

УДК 534.142.5

© 1992

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ В ИОННОМ ПРОВОДНИКЕ  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ .

А. Э. Алиев, Р. Р. Валетов

Приводятся результаты измерения сигналов акустической эмиссии, скорости и поглощения звука на низких частотах ( $f$  100–500 кГц) в пиро- и пьезоактивном ионном проводнике  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ . Аномалии ряда физических параметров, наблюдаемые при термоциклировании в области 100–250 К, связываются с электрическими пробоями в кристалле. Наличие слабосвязанных зарядов (катионы лития) и высокая пироактивность кристалла приводят к сильной зависимости исследуемых параметров от предыстории образца.

Кристаллы тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  (ТБЛ) в последнее время стали предметом интенсивного исследования в связи с аномальным поведением ряда физических параметров  $[1-3]$ . При комнатных температурах ТБЛ имеет тетрагональную структуру ( $14_1cd$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 9.477 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.286 \text{ \AA}$ ) с полярной осью вдоль направления  $[001]$   $[4-6]$ . Являясь хорошим пиро- и пьезоэлектриком, ТБЛ не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Исследования распространения объемных и поверхностных акустических волн показали перспективность этого материала для пьезотехники и акустоэлектроники  $[7-8]$ .

В работах  $[2,9]$  сообщается об аномальном поведении температурного коэффициента линейного расширения (ТКР) и скоростей распространения продольной и сдвиговой волн в диапазоне температур 77–260 К. Анализ ультразвуковых и dilatометрических исследований, а также прецизионные рентгенографические исследования в области 80–400 К позволили авторам работы  $[1]$  сделать предположение о существовании в ТБЛ несоизмеримой фазы.

Однако исследование электрофизических свойств  $[3]$  и представленные ниже результаты измерения сигналов акустической эмиссии и некоторых упругих параметров показывают, что в столь необычном поведении физических свойств ТБЛ значительную роль играют процесс разупорядочения подрешетки лития и высокая пиро- и пьезоактивность материала.

В настоящей работе измерены сигналы акустической эмиссии (АЭ), скорость и поглощение звука в ТБЛ при термоциклировании. Измерения проводились на монокристаллических образцах  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  в форме бруска  $10 \times 10 \times 20$  мм и куба  $10 \times 10 \times 10$  мм для измерения сигналов АЭ и в форме бруска малого сечения  $2 \times 2 \times 20$  мм для измерения скорости и поглощения звука. Образцы были ориентированы вдоль кристаллографических направлений. Измерения скорости и поглощения звука проводились резонансным методом на частотах 100–500 кГц. Скорость изменения температуры при охлаждении и нагреве образца варьировали от 0.3 до 1 град/мин. При этом погрешности измерений составляли: температуры — 0.1 К, поглощения —  $10^{-2}$ , упругих модулей —  $10^{-4}$  и относительно изменения упругих модулей с температурой —  $10^{-5}$ .

Сигналы, принятые с помощью широкополосного пьезопреобразователя (пьезо-керамика ЦТС-19,  $h = 2$  мм,  $D = 15$  мм) и усиленные селективным вольтметром В6-9 в полосе 20–200 кГц, записаны двухкоординатным самописцем ПДП4-002. Каждый импульс (рис. 1) соответствует пакету периодической последовательности

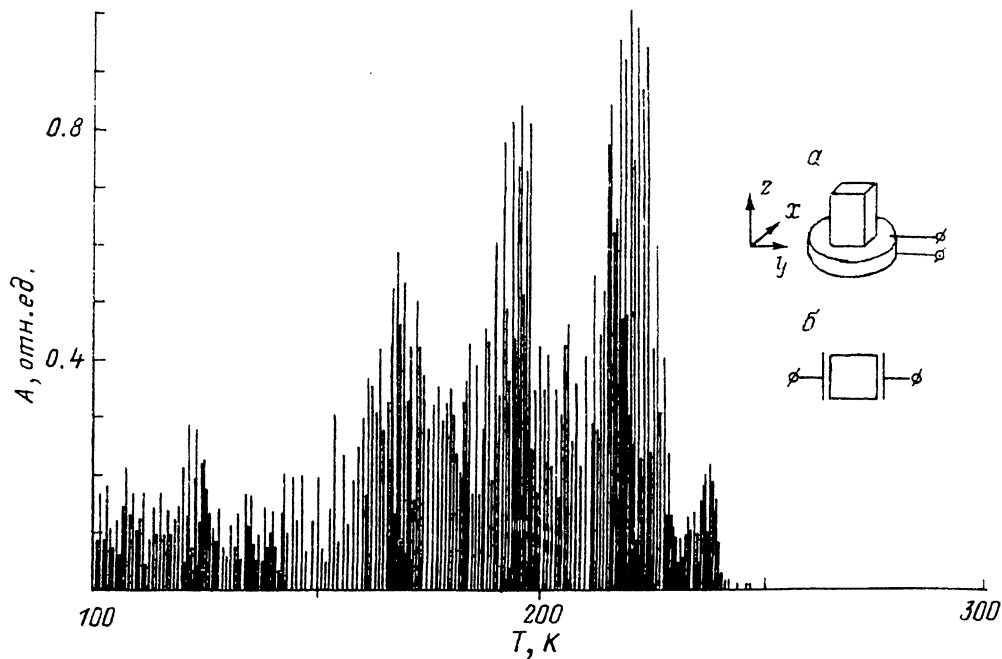


Рис. 1. Сигналы акустической эмиссии в  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

