

# R-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 晶体的光学性质

胡伯清 陈 晖

(中国科学院物理研究所) (中国科学技术大学)

1983年10月10日收到

## 提 要

本文测量了亚稳态 R-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 单晶的吸收、折射率和光性方位,观察了它的亚结构和相变后引起的陶瓷化现象,并作了一些讨论.

## 一、引 言

正交锰矿型结构 R-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 晶体<sup>[1]</sup>在400℃以下可以形成亚稳相的晶体<sup>[2]</sup>,其空间群为  $P_{bnm}$ , 结构中的  $c$  向存在一维管道, Li<sup>+</sup> 离子可以在中间自由移动, 还存在着—价 Li<sup>+</sup> 离子取代四价的 Ti<sup>4+</sup> 离子现象. 由于上述原因,曾一度在超离子导体<sup>[3,4]</sup>及相变的研究<sup>[5]</sup>中引起较大的兴趣. 在上述文献中,还未曾见到有关光学性质的详细研究. 我们利用姜彦岛等同志铂坩埚提拉法生长的优质 R-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 大单晶,比较详细地研究了它的光学性质.

## 二、实验与结果

### 1. 样品的选择与加工

由于 Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> 系统的相图十分复杂<sup>[5]</sup>, 高温稳定的 R-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 晶体冷到室温时经历着复杂的相变. 因此,室温下亚稳态的 R-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 晶体样品是需要认真检查的. 用衍射仪法,测量了它的X射线粉末衍射线,经计算机指标化后,在  $\Delta \sin^2(\theta) < 0.0005$  的精度下,晶胞参数为:  $a = 5.028 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.549 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.951 \text{ \AA}$ , 属正交晶系,单晶劳厄相片也证实了这一点. 这和文献[1]中的数据基本一致.

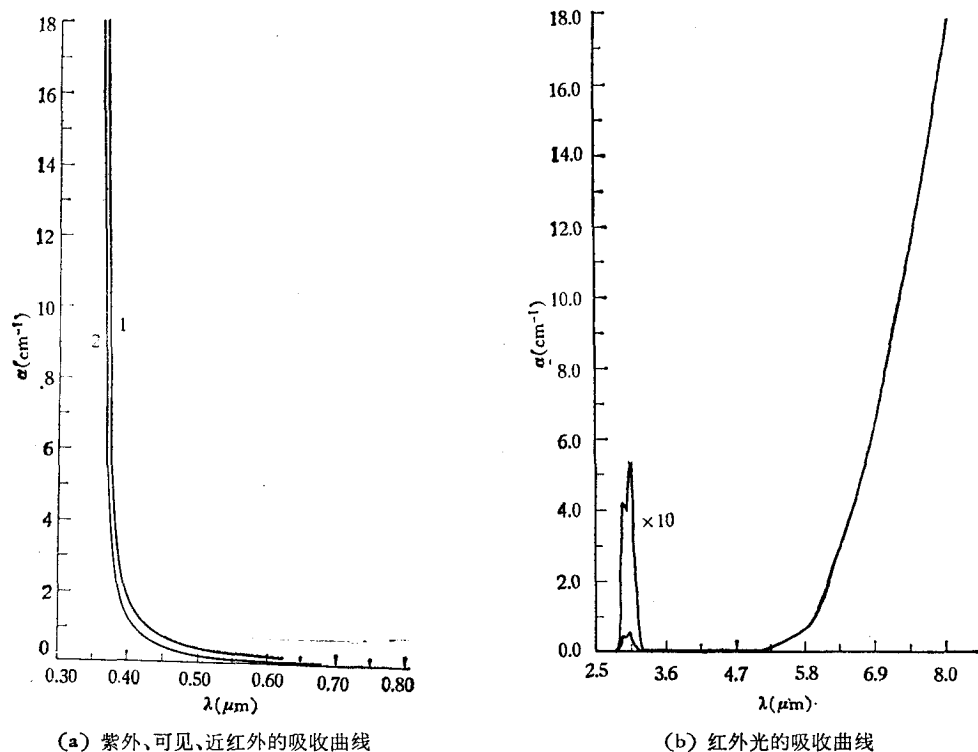
所有使用的样品晶体都经过偏光显微镜检查,选择消光均匀,无第二相,无气泡及无明显亚结构的单晶. 测量折射率的两块单晶样品经X射线定向,光学加工后,方向精度优于20'. 测量透过率及其多色性的晶体样品,在退火前后作了比较,光学加工后定向精度优于1°.

