

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, СТИМУЛИРОВАННЫЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЕМ

В.В.Зарецкий<sup>1)</sup>, Я.В.Бурак

Обнаружены стимулированные термоциклированием фазовые переходы (СТЦ ФП), количество которых зависит от порядкового номера термоциклирования ( $n$ ) и растет с увеличением  $n$ . Обнаружен новый несоизмеримый кристалл  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ . Установлено, что СТЦ ФП связаны с эффектами несоизмеримости.

1. Тетраборат лития (ТБЛ) ( $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ ,  $I4_1cd$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 9,477 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,286 \text{ \AA}$ ) является пьезоэлектриком с полярной осью вдоль направления  $[001]$ , не обладающим сегнетоэлектрическими свойствами<sup>1-3</sup>. Пьезоэлектрические постоянные  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$   $g_{33}$  и  $g_{11}$  достигают рекордно больших значений и равны при комнатной температуре, соответственно,  $270 \times 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{м/Н}$  и  $100 \times 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{м/Н}^2$ . В тетраборате лития, невозбужденном жесткими квантами, при изменении температуры в области 77 – 250 К обнаружены вспышки термосцинтилляций (свечения)<sup>3</sup>, а ультразвуковые и дилатометрические исследования указывают на возможное существование в этой области температур большого числа фазовых переходов<sup>4</sup>. Анализ структуры и физических свойств  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  позволил нам (согласно критериям несоизмеримости<sup>2)</sup><sup>5-7</sup> сделать предположение о существовании в ТБЛ несоизмеримой фазы.

В данном сообщении представлены результаты прецизионных рентгенографических исследований структурных и сверхструктурных характеристик  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  в области температур 80 – 400 К.

2. Монокристаллы ТБЛ выращивались методом Чохральского в атмосфере воздуха из стехиометрического расплава в направлениях  $[100]$  и  $[001]$ . Для измерений использовались монокристаллы в виде пластинок размерами  $4 \times 3 \times 1$  (твердость по шкале Мооса  $\sim 6$ ). Качество и совершенство образцов контролировались лауэсьемками.

Рентгенографические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре "Rigaku-Denki" по методике<sup>8</sup>. Все измерения проводились в режиме нагревания со скоростью 0,2 К/мин с температурным шагом  $\Delta T = 0,5 - 1 \text{ К}$ .

3. На температурной зависимости параметра решетки  $c$  при  $T_1 = 118,5 \text{ К}$  и  $T_2 = 147 \text{ К}$  наблюдаются два больших скачка ( $\Delta c_1 = 0,00140 \text{ \AA}$  и  $\Delta c_2 = 0,00400 \text{ \AA}$ , рис. 1а). При этих же температурах скачки обнаружены и на  $a(T)$ , но гораздо меньшей величины. При  $T = 95 \text{ К}$   $c(T)$  и  $a(T)$  испытывают излом, которому на температурной зависимости интенсивности брэгговского рефлекса (00.12) соответствует минимум (рис. 1).

При последующих циклах измерений в области температур 80 – 260 К было обнаружено крайне необычное поведение  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ . Обнаруженное явление заключается в следующем (см. рис. 2): параметр решетки  $c$  в указанной выше области температур испытывает довольно значительные скачки, причем, количество и величина скачков зависят от порядкового номера термоциклирования. Одновременно со скачками параметра  $c$  происходят резкие изменения интенсивности ( $I$ ) брэгговских рефлексов, сопровождаемые незначительным уменьшением полуширины рефлексов. Характер аномалий позволяет сде-

<sup>1)</sup> Творческий молодежный коллектив ИОН.

<sup>2)</sup> 1. Инвариантность – отсутствие теплового расширения вдоль одного или нескольких кристаллографических направлений внутри температурной области существования несоизмеримой фазы. 2. Наличие глобального гистерезиса. 3. Большое число фазовых переходов. 4. Слоистое строение кристалла.

лать вывод о том, что в области температур 80 – 260 К  $\text{Li}_2\text{V}_6\text{O}_7$  испытывает фазовые переходы первого рода. На кривых  $c(T)$  характер распределения скачков меняется от порядкового номера ( $n$ ) термоциклирования: с ростом  $n$  растет число скачков, причем, температуры скачков для разных циклов измерений не совпадают. Скачкообразное расширение кристаллов ТБЛ наблюдается только в области температур 80 – 260 К и полностью отсутствует при более высоких температурах. Дилатометрические исследования дают аналогичный результат.

