

КУТОЛИН С. А., БЕЛОВА Л. Ф., САМОЙЛОВА Р. Н.,  
БОТЕНКО О. М., ДОКУЧАЕВА И. М., ИВАНОВА И. М.

ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МОНОКРИСТАЛЛА  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

Гексагональная модификация иодата лития ( $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>) обладает ценными для использования в электронике пьезоэффектом [1] и нелинейными свойствами [2, 3].

В литературе [4-6] описаны методы выращивания кристаллов  $\alpha$ ,  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, дан структурный анализ модификаций и оптические свойства в ближней и дальней ИК-области. Тем не менее отсутствуют сведения об оптических свойствах монокристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> в области спектра 0,06-25 мкм. Знание дисперсии действительной ( $\epsilon_1$ ), мнимой части ( $\epsilon_2$ ) диэлектрической проницаемости и коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) представляет интерес не только с точки зрения создания модели зонной структуры  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, но и выяснения механизма электрооптического эффекта [7].

Мы проанализировали спектры отражения монокристаллов гексагональной модификации  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> параллельно и перпендикулярно оптической оси  $c^*$  в области 0,06-25 мкм. Методика эксперимента и алгоритм вычисления дисперсии  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\alpha$  приведены в работах [8-11]. Спектры отражения регистрировали с точностью  $\pm 1,5-2,0\%$ .

Дифрактограмма (табл. 1) исходного поликристаллического LiIO<sub>3</sub> марки ос.ч., из которого выращивали монокристаллы, проиндифицирована в гексагональной решетке (группа симметрии  $D_6^h-C_{6v}^{2'}$ ) с параметрами  $a=5,484\pm 0,003$ ;  $c=5,177\pm 0,005$  Å; координаты атомов:  $2Li\pm(001/4)$ ;  $2I\pm(1/3, 2/3, 1/4)$ ;  $6O(x00; x00; 0x0; xx1/2; x02; 0x1/2)$ ;  $x\approx 1/3$ . При вы-

Таблица 1

Результаты рентгеновского анализа исходного поликристалла  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

hkl	d, Å		I, %		hkl	d, Å		I, %	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.		эксп.	теор.	эксп.	теор.
100	4,76	4,75	17	30	103	1,622	1,621	24	9
101	3,50	3,50	100	100	300	1,584	1,583	12	7
110	2,74	2,742	37	37	212	1,474	1,475	8	4
002	2,59	2,589	17	10	203	1,396	1,396	17	6
111	2,43	2,423	6	0	220	1,371	1,371	9	5
200	2,37	2,375	11	5	302	1,351	1,351	11	8
102	2,27	2,273	23	8	310	1,319	1,317	14	10
201	2,16	2,159	31	27	311	1,276	1,277	17	9
112	1,882	1,882	43	25	213	1,244	1,244	8	6
210	1,796	1,795	5	4	222	1,211	1,212	13	5
202	1,750	1,750	8	4	312	1,172	1,174	5	2
211	1,699	1,696	31	25	114	1,169	1,169	2	1

числении теоретического значения интенсивности учитывали структурный фактор, фактор поляризации Лоренца, повторяемости, тепловой фактор. Рентгеновская плотность  $D_x=4,477 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  при  $z=2$ . Пикнометрическая плотность поликристаллов  $D_{20}=4,39\pm 0,01 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , монокристалла  $D_{20}^{\text{моп}}=4,44\pm 0,01 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Кристалл одноосный,  $N_g=1,876$ ;  $N_p=1,762$ , погашение прямое, разрез монокристалла, перпендикулярный оси  $c$ , изотропен,

Рис. 1. Коэффициент поглощения  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси  $c$

Рис. 2. Спектры отражения  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> (1), значения  $\epsilon_1$  (2) и  $\epsilon_2$  (3) параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси  $c$