### 2. 透光特性

用 SPECORD UV-VIS 和 SPECORD 75 IR 分光光度计分别测量了 R-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 单晶的透过率. 该晶体的多色性较弱. 它的透光范围是0.35—7.5  $\mu\text{m}$ , 经反射校正后,它

的吸收系数与波长的关系如图 1 所示.

图 1(a) 中曲线 1 为退火前晶体的吸收系数. 由于生长时晶体的差别, 退火前不同晶体的吸收系数有较大的差别. 曲线 2 为同一晶体经 1000℃、10 小时退火后的吸收曲线. 可以看到退火后晶体的吸收系数有明显的降低, 晶体由退火前的淡黄色变为无色透明.



(a) 紫外、可见、近红外的吸收曲线

(b) 红外光的吸收曲线

图 1 亚稳态单晶  $R\text{-Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  的吸收曲线

该晶体的红外吸收曲线如图 1(b) 所示. 它是偏振光电矢量  $E$  平行于结晶学轴  $a$  时的吸收曲线, 晶体的退火对该曲线无明显的影响. 从图中可以看到存在一个以  $3.0\mu\text{m}$  为中心的吸收峰. 这个峰是强烈各向异性的. 当电矢量  $E//b$  或  $E//c$  时, 该吸收峰不出现. 这是 O—H 键的特征吸收峰<sup>[6]</sup>, 在所采用的退火条件下, 退火对该吸收峰无明显的影响.

### 3. 晶体的折射率

由 2'' 测角仪用棱镜法垂直入射测量的亚稳态  $R\text{-Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  晶体的折射率列于表 1.

从测量的结果可知其光性方位是  $n_g//c$ ,  $n_m//b$ ,  $n_p//a$ . 光轴面为 (010), 双轴负光性晶体. 从表 1 中可以看到  $R\text{-Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  晶体有很大的折射率和双折射率, 但和金红石<sup>[7]</sup>相比, 则要稍低一些.

用表 1 的数据经最小二乘法曲线拟合, 得该晶体的 Sellmeire 色散方程如下:

$$n_a^2 = 4.2715 + \frac{1.0993 \times 10^7}{\lambda^2 - 6.5616 \times 10^6},$$

表 1

| 波长 $\lambda$<br>(Å) | $n_a$  | $n_b$  | $n_c$  | $n_c - n_a$ | $2\nu$ |
|---------------------|--------|--------|--------|-------------|--------|
| 4047                | 2.3221 | 2.5445 | 2.6400 | 0.3179      | 61.49  |
| 4078                | 2.3164 | 2.5375 | 2.6325 | 0.3161      | 61.50  |
| 4358                | 2.2701 | 2.4841 | 2.5735 | 0.3034      | 60.93  |
| 4861                | 2.2171 | 2.4205 | 2.5044 | 0.2874      | 60.76  |
| 4916                | 2.2126 | 2.4154 | 2.4990 | 0.2864      | 60.72  |
| 4962                | 2.2087 | 2.4110 | 2.4942 | 0.2856      | 60.67  |
| 5461                | 2.1783 | 2.3737 | 2.4541 | 0.2758      | 60.79  |
| 5770                | 2.1644 | 2.3568 | 2.4356 | 0.2713      | 60.71  |
| 5790                | 2.1630 | 2.3555 | 2.4341 | 0.2711      | 60.63  |
| 5808                | 2.1621 | 2.3542 | 2.4329 | 0.2708      | 60.72  |
| 5893                | 2.1593 | 2.3508 | 2.4291 | 0.2698      | 60.67  |
| 6234                | 2.1479 |        | 2.4138 | 0.2659      |        |
| 6328                | 2.1446 | 2.3328 | 2.4098 | 0.2653      | 60.74  |
| 6563                | 2.1386 | 2.3251 | 2.4014 | 0.2628      | 60.76  |
| 6907                | 2.1304 | 2.3150 | 2.3906 | 0.2601      | 60.82  |
| 6943                | 2.1294 | 2.3138 | 2.3895 | 0.2601      | 60.84  |