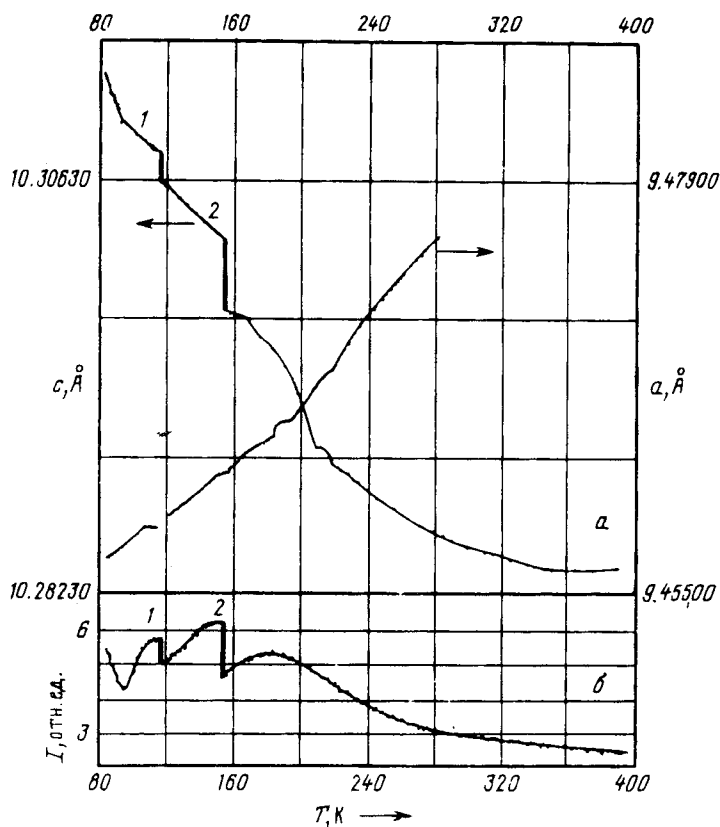


Рис. 1. а – Температурная зависимость параметров решетки тетрабората лития  $a$  и  $c$  при первом цикле термоциклирования ( $n = 1$ ); б – температурная зависимость интенсивности (I) брэгговского рефлекса (00.12) при первом цикле термоциклирования ( $n = 1$ )

Нами были проведены рентгенографические эксперименты по обнаружению несоизмеримых спутников в ТБЛ. Сверхструктурные рефлексы  $(0, 0, l \pm \delta)$ , интенсивность которых приблизительно на три порядка меньше интенсивности брэгговских рефлексов (рис. 3), были обнаружены вдоль направления  $[00l]$ . Сечения, проведенные вблизи узлов обратного пространства, показали, что волновой вектор модуляции строго параллелен оси  $c$ , то есть  $\mathbf{q} = \delta \mathbf{c}^*$  ( $\delta = 0,035$  при  $T = 300$  К). Период модуляции оказался очень большим и сильно зависящим от температуры ( $L = 290$  Å при  $T = 300$  К и  $L = 440$  Å при  $T = 87$  К).

Было замечено, что термоциклирование сильно влияет на поведение спутников. При первых циклах измерений отношение интенсивности внутреннего спутника (левый, рис. 3) к интенсивности внешнего спутника (правый), как в азоте, так и при  $T = 300$  К, равняется  $\sim 2$  ( $I_{\text{внут}} / I_{\text{внеш}} = 2$ ). При последующих циклах термоциклирования ( $n >$

> 5) происходит перераспределение интенсивности между спутниками и при  $T = 80$  К  $I_{\text{внут}}/I_{\text{внеш}}$  становится равным  $\sim 0,5$ , хотя при  $T = 300$  К это отношение остается прежним и равняется 2 (рис. 3). Такие "превращения" с спутниками могут свидетельствовать о серьезных преобразованиях в сверхструктуре в области температур 80 – 260 К, обусловленных термоциклированием. Как раз в этой области температур обнаружен необычный каскад фазовых переходов (рис. 2). Для несоизмеримых кристаллов свойственны эффекты "памяти" <sup>5</sup>, которые в данном случае, возможно, проявляются весьма своеобразно – через термоциклирование.