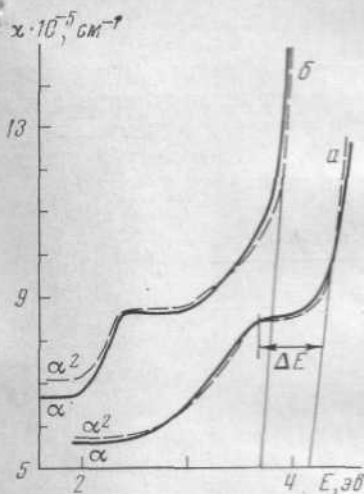


Рис. 1

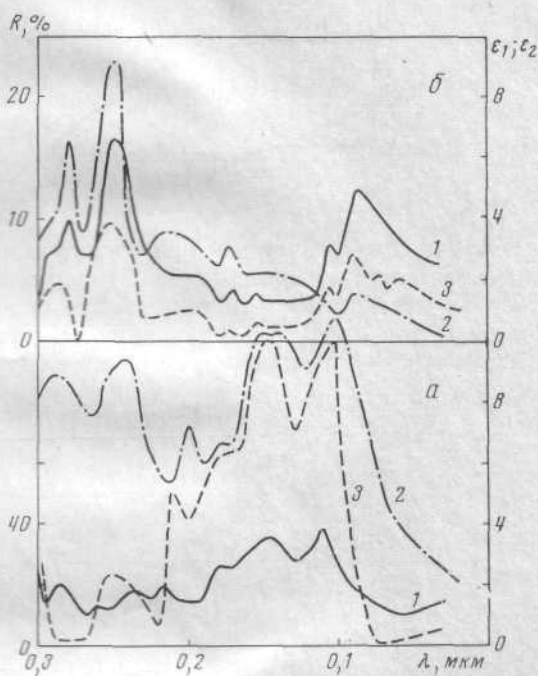


Рис. 2

оптический знак кристалла отрицательный. Толщина ( $d$ ) монокристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> перпендикулярно оси  $c \sim 1,75 \text{ мм}$ , параллельно  $c - 2,8 \text{ мм}$ .

Край фундаментальной полосы поглощения (рис. 1)  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> вычисляли по данным спектров отражения и поглощения для плоскостей, параллельных и перпендикулярных оси  $c$ . Результаты сравнивали с теоретической зависимостью  $\alpha^2=f(h\nu=E_g)$  для прямых переходов. Величина  $E_g$  для прямых переходов составляет параллельно  $c$  4,08, перпендикулярно  $c$  3,76 эв. Наблюдаемое отклонение от прямого перехода  $\Delta E$ , равное 0,43 эв (волновое число 3478  $\text{см}^{-1}$ ), соответствует появлению в ИК-области спектра пика, характерного для адсорбированной влаги, что и наблюдается экспериментально на ИК-спектрах поглощения монокристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>.

Наибольшее число электронных переходов для  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> в области вакуумного ультрафиолета наблюдается параллельно  $c$ , наименьшее — перпендикулярно  $c$  (рис. 2). Дисперсия  $\epsilon$  в радиотехнической и электротехнической частях спектра (рис. 3) для  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> параллельно и перпендикулярно  $c$  и сопоставление этих результатов с дисперсией  $\epsilon_1, \epsilon_2$  в электронной и молекулярной частях спектра позволяют считать, что изменение величины  $\epsilon$  для  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> параллельно  $c$  и перпендикулярно  $c$  связано с деформацией октаэдра [IO<sub>6</sub>] параллельно  $c$ . Это не вызывает существенной дисперсии  $\epsilon$  в электротехнической и радиотехнической области частот, в то время как для  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> перпендикулярно оси  $c$  имеет место тетраоктаэдрическое превращение [IO<sub>4</sub>] $\rightleftharpoons$ [IO<sub>6</sub>], описанное в работах [12, 13]. В радиотехнической области частот дисперсия  $\epsilon$  для  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> перпендикулярно

оси  $s$  уменьшается, и значения  $\epsilon$  соизмеримы в плоскостях, перпендикулярных и параллельных  $s$ .

Деформация октаэдра  $[IO_6]$  относительно оси, перпендикулярной  $s$  приводит к уменьшению числа переходов в электронной части спектра  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , смещению полос отражения, уменьшению их интенсивности по сравнению с теми же величинами для плоскости, параллельной  $s$ . Такое

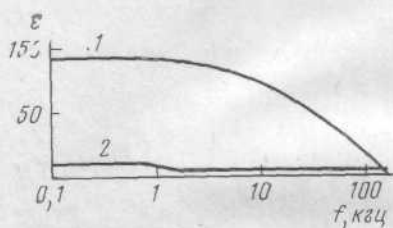


Рис. 3. Дисперсия диэлектрической проницаемости  $\alpha\text{-LiIO}_3$  перпендикулярно (1) и параллельно (2) оси  $s$

же явление наблюдается и при регистрации частот в области спектра комбинационного рассеяния (табл. 2) параллельно и перпендикулярно  $s$  для  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , интенсивность и разрешение полос для которого возрастали при температуре  $77^\circ\text{K}$  по сравнению с комнатной. Электронный спектр  $\alpha\text{-LiIO}_3$  сходен с электронными спектрами перовскитов [14].

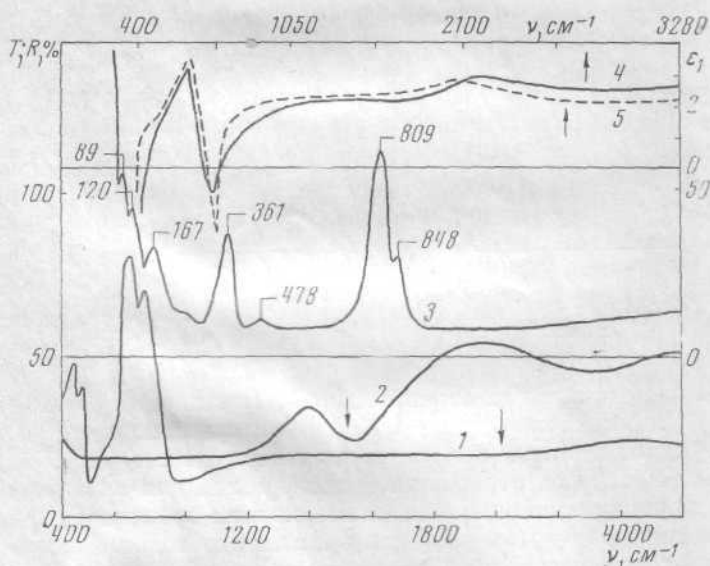


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения (1), ИК-отражения (2), комбинационного рассеяния (3) и сопоставление  $\epsilon_1$  по результатам анализа Крамерса - Кронига спектра отражения  $\alpha\text{-LiIO}_3$  параллельно  $s$  (4) и расчета в многофононном приближении (5)