$$n_b^2 = 4.9954 + \frac{1.5159 \times 10^7}{\lambda^2 - 6.1162 \times 10^6},$$

$$n_c^2 = 5.3131 + \frac{1.6660 \times 10^7}{\lambda^2 - 6.3078 \times 10^6}.$$

其中波长  $\lambda$  以 Å 为单位, 使用上述色散方程, 误差和实验数据在同一范围内。由上述方程作出的色散曲线如图 2 所示。

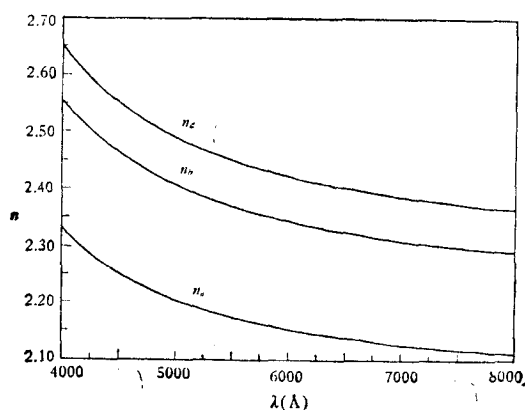


图 2

#### 4. 晶体中的层状亚结构

在部分 R-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 晶体中存在着层状亚结构, 其界面大体上平行(001)面(图(3a)). 实验中用单偏光观察(100)面晶片或(010)面晶片, 当光波电矢量  $E$  平行[010]或[100]方向时, 反差变小, 甚至很难见到层状结构, 当  $E \parallel [001]$  时, 反差最大。由此可以证为,

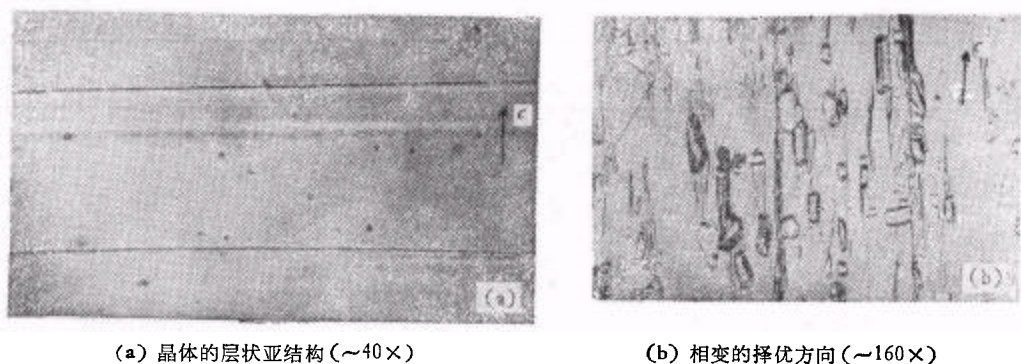


图 3

在层状亚结构的两侧, 折射率  $n_a$  和  $n_b$  的变化小, 而  $n_c$  的变化稍大, 该晶体在正交偏光下则又均匀消光. 因此估计层状亚结构是  $c$  向朝  $a$  向或  $b$  向略有偏斜或  $c$  向略为变形所致.

此外, 在退火后引起相变的晶体中, H 相在 R 相中的形成和发展是有择优方向的<sup>[2]</sup>. (010) 晶片经相变后, 看到许多  $c$  向条状晶体 (图 3(b)), 在正交偏光中可以看到它是与 R 相不同的其他相晶体, 此外还可以见到异于 R 相的六角状或八面体状等各种小晶粒. 发展最快最大的是表面上那些伤痕处. 由于 R 相中出现了其他相, 引起了 R 相沿  $c$  向的裂隙, 这是在图 3(b) 中可以清楚地看到的. 这种情况的不断发展, 就是 R 相晶体相变并陶瓷化.

### 三、讨 论

1. 从  $R\text{-Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  晶体的结构看<sup>[1,2]</sup>,  $c$  向是由  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Li}^+$  离子组成的层状结构, 并由歪扭了的八面体组成的链状结构围成管道. 在单晶生长过程中,  $\text{Li}_2\text{O}$  组分的挥发或结晶温度的微小变化等多种因素都有可能引起这种层状结构的错动或者重新排列, 从而引起以  $c$  向为主的畸变, 形成亚结构. 这就是我们观察到的层状亚结构.