спадающих акустических колебаний ( $\tau \approx 5 \cdot 10^{-2}$  с), возбужденных в монокристалле ТБЛ при коллинеарном расположении полярной оси к направлению продольных колебаний пьезопластины и непосредственном контакте между ними (без склеивающей смазки; см. вставка *а*). Наиболее интенсивные пики обнаруживаются в области температур 238, 220, 195 и 170 К. С дальнейшим понижением температуры интенсивность и частота следования импульсов значительно уменьшаются, однако сигналы не исчезают до самых низких температур, полученных нами ( $\sim 100$  К). Выше 250 К сигналы не наблюдаются.

Для анализа частотного спектра колебаний образца ТБЛ также проводились прямые измерения пьезоэда при термоциклировании (рис. 1, вставка *б*). Спектр излучения сигналов АЭ состоит из различных мод резонансных акустических колебаний бруска. В этом случае сигнал наряду с акустическим затухающим откликом образца на переднем фронте имеет короткий однополярный импульс ( $\tau \sim 2 \div 4$  м/с), на порядок превышающий амплитуду акустического сигнала. Полярность переднего импульса определяется только направлением изменения температуры.

Сканирование по температуре вверх или вниз незначительно изменяет температурное положение огибающей пиков излучения, при этом частота следования импульсов пропорциональна скорости изменения температуры. При высокой скорости изменения температуры ( $> 1$  град/мин) наблюдается широкий амплитудный спектр сигналов, следующих с большой частотой, хаотически накладывающихся друг на друга. С понижением скорости изменения температуры (0.3 град/мин) в спектре преобладают сигналы большой амплитуды, однако частота их следования значительно снижается.

Образцы, хранившиеся длительное время ( $\sim 2$  месяца) при комнатной температуре, практически не излучают сигналов АЭ при скорости 0.3 град/мин. Многократное термоциклирование от 300 до 100 К и обратно не приводит к успеху. Лишь после отжига кристалла при  $T > 500$  К (в течение 1 ч) появляются

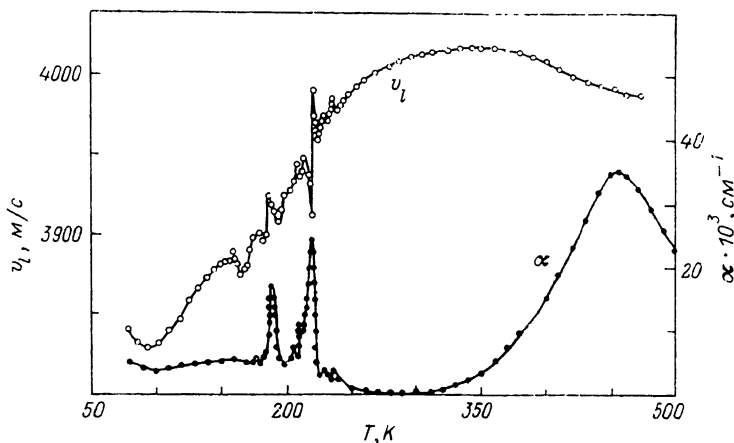


Рис. 2. Температурная зависимость скорости и поглощения продольных ультразвуковых волн в  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $f = 150$  кГц).

Значения усреднены по 10 термоциклам.

интенсивные сигналы АЭ. При этом интенсивность сигналов АЭ зависит от предыстории образца, в частности от порядкового номера цикла измерения. С ростом порядкового номера интенсивность возрастает.

Образец, полностью покрытый электродом из графита, также практически не излучает сигналов АЭ. Только при быстром изменении температуры 1—2 град/мин в области 220 К, где обычно имеет место наибольшая интенсивность и частота импульсов АЭ, в шунтированном образце наблюдается слабое акустическое излучение.

Температурные зависимости скорости и поглощения продольных ультразвуковых волн  $V(T)$  и  $\alpha(T)$  соответственно (рис. 2) указывают на аномалии в области температур 238, 220, 185, 95 К. Наибольшая интенсивность аномалий наблюдается в области  $220 \pm 5$  К. Аналогично [2] в области 95—300 К температурный коэффициент скорости (ТКС) продольных волн ультразвуковой волны является положительным. Температурное положение пиков (в пределах  $\pm 5$  К) и их интенсивность изменяются в зависимости от порядкового номера термоциклирования.