В табл. 2 приведены параметры осцилляторов  $S_j$ ,  $\Gamma_j$ , [6] ( $j$  - моды с частотами  $\nu_j$ , получаемыми из спектра комбинационного рассеяния), которые позволили сравнить теоретическую дисперсию  $\epsilon_1$  для  $\alpha\text{-LiIO}_3$  параллельно  $s$ , вычисляемую по формуле [6]:

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{S_j}{\nu_j^2 - \nu^2 - i\Gamma_j \nu}, \text{ где}$$

$\epsilon_\infty = n^2$ , с дисперсией  $\epsilon_1$ , получаемой экспериментально по результатам анализа Крамерса - Кронига (рис. 4) на основании спектров отражения. Между теоретическими представлениями и экспериментом наблюдается хорошее совпадение, что свидетельствует в пользу возможной деформации

Параметры для расчета дисперсии  $\epsilon_1$   $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> по формуле многофононного приближения в области 400—3280 см<sup>-1</sup> параллельно оси *c*

$S_{j_1}$ , см <sup>-1</sup> [6]	$\Gamma_{j_1}$ , см <sup>-1</sup> [6]	$\nu_{j_1}$ , см <sup>-1</sup> (наши дан- ные)	$S_{j_2}$ , см <sup>-1</sup> [6]	$\Gamma_{j_2}$ , см <sup>-1</sup> [6]	$\nu_{j_2}$ , см <sup>-1</sup> (наши дан- ные)
3 000	18	89	35 000	22	120
15 000	30	478	180 000	12	361
200 000	23	809	45 000	28	167

[IO<sub>6</sub>] в  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> и возникновения вследствие этого аномалий, наблюдаемых в спектре перпендикулярно оси *c*.

Авторы благодарят Архипова С. М. и сотрудника Института физики полупроводников СО АН СССР Кидярова Б. Н. за предоставление образцов кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>.

### ВЫВОДЫ

Проведен анализ оптических спектров  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> методом Крамерса — Кронига в области 0,06—25 мкм, изучены спектры комбинационного рассеяния. Проведены результаты анализа коэффициента поглощения  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> перпендикулярно и параллельно оси *c* для края фундаментальной полосы поглощения и обнаружена адсорбция влаги монокристаллами иодата лития.

Электронный спектр  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> подобен электронному спектру перовскитов.

Дисперсия  $\epsilon_2$  в ИК-области спектра, параллельной оси *c*, вычисленная в многофононном приближении, совпадает с экспериментально наблюдаемой величиной  $\epsilon_2$ , получаемой методом Крамерса — Кронига из спектров отражения. Различие в интенсивности, положении и числе полос отражения, наблюдаемых в спектре  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> перпендикулярно и параллельно оси *c*, связывается с представлением о деформации октаэдрического комплекса [IO<sub>6</sub>].

### Литература

1. Haussühl S. Phys. Stat. Solidi, v. 29, K159 (1968).
2. Campillo A. J., Tang C. Z. Appl. Phys. Lett., v. 16, 242 (1970).
3. Masakatsu Okada. Appl. Phys. Lett., v. 18, 451 (1971).
4. Азарова Л. А., Виноградов Е. Е., Михайлова Е. М., Пахомов В. И. Докл. АН СССР, т. 206, 613 (1972).
5. Азарова Л. А., Виноградов Е. Е., Михайлова Е. М., Пахомов В. И. Ж. неорганической химии, т. 18, 239 (1973).
6. Cretiez J. M., Gard R., Remoissenet M. Solid State Commun., v. 11, 951 (1972).
7. Kurtz S. K. Proc. Inter. Meet. Ferroelectricity, Prague, 1966, p. 413.
8. Куголин С. А., Самойлова Р. Н., Белова Л. Ф., Короткевич М. И., Котенко О. М., Комарова Г. М. Ж. структурной химии, т. 13, 245 (1972).
9. Куголин С. А., Самойлова Р. Н., Короткевич М. И. Ж. структурной химии, т. 13, 429 (1972).
10. Куголин С. А., Самойлова Р. Н., Белова Л. Ф. Анализ физико-химических свойств индивидуальных веществ методом оптического отражения и поглощения. «Электроника», М., 1971, стр. 323.
11. Ботвинкова-Боровенская Г. С. Дипломная работа. Новосибирск, 1971.
12. Куголин С. А., Остаповский Л. М., Самойличенко И. Г., Шаммасова А. Е. Ж. неорганических материалов, т. 5, 1078 (1969).
13. Куголин С. А. Ж. неорганических материалов, т. 5, 1082 (1969).
14. Cardona M. Phys. Rev., v. 140, A651 (1965).