

УДК 535.361

## О ТЕМПЕРАТУРНЫХ АНОМАЛИЯХ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КРИСТАЛЛОВ $Li_2V_4O_7$

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

*Изучены температурные зависимости характеристик спектров комбинационного рассеяния света кристаллов  $Li_2V_4O_7$ . Обнаружено аномальное температурное поведение осцилляторных параметров смешанных колебаний с участием ионов лития, подтверждающее предположения о фазовом переходе типа порядок – беспорядок в окрестности  $T_c = 235 K$  и о переходе в суперионное состояние при  $T_2 = 380 K$ .*

Кристаллы тетрабората лития  $Li_2V_4O_7$  (ТБЛ) известны как перспективный материал для акустоэлектроники и успешно применяются в устройствах на поверхностных акустических волнах [1]. При комнатной температуре структура кристалла описывается пространственной группой  $I4_1cd$  [2]. В области высоких температур ( $T \sim 500 K$ ) кристаллы ТБЛ обладают квазиодномерной суперионной проводимостью по катионам лития вдоль направления [001] [3].

Актуальной проблемой при исследовании оптико-физических свойств кристаллов ТБЛ является выяснение природы аномалий, наблюдаемых рядом авторов в области температур от 214 до 238 K [3 – 6]. Было отмечено [4], что в столь необычном поведении физических свойств ТБЛ значительную роль играет процесс разупорядочения подрешетки лития, однако высказанное предположение о фазовом переходе типа "порядок – беспорядок" не нашло убедительного экспериментального подтверждения по данным рентгеноструктурного анализа [5] и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) [7, 8].

<sup>1</sup>Днепропетровский госуниверситет.

Настоящая работа посвящена детальным исследованиям температурной зависимости характеристик спектров КР в широком интервале температур, включающем указанную область, с целью выявления особенностей колебательных спектров, связанных с предполагаемым разупорядочением подрешетки лития при фазовом переходе.

Исследуемый образец представлял собой монокристалл размерами  $4 \times 4 \times 10$  мм<sup>3</sup> с гранями, ориентированными вдоль кристаллографических направлений [100], [010] и [001]. Спектры возбуждались линией генерации 488 нм аргонового ионного лазера. В качестве спектрального прибора использовался двойной монохроматор спектрометра ДФС-12. Ширина аппаратной функции монохроматора составляла  $1.2$  см<sup>-1</sup>. Точность измерения температуры образца составляла  $0.5$  К. Перед проведением измерений образец отжигался при температуре  $500$  °С. Для исследования спектров КР нами были выбраны геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$  и  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ , в которых проявляются колебания с симметрией  $A_1(TO)$  и  $A_1(LO) + B_1$  соответственно.

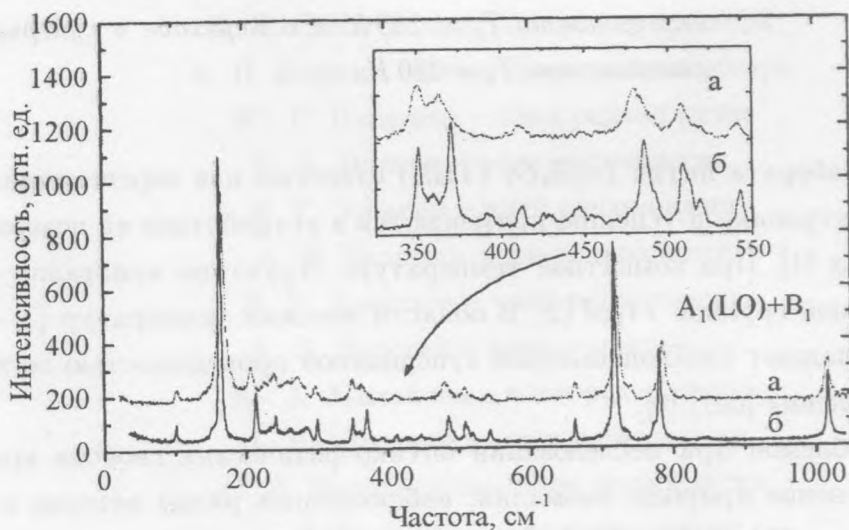


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния кристалла  $Li_2B_4O_7$ , полученные при 150 (а) и 300 К (б) в геометрии рассеяния  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ .

Спектры КР кристалла  $Li_2B_4O_7$  при 150 и 300 К, полученные в геометрии рассеяния  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ , представлены на рис. 1. Наиболее существенные отличия спектров наблюдались в области частот  $350 - 500$  см<sup>-1</sup>:

при температуре 150 K было отмечено появление новых слабых линий с частотами 391, 427 и 446  $\text{см}^{-1}$ , которые отсутствуют в спектре при  $T = 300 \text{ K}$  (см. вставку на рис. 1);

линия с частотой 370  $\text{см}^{-1}$  (здесь и далее приводятся значения частот при температуре 150 K) при повышении температуры испытывала сильное смещение в сторону меньших частот (рис. 2,а).