2. 空气中退火的晶体由淡黄色变为无色透明. 使可见区透过率提高的事实使我们相信,  $R\text{-Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  晶体的颜色主要由氧空位引起, 和  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  及铌酸盐等单晶退火引起退色的原因是一致的.

3. 在红外吸收曲线中出现 O—H 键的特征吸收峰, 它在短期退火中难以消除, 这说明  $\text{H}^+$  离子进入晶体中有可能与  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ <sup>[8]</sup> 晶体类似, 是在生长过程中进入晶体的. 吸收峰的强烈的各向异性是由晶体 O—H 键的方向决定的, 估计是质子  $\text{H}^+$  进入  $c$  向管道中, 与  $\text{Li}^+(1)$  或  $\text{Li}^+(2)$  的最近邻  $\text{O}^{2-}(2)$ <sup>[1,2]</sup> 形成  $a$  向的 O—H 键有关.

4.  $R\text{-Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  晶体的结构主要由畸变了的  $\text{TiO}_6$  和  $\text{LiO}_6$  八面体组成. 而金红石则完全由  $\text{TiO}_6$  八面体组成. 晶体的平均折射率  $\bar{n}$ , 比折射度  $k_i$ , 组分百分数  $p_i$  和密度  $\rho$  的关系是由 Gladstone-Dale 关系式<sup>[9]</sup> 决定的.

$$\bar{n} - 1 = \rho \sum p_i k_i.$$

$R\text{-Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  晶体的密度  $\rho = 3.629 \text{ g/cm}^3$ . 5893 Å 波长的平均折射率  $\bar{n} = 2.31$ . 文献[9] 给出  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  比折射度分别为  $k_L = 0.31$  和  $k_T = 0.397$ . 而由金红石的 5893 Å 波

长的平均折射率算出来的比折射度  $k'_T = 0.413$ , 使用  $k_T$ ,  $k'_T$  与  $k_L$  算出的 Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 平均折射率分别为  $\bar{n} = 2.27$  和  $\bar{n}' = 2.31$ . 后者与 R-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 的平均折射率符合得很好. 由此可见, R-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 晶体的折射率, 仍然是由类似于 TiO<sub>2</sub> 晶体中那种畸变八面体决定的.

工作中得到姜彦岛、解思深、周棠、成希敏、王胜利等同志多方支持, 在此一并致谢.

### 参 考 文 献

- [1] Bruno Morosin, J. C. Mikkelsen, Jr. *Acta Cryst. B*, **35** (1979), 798.
- [2] J. C. Mikkelsen, Jr. *J. Crystal Growth*, **47** (1979), 659.
- [3] J. B. Boyce and J. C. Mikkelsen, Jr. *Solid State Commun.*, **31** (1979), 741.
- [4] А. П. Можаяев, А. Ю. Паиямных, Ю. Д. Третьяков, *Изв. АН СССР, Георг. Матер.*, **16** (1980), 2193.
- [5] G. Izquierdo and Anthony R. West, *Mat. Res. Bull.*, **15** (1980), 1655.
- [6] P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy, *The Hydrogen Bond/II*, NORTHHOLLAND Publishing company, Amsterdam et al., (1976).
- [7] Opt. Soc. Amer., W. G. Driscoll, W. Vaughau, *Handbook of Optics*, McGRAW HILL Book company. New York et al., (1978), 7—100.
- [8] 胡伯清、周棠、田万春, *物理学报*, **32**(1983), 1098.
- [9] E. T. 阿雷克, E. O. 舒尔茨-杜波依斯, *非线性光学和材料*, 科学出版社, (1978), 93页.

## OPTICAL CHARACTERISTICS OF RAMSDELLITE CRYSTAL Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

HU BO-QING

(Institute of Physics, Academia Sinica)

CHEN HUI

(University of Science and Technology of China, Hefei)

### ABSTRACT

Absorption, refractive indices and direction of principle indices of metastable ramsdellite single crystal Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> have been determined. Its substructure and ceramic-like transform of R-phase single crystal have been observed. Finally, a brief discussion is given.