие определяется вкладом вторичного пироэффекта

$$\Delta\gamma(T) = \gamma^T - \gamma^S = e_{311}g_{11} + e_{322}g_{22} + e_{333}g_{33}$$

и выражается через пьезомодули e_{ijk} и коэффициенты линейного расширения g_{ii} LBO. Полученная нами зависимость $\Delta\gamma(T)$ приведена на рис. 3. Отсутствие данных о пьезоэффекте LBO не позволяет нам провести сравнение эксперимента с феноменологической теорией. С учетом данных об анизотропии линейного расширения [6] мы можем утверждать, что зависимости $e_{ijl}(T)$ в данном

интервале температур в кристаллах LBO носят монотонный характер. Температурная зависимость вторичного пироэффекта трибората лития весьма необычна: до 245 К знак $\Delta\gamma$ совпадает со знаком первичного пироэффекта, от 245 до 295 К происходит его инверсия, а затем вклад вторичного проявляет сильную тенденцию к росту, что может свидетельствовать об уменьшении первичного пироэффекта LBO. Достоверность полученных результатов косвенно подтверждает данные о температурной зависимости параметров решетки LBO в интервале от 0 до 800°С [6]: $\partial c/\partial T < 0$, где c — постоянная решетки вдоль оси 2_1 .

Особый интерес представляют данные о пироэффекте LBO в области температур свыше 200 К. Несмотря на то что в этом температурном интервале удельное сопротивление LBO превышает $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$, зависимости γ^T и γ^S отклоняются от стандартного поведения пироэффекта в высокоомных пироэлектриках. Данный результат мы интерпретируем как проявление сильного ангармонизма атомов лития относительно всего каркаса трибората лития. Поэтому можно утверждать, что возникновению ионного транспорта при $T > 400$ К предшествует возрастание ангармонизма литиевой подрешетки в кристаллографическом направлении $\langle 001 \rangle$. Для понимания обнаруженного нами явления необходимо еще раз обратиться к анализу структуры LBO. Для этого воспользуемся кристаллофизическим подходом [8], позволяющим выделить набор нецентросимметричных инвариантов, описывающих отклонение среды от центральной симметрии.

Структуру LBO, на наш взгляд, можно изобразить как комбинацию мезотетраэдров типов А и В, образованных группой PO_4 и атомами лития, вероятное положение которых смещено к одной из вершин мезотетраэдров (рис. 4, а). Такое асимметричное расположение атомов лития определяется локальными кристаллическими полями, интенсивность взаимодействия с которыми

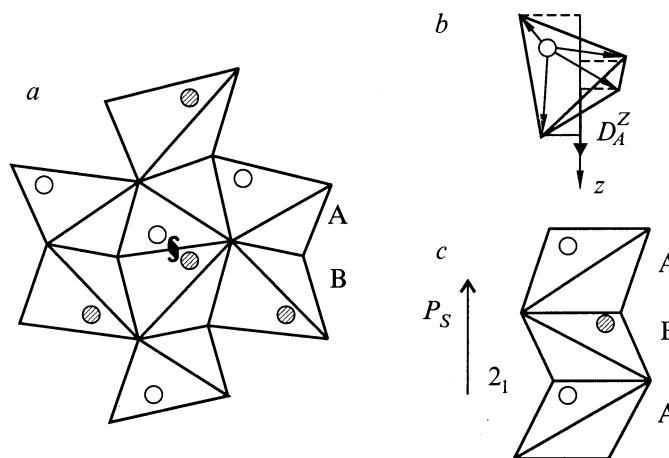


Рис. 4. Атомная структура пироэлектрика LBO, представленная как комбинация мезотетраэдров типов А и В. а — проекция структуры LBO на плоскость (x, y) : заштрихованные и светлые кружки — атомы лития с координатами $z = 0.9545$ и 0.4545 соответственно; б — мезотетраэдр и его результирующий дипольный момент D_A ; в — проекция одного слоя структуры на плоскость (y, z) .

Значения величин спонтанной поляризации некоторых литиевых соединений

Соединение	P_S , C/m ²
LiB ₃ O ₅	0.27
LiTaO ₃ [10]	0.50
LiIO ₃ [11]	1.5

при повышении температуры уменьшается, превращая постепенно мезотетраэдры в эквивалентные друг другу образования.

