

УДК 535.361

## ОСОБЕННОСТИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ

В. Н. Моисеенко<sup>1</sup>, А. В. Вдовин<sup>1</sup>, В. С. Горелик, Я. В. Бурак<sup>1</sup>

*Изучены изочастотные температурные зависимости спектральной интенсивности неупруго рассеянного света в кристаллах  $Li_2B_4O_7$ . Обнаружена аномалия упруго рассеянного света вблизи  $T = 235$  К, которая интерпретирована в терминах трансляционного структурного фазового перехода.*

Вопрос о возможности фазовых переходов в кристаллах тетрабората лития (ТБЛ) обсуждался в работах [1 – 5]. На температурной шкале в кристалле  $Li_2B_4O_7$  выделяются две области в интервалах 95 – 126 и 214 – 238 К, в которых наблюдались аномалии теплоемкости [3], коэффициентов линейного теплового расширения [4], скорости и затухания ультразвука [6, 7], диэлектрических потерь [5, 7] и показателей преломления [8]. В качестве возможной интерпретации наблюдаемых аномалий авторами работ [5, 7] было высказано предположение о фазовом переходе типа порядок – беспорядок, связанном с процессом разупорядочения подрешетки лития.

Детальные рентгеноструктурные исследования кристаллов ТБЛ проводились при комнатной температуре, и пространственная группа кристалла была определена как  $I4_1cd$  [9]. В области температур  $T < 300$  К сообщалось об исследовании температурных зависимостей параметров решетки  $a$  и  $c$  [1, 2], однако исследования структуры и пространственной группы низкотемпературной фазы проведены не были.

В работах [10 – 12] исследовались спектры комбинационного рассеяния (КР) в диапазоне температур 100 – 900 К. В спектрах не было обнаружено мягких решеточных

<sup>1</sup>Днепропетровский государственный университет, Украина.

мод. Во всем диапазоне температур спектры оставались неизменными, за исключением естественного температурного уширения линий.

Известно, что тетраборат лития является квазиодномерным суперионным проводником по катионам лития [5]. Процессы перескока мобильных ионов между вакантными позициями в катионной подрешетке характеризуются частотами порядка  $10^9 - 10^{11}$  Гц и, следовательно, разупорядочение литиевой подрешетки должно проявлять себя в рассеянии света на смещенных частотах  $\leq 1$  см<sup>-1</sup> (квазиупругое рассеяние света).

Целью настоящей работы являлось детальное исследование низкочастотной области спектров комбинационного рассеяния света вблизи температуры 235 К.

Исследуемый образец представлял собой монокристалл с тщательно отполированными гранями размером  $8 \times 10 \times 15$  мм<sup>3</sup>, ориентированный вдоль кристаллографических осей [001], [010] и [001]. Нами исследовалось как спектральное распределение интенсивности рассеяния в области низких частот при различных фиксированных температурах, так и изочастотные температурные зависимости спектральной интенсивности неупругого рассеяния света [13] при фиксированных частотах от 0 до 10 см<sup>-1</sup> в диапазоне температур от 145 до 300 К. Спектр КР возбуждался линией генерации 488,0 нм Ar<sup>+</sup> лазера. Система регистрации состояла из двойного монохроматора спектрометра ДФС-12, охлажденного фотоумножителя ФЭУ-79 и системы счета фотонов с накоплением. Спектральная ширина аппаратного контура спектрометра составляла 0,7 см<sup>-1</sup>. Скорость изменения температуры образца составляла 3 К/мин.

Результаты исследований температурных изочастотных зависимостей спектральной интенсивности неупругого рассеяния света в геометрии Z(Y<sub>Y</sub>)X для различных смещенных частот представлены на рис. 1а. Нами было обнаружено anomальное увеличение интенсивности рассеяния в области 235 – 245 К при нагревании со стороны низких температур для всех фиксированных частот. Максимальная интенсивность аномалии наблюдалась для упругого рассеяния света (рис. 1б). Аномалия проявляется в различных геометриях рассеяния. При охлаждении образца аномалия значительной интенсивности проявляется только при первом цикле термоциклирования. В последующих циклах аномалия имеет значительно меньшую интенсивность или вообще отсутствует.

Анализ изочастотных зависимостей показал, что наблюдаемая аномалия имеет, скорее всего, упругий характер. Максимум в изочастотных зависимостях вызван лишь температурным поведением крыла квазиупругого рассеяния света и не является проявлением мягкой моды.

Ключевым вопросом при интерпретации полученных нами результатов, а также

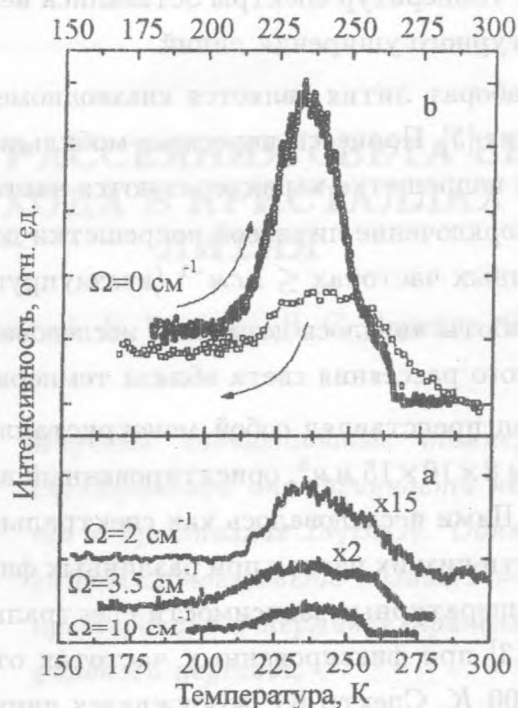


Рис. 1. Изочастотные температурные зависимости спектральной интенсивности неупруго рассеянного света в кристалле  $Li_2B_4O_7$  (a) и температурная зависимость интенсивности рэлеевского рассеяния (b); стрелками обозначено направление изменения температуры.