Указанные "новые" линии уверенно наблюдались в спектрах КР вплоть до температур  $\sim 215 \text{ K}$ . При более высоких температурах эти линии либо отсутствуют, либо сильно уширены и, ввиду малой интенсивности, не наблюдаются.

Спектр  $A_1(TO)$  при температуре 85 K был практически аналогичен спектру, полученному в работе [6]. При этом, по сравнению со спектром при  $T = 300 \text{ K}$ , появления новых линий не наблюдалось.

Известно, что смешанные колебания с участием ионов лития проявляются в диапазоне частот 300 – 600  $\text{см}^{-1}$  [9]. Для исследования особенностей колебательных спектров, связанных с возможным разупорядочением литиевой подрешетки, нами были проведены тщательные исследования температурных зависимостей осцилляторных параметров колебаний в этой области частот.

В выбранном диапазоне частот наиболее сильная зависимость ширины линий КР от температуры имеет место для колебаний с частотами 370, 486  $\text{см}^{-1}$  в спектре  $A_1(LO)$  и 495  $\text{см}^{-1}$  в спектре  $A_1(TO)$ . С ростом температуры указанные линии уширяются, уменьшаются по интенсивности и несколько смещаются в сторону меньших частот (рис. 2а и 2б). Зависимость положения и ширины линии с частотой 370  $\text{см}^{-1}$  от температуры представлена на рис. 3.

Как видно из рисунка, в окрестности  $T_c = 235 \text{ K}$  ширина линии увеличивается почти вдвое (от 6.7  $\text{см}^{-1}$  при 210 K до 13.2  $\text{см}^{-1}$  при 245 K), при этом абсолютное значение частоты линии уменьшается почти на 5  $\text{см}^{-1}$ . При дальнейшем росте температуры частота линии монотонно уменьшается, а ширина вновь заметно возрастает вблизи  $T_2 = 380 \text{ K}$ . Температурные зависимости для колебания 495  $\text{см}^{-1}$  в спектрах  $A_1(TO)$  и  $A_1(LO)$  имели подобный характер.

В спектрах КР кристаллов тетрабората лития наряду с модами, испытывающими сильное уширение и смещение по частоте с ростом температуры, проявляются также "жесткие" моды, параметры которых слабо зависят от температуры. Следовательно, в спектрах КР ТБЛ, по аналогии с другими суперионными проводниками, можно выделить группы линий, соответствующие колебаниям "жесткого" анионного каркаса и

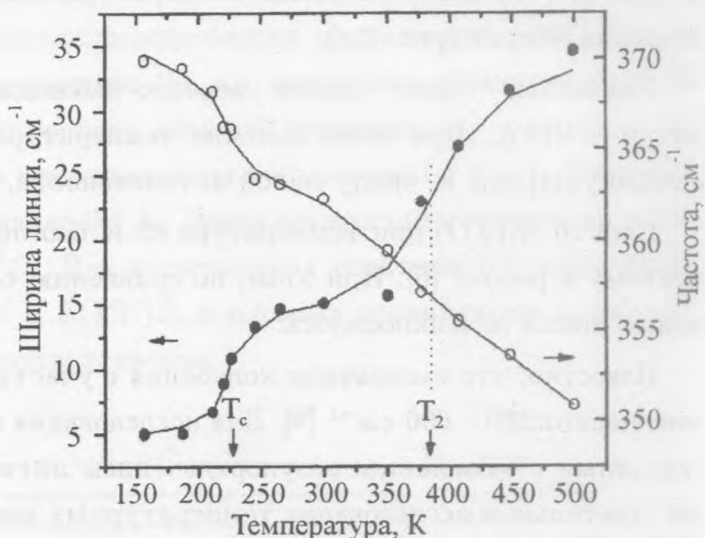
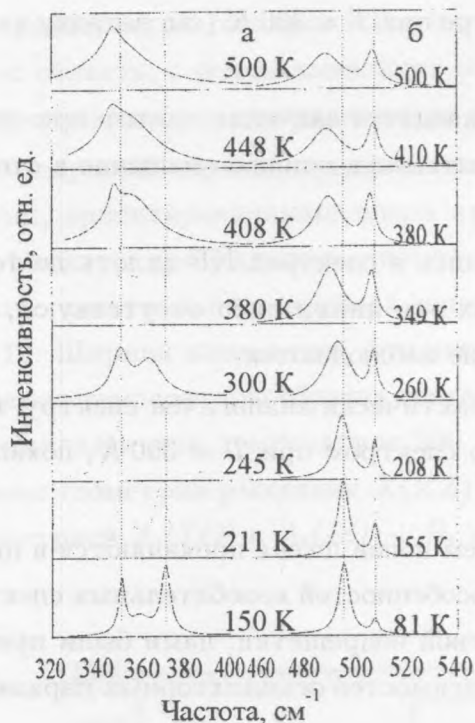


Рис. 2. Фрагменты спектров  $A_1(LO)$  (а) и  $A_1(TO)$  (б) кристалла  $Li_2B_4O_7$  при температурах от 80 до 500 К.

Рис. 3. Температурные зависимости положения и ширины линии  $370\text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния кристалла  $Li_2B_4O_7$ .