По данным структурных исследований [4] выделенные нами тетраэдры сильно деформированы и их локальная симметрия соответствует точечной группе I . При упаковке в структуру LBO мезотетраэдры, например, типа А должны обладать дипольным моментом D_A в направлении, совпадающем с осью симметрии (рис. 4, *b*). Нетрудно убедиться и в том, что дипольный момент другого мезотетраэдра ориентирован в противоположном направлении и, согласно условиям симметрии, $D_A \neq D_B$. Данные образования материализуются в виде бесконечных цепей вдоль полярного направления, каждая из которых подчиняется условиям симметрии трансляционной оси. Мезотетраэдры образуют две подрешетки, каждая из которых обладает спонтанным дипольным моментом. Последние и определяют спонтанную поляризацию подрешеток $P_S(A)$ и $P_S(B)$. Нетрудно показать, что их инвариантность будет сохраняться только в том случае, если они ориентированы вдоль оси 2_1 и различаются не только величиной, но и знаками. Тогда их разность есть спонтанная поляризация P_S , которую в случае сегнетоэлектриков можно оценить экспериментально.

Как известно [9], в линейных пьезоэлектриках прямые измерения спонтанной поляризации крайне затруднены, а в процессе эксперимента мы получаем информацию только об изменении P_S с температурой. Однако, если известны данные о пьезокоэффициенте, двупреломлении Δn [8] и изменении Δn с температурой, т.е. $\partial \Delta n / \partial T$, мы можем оценить P_S [8]

$$P_S \cong (2\Delta n \gamma) / (\partial \Delta n / \partial T).$$

Все исходные данные и результаты вычислений сведены в таблицу. Нет никакого сомнения в том, что в подобного типа литиевых соединениях спонтанная поляризация значительно выше по величине, чем в других, включая и сегнетоэлектрические. Как нам представляется, данный факт следует связать с высокой ангармоничностью групп Li–BO₄, Li–IO₃, и Li–TaO₃, из которых построены мезотетраэдры данных соединений (см., например, [12]). В свою очередь чисто кристаллографический порядок упаковки мезотетраэдров вообще и в литиевых соединениях в частности может существенно различаться. Так, в монокристаллах LiO₃ и LiTaO₃ мезотетраэдры, локальная симметрия которых соответствует точечной группе $3m$, своими вершинами выстроены вдоль высшей

оси симметрии точечной группы симметрии среды; в LBO, как следует из рис. 4, *c*, реализуется другая ситуация: вершины мезотетраэдров ориентированы вдоль иррациональных направлений. Подобного рода упаковка не является исключением и реализуется, например, в кристаллах типа KH₂PO₄. Таким образом, становится понятно, почему наивысшие значения спонтанной поляризации, а следовательно, и пьезокоэффициента реализуются в тригональных (см. таблицу) кристаллах.

Авторы признательны А.М. Юркину за предоставленный монокристалл LBO для исследований.

Список литературы

- [1] Shujic Lin, Zhaogang Sun, Bochang Wu, Chuahgtian Chen. *J. Appl. Phys.* **67**, 2, 634 (1990).
- [2] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Kogosyan. *Handbook of Nonlinear optical Crystals*. Springer-Verlag, N.Y. (1994). V. 64. 413 p.
- [3] С.Ф. Радаев, Н.И. Сорокин, В.И. Симонов. *ФТТ* **33**, 12, 3597 (1991).
- [4] H. Konig, R. Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chern.* **139**, 71 (1978).
- [5] V. DiDomenico, S. Wemple. *J. Appl. Phys.* **40**, 1, 720 (1969).
- [6] Lin Wei, Dai Guinging, Huang Qingzhan, Zhaon An, Liang Jingkui. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, 1073 (1990).
- [7] W.G. Cady. *Piezoelectricity*. N.Y. (1946). P. 817.
- [8] Ю.В. Шалдин. *ФТТ* **19**, 6, 1580 (1977).
- [9] И.С. Желудев. *Основы сегнетоэлектричества*. Атомиздат, М. (1973). С. 465.
- [10] A. Glass. *Phys. Rev.* **172**, 1, 565 (1968).
- [11] R. Poprawski, Yu. Shalidin, S. Matyjasik. *Phys. Stat. Sol (a)* **90**, 167 (1985).
- [12] Ю.В. Шалдин. *Опт. и спектр.* **72**, 4, 913 (1993).