результатов исследований аномалий физических величин в окрестности  $T = 235 K$ , выполненных другими авторами [3 – 6], является вопрос о сохранении точечной симметрии кристалла выше и ниже указанной температуры. По результатам исследований кристалла  $Li_2B_4O_7$  не сообщается о возникновении новых спонтанных макроскопических величин при фазовом переходе. Это позволяет отнести кристаллы тетрабората лития к классу неферроиков [14], которые характеризуются обязательным сохранением точечной симметрии кристалла при фазовом переходе. Сохранение точечной симметрии при фазовом переходе в кристалле ТБЛ также косвенно подтверждается результатами измерений спектров комбинационного рассеяния света [10 – 12] и данными рентгеновских исследований [1, 2].

Рассмотрим возможные пространственные группы низкотемпературной фазы. Максимальными неизоморфными подгруппами группы  $I4_1cd$  являются пространственные группы  $I4_1$ ,  $Iba2$  и  $Fdd2$  [15], которые относятся к точечным группам, отличным от

группы  $C_{4v}$  высокотемпературной фазы. В качестве возможной подгруппы для группы  $I4_1cd$  с сохранением точечной группы симметрии имеем лишь изоморфную группу  $I4_1cd$  с изменением параметров решетки по закону  $\mathbf{c}' = (2n_1 + 1)\mathbf{c}$  либо  $\mathbf{a}' = (2n_2 + 1)\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}' = (2n_2 + 1)\mathbf{b}$ , где  $n_1, n_2$  – целые числа [14]. Физически такой фазовый переход может быть вызван изменением трансляционной симметрии в подрешетке ионов  $Li^+$ , связанным с повышенной подвижностью ионов лития в каналах структуры в направлении [001].

Наблюдаемая нами аномалия упругого рассеяния света может являться непосредственным спектральным проявлением усиления диффузии ионов лития вблизи  $T = 235\text{ K}$ . Однако нельзя исключить и возможности дополнительного усиления рассеяния на точечных дефектах, вызванного разупорядочением литиевой подрешетки и сопутствующего фазовому переходу.

Отсутствие новых линий в спектрах КР низкотемпературной фазы может быть обусловлено спецификой колебаний с участием ионов лития. Известно, что ионы лития участвуют в смешанных трансляционных колебаниях групп  $LiO_4$  и деформационных колебаний групп  $BO_4$ , которые проявляются в области частот  $300 - 600\text{ см}^{-1}$  [12]. Переход ионов лития при фазовом переходе из одних общих позиций в другие вдоль каналов структуры в направлении оси  $c$  может привести лишь к незначительному изменению частот и затуханий смешанных колебаний. При этом новые линии могут иметь близкие частоты и малую интенсивность.

Наличие гистерезиса в температурной зависимости спектральной интенсивности рассеяния в окрестности  $T = 235\text{ K}$  может быть обусловлено метастабильным состоянием подрешетки лития, что подтверждается прямыми измерениями температурных зависимостей параметра решетки  $c$ . Последний испытывает значительные скачки, количество и величина которых зависят от порядкового номера термоциклирования [1].

Таким образом, нами обнаружено аномальное поведение интенсивности упруго рассеянного света в кристалле ТБЛ вблизи точки фазового перехода при  $T = 235\text{ K}$ . Наблюдаемый фазовый переход соответствует скорее всего изоморфному фазовому переходу с мультипликацией элементарной ячейки, вызванной изменением трансляционной симметрии в литиевой подрешетке.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зарецкий В. В., Бурак Я. В. ФТТ, **31**, N 6, 80 (1989).
- [2] Зуб Е. М. ФТТ, **39**, N 8, 1461 (1997).

- [3] Теханович Н. П., Шелег А. У., Бурак Я. В. ФТТ, **32**, N 8, 2513 (1990).
- [4] Борман К. Я., Бурак Я. В. Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., **26**, N 2, 440 (1990).
- [5] Алиев А. Э., Бурак Я. В., Лысейко И. Т. Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., **26**, 1991 (1990).
- [6] Sehegy A. A. and Somerford D. J. J. Phys.: Condens. Matter., **1**, 2279 (1980).
- [7] Алиев А. Э., Валетов Р. Р. ФТТ, **34**, N 10, 3061 (1992).
- [8] Бурак Я. В., Габа В. М., Лысейко И. Т. и др. УФЖ, **36**, N 11, 1638 (1991).
- [9] Krogh-Moe J. Acta Cryst., **B24**, 179 (1968).
- [10] Pault G. L. and Taylor W. J. Phys. C.: Solid State Phys., **15**, 1753 (1982).
- [11] Furusawa S., Tange S., Ishibashi Y., and Miwa K. J. Phys. Soc. Jap., **59**, 1825 (1990).
- [12] Мойсеенко В. Н., Вдовин А. В., Бурак Я. В. Оптика и спектроскопия, **81**, N 4, 620 (1996).
- [13] Горелик В. С., Умаров Б. С. Препринт ФИАН N 31, М., 1982.
- [14] Toledano P., Toledano J.-C. Phys. Rev., **B25**, 1946 (1982).
- [15] International Tables for Crystallography, **A**, Dordrecht-Boston-London, 1995.

Поступила в редакцию 3 августа 1997 г.