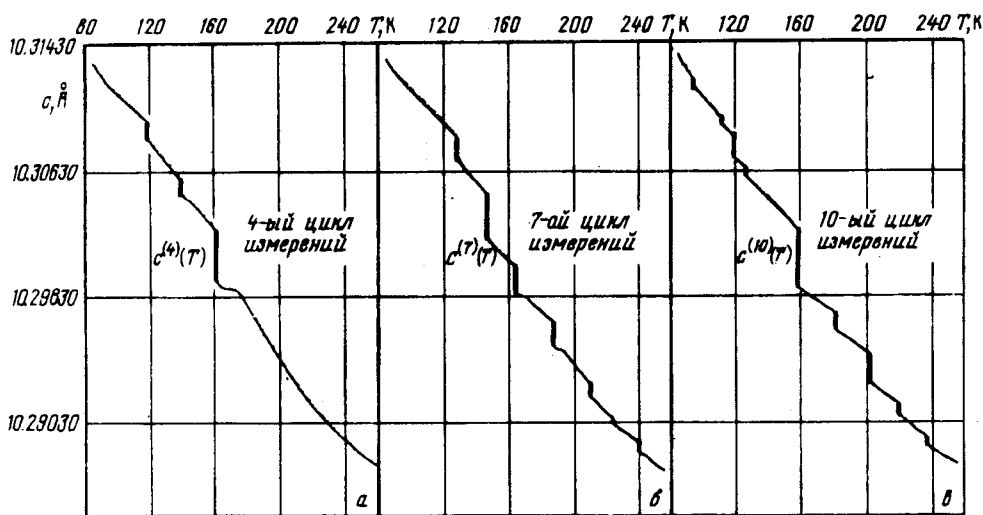


Рис. 2. а, б, в – Температурные зависимости параметра решетки с тетрабората лития в области температур 80–260 К при 4-ом ( $n = 4$ ), 7-ом ( $n = 7$ ) и 10-ом ( $n = 10$ ) циклах термоциклирования соответственно

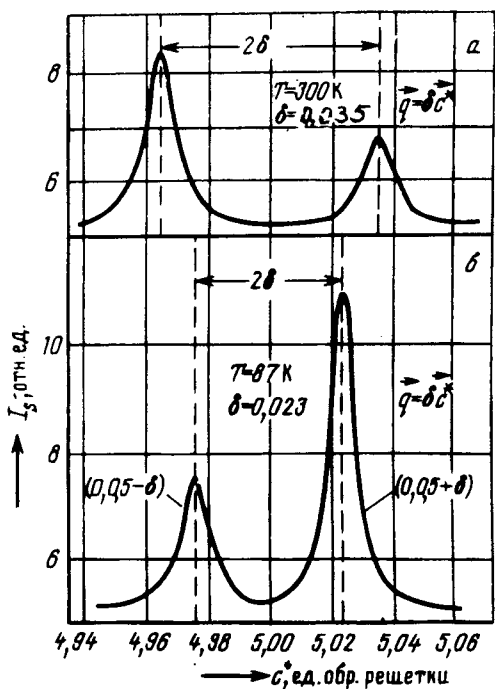


Рис. 3. а) – Профили спутников ( $005 \pm \delta$ ) при  $T = 300$  К; б) – профили спутников ( $005 \pm \delta$ ) при  $T = 87$  К. (Профили спутников записаны для разных циклов термоциклирования)

Для того, чтобы вернуть кристалл ТБЛ в первоначальное состояние "as growth", ему необходимо в незажатом состоянии "отдохнуть" около трех недель при комнатной температуре. После чего, проводимые измерения вновь обнаруживают зависимость физических свойств  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  от термоциклирования такого же характера как описывалось в начале статьи.

4. а) Обнаружен новый несоизмеримый кристалл  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  с волновым вектором модуляции  $q = \delta c^*$  ( $\delta = 0,035$  при  $T = 300$  К) и широкой температурной областью существования несоизмеримой фазы ( $80 \text{ К} > T_c < T_i > 400 \text{ К}$ ,  $T_i$  — температура фазового перехода нормальная—несоизмеримая фаза,  $T_c$  — температура фазового перехода несоизмеримая—соизмеримая фаза. Период сверхструктуры при комнатной температуре равен  $290 \text{ \AA}$ ).

б) Обнаружено влияние термоциклирования на перераспределение интенсивности между внутренними и внешними сателлитами.

в) Обнаружены фазовые переходы, стимулированные термоциклированием. Установлено, что количество СТЦ ФП зависит от порядкового номера термоциклирования, а время релаксации кристаллов ТБЛ равно  $\sim 3$  неделям.

г) Обнаружены фазовый переход второго рода при  $T = 95 \text{ К}$  и аномальное поведение температурной зависимости интенсивности брэгговских рефлексов в температурной области существования СТЦ фазовых переходов (рис. 1 б).

#### Литература

1. Krogh-Moe J. Acta Cryst., 1962, 13, 190.
2. Bhalla A.S., Cross L.E., Whatmore R.W. Jpn. J. Appl. Phys., 1985, 24, 727.
3. Антоняк О.Т., Бурак Я.В. и др. Оптика и спектроскопия, 1986, 61, 550.
4. Борман К.Я., Бурак Я.В. и др. Актуальные проблемы физики и химии сегнетоэлектриков, Латв. ГУ, Рига, 1987, 140.
5. Зарецкий В.В. Кандидатская диссертация, Минск, 1986.
6. Парсамян Т.К., Хасанов С.С., Шехтман В.И. ФТТ, 1987, 29, 1665.
7. Zaretskii V.V., Khasanov O.Kh. London: Gordon and Breach Science Publishers, 1989, in press.
8. Зарецкий В.В., Шелег А.У. ФТТ, 1986, 28, 63.

Институт физики твердого тела и полупроводников  
Академии наук Белорусской ССР

Поступила в редакцию  
15 декабря 1988 г.