”плавающейся” подрешетки катионов лития.

Колебания  $370$  и  $486\text{ см}^{-1}$  (спектр  $A_1(LO)$ ), проявляющие anomальное температурное поведение, относятся к области частот смешанных трансляционно-деформационных колебаний  $T'_{Li} + \delta_{B-O}$  с участием ионов лития [9]. Это позволяет связать изменение частот и затуханий указанных колебаний со структурными изменениями в литиевой подрешетке, происходящими в окрестности  $T_c = 235\text{ К}$ .

Anomальное температурное уширение линий в спектрах КР является характерным признаком фазового перехода типа ”порядок – беспорядок” в системах с ориентационным и позиционным разупорядочением [10]. Фазовый переход в кристаллах ТБЛ может быть связан с перестройкой структуры литиевой подрешетки. Поскольку атомы лития полностью занимают набор позиций общего положения [2], можно предположить на-

личие в структуре ТБЛ альтернативных позиций для ионов лития, соответствующих локальному минимуму потенциальной энергии и отделенных от равновесного положения небольшим потенциальным барьером. Это должно приводить к аномальному изменению частот и затуханий колебаний, что и проявляется в спектрах КР.

Смещение ионов лития при фазовом переходе из своих равновесных позиций в новое положение должно также сопровождаться появлением низкочастотных релаксационных мод. Такое предположение косвенно подтверждается данными экспериментов по низкочастотному комбинационному рассеянию света в кристаллах ТБЛ [11]. Наблюдавшиеся ранее аномалии упругого рассеяния света вблизи  $T_c = 235\text{ K}$  [11] могут быть вызваны резким увеличением концентрации дефектов по Френкелю вследствие процессов разупорядочения в подрешетке лития.

Дальнейшее увеличение затухания моды с частотой  $370\text{ см}^{-1}$  в окрестности  $T_2 = 380\text{ K}$  может быть связано с термоактивационным разупорядочением подрешетки лития и возрастанием ионной проводимости. По данным работы [5], излом на кривой температурной зависимости проводимости, соответствующий изменению энергии активации проводимости, наблюдался вблизи  $T = 390\text{ K}$ . Из спектров КР можно оценить величину энергии активации разупорядочения, описывая ширину линии выражением вида [12]

$$\delta = \delta_0 \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

где  $\delta_0$  – не зависящая от температуры величина,  $E_a$  – энергия активации разупорядочения,  $k$  – постоянная Больцмана. Полученные значения составили  $0.035\text{ эВ}$  ( $T < 380\text{ K}$ ) и  $0.028\text{ эВ}$  ( $T > 380\text{ K}$ ). Существенное уменьшение величины  $E_a$  благоприятствует дальнейшему разупорядочению и возрастанию ионной проводимости в области высоких температур.

Таким образом, нами обнаружено аномальное температурное поведение осцилляторных параметров смешанных колебаний с участием ионов лития, проявляющихся в спектрах КР кристаллов  $Li_2B_4O_7$  вблизи температур 235 и 380 K. Указанные аномалии свидетельствуют о структурных изменениях в подрешетке лития и подтверждают предположение о фазовом переходе типа порядок – беспорядок в кристаллах ТБЛ в окрестности  $T_c = 235\text{ K}$ . Температурные аномалии в спектрах КР вблизи  $T_2 = 380\text{ K}$  объясняются как следствие перехода кристалла в суперионную фазу, для которой характерна лабильность литиевой подрешетки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект N 99-02-17264.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bhalla A. S., Cross L. E., Whatmore R. W. Japan J. Appl. Phys. **24**, suppl. 24-2, 727 (1985).
- [2] Krogh-Moe J. Acta Cryst., **B24**, 179 (1968).
- [3] Алиев А. Э., Бурак Я. В., Лысейко И. Т. Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., **26**, 1991 (1990).
- [4] Алиев А. Э., Валетов Р. Р. ФТТ, **34**, N 10, 3061 (1992).
- [5] Борман К. Я., Бурак Я. В. Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., **26**, N 2, 440 (1990).
- [6] Теханович Н. П., Шелег А. У., Бурак Я. В. ФТТ, **32**, N 8, 2513 (1990).
- [7] Rault G. L., Taylor W. J. Phys. C.: Solid State Phys., **15**, 1753 (1982).
- [8] Furusawa S., Tange S., Ishibashi Y., and Miwa K. J. Phys. Soc. Jap., **59**, 1825 (1990).
- [9] Моисеенко В. Н., Вдовин А. В., Бурак Я. В. Оптика и спектроскопия, **81**, N 4, 620 (1996).
- [10] Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Г. Л. Камминза, А. П. Леванюка. М., Наука, 1990, 414 с.
- [11] Моисеенко В. Н., Вдовин А. В., Горелик В. С., Бурак Я. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 10, 30 (1998).
- [12] Криворотов В. Ф., Ферштат Л. Н., Хабибулаев П. К., Шарипов Х. Т. Изв. АН СССР, неорг. матер., **26**, N 11, 2397 (1990).

Поступила в редакцию 28 июня 1999 г.