Комплекс электрофизических [3] и акустических [10] исследований, проведенных нами на образцах ТБЛ с различной предысторией, и результаты, представленные выше, позволяют сделать следующие выводы и предположения.

1) Монокристаллы ТБЛ являются хорошим ионными проводниками по катионам лития. Уже при комнатных температурах ионная проводимость достигает значения  $3.3 \cdot 10^{-7} [\text{Ом} \cdot \text{м}]^{-1}$  с энергией активации 0.54 эВ. В области высоких температур ТБЛ можно отнести к классу квазиодномерных суперионных проводников [3].

2) В области обнаруженных аномалий происходит поэтапное разупорядочение подрешетки лития. В области температур 235—238 К наряду с аномалиями акустических и дилатометрических [9] параметров наблюдаются частотно-независимые пики в диэлектрических потерях (рис. 3). Отсутствие аномалий диэлектрических параметров в области 100—220 К, обусловленных АЭ, по-видимому, связано с шунтированием пироздс измерительным мостом.

В температурной зависимости теплоемкости при  $T_c = 238$  К наблюдается размытый (3—5 К)  $\pi$ -образный пик [11], по-видимому, связанный с переходом типа порядок-беспорядок, температура которого для различных образцов

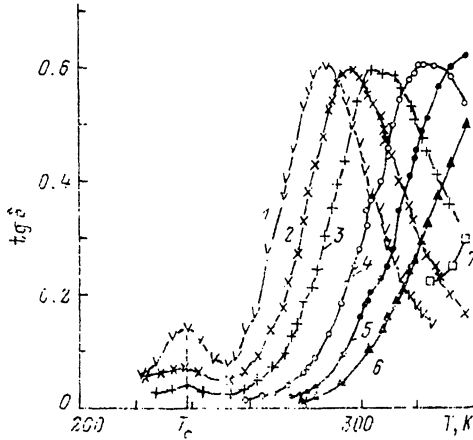


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ , измеренная вдоль оси (001) на разных частотах.

1—0.1, 2—0.2, 3—0.4, 4—1, 5—2, 6—4, 7—10 кГц. (Электроды полевые [3]).

В области температур  $T < 238$  К, когда электропроводность ТБЛ понижается до  $\sigma < 10^{-10}$  Ом·м<sup>-1</sup>, при термоциклировании происходит скопление заряда, обусловленного пироэдс, как на поверхности образца (плоскости (001)), так и в объеме. Это приводит к возникновению сильных электрических полей с последующим пробоем по каналам проводимости. Перепады напряжения в области скопления заряда (возможны внутренние разряды объемного заряда) приводят к генерации акустических колебаний, наблюдаемых в виде сигналов АЭ. Наличие коротких однополярных импульсов, предшествующих сигналам АЭ и зависящих от направления изменения температуры, а также значительное шунтирование пироэдс при покрытии всего образца графитовым электродом подтверждают это предположение. Вспышки свечения (термосцинтилляции) в невозбужденных кристаллах ТБЛ, наблюдавшиеся в [13], по-видимому также являются результатом электрических пробоев.

4) Усиление АЭ при нескольких выделенных температурах, по-видимому, связано с осцилляциями теплоемкости в этих областях в режиме непрерывного изменения температуры [14] — минимум теплоемкости приводит к скачку температуры при непрерывном сканировании и росту пироэдс. С другой стороны, скопление заряда и последующий разряд при смещении температуры усиливают эти осцилляции.

5) Процесс разупорядочения подрешетки лития происходит поэтапно в широком диапазоне температур 100—300 К и проявляется в осцилляциях теплоемкости и аномальном уменьшении параметра решетки [1], что в свою очередь приводит к росту скорости звука в этом диапазоне температур.

6) Предыстория образца оказывает существенное влияние на результаты измерения. Отожженный при 500 К кристалл, обладая высоким пироэффедом и слабосвязанными носителями заряда (катионы лития), при охлаждении до комнатных температур сильно поляризуется в поле пироэдс. Термоциклирование в диапазоне 100—300 К, где пирокоэффициент  $p$ , возрастает от 20 (300 К) до 130 (123 К)  $\mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  [8], увеличивает поляризацию кристалла, которая в свою очередь ускоряет пробойные процессы. При обратном повышении температуры к пробойным эффектам добавляются токи деполяризации, усиленные пироэдс. При длительном выдерживании кристалла при  $T = 300$  К образец переходит (частично) в равновесное (неполяризованное) состояние и эффекты термоциклирования заметно снижаются.

7) При  $T > 238$  К пироэдс шунтируется высокой ионной проводимостью. Разупорядочение подрешетки лития приводит к росту диэлектрических потерь, проявляющемуся в частотно-зависимых пиках тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 3). При  $T > 300$  К наблюдается акустоионное взаимодействие между

варьирует в пределах 5—10 К [12], выше которой возможен сквозной перенос ионов лития.

3) Аномальное поведение акустических и дилатометрических параметров (скачкообразное изменение) в области 100—250 К связано с очень высокими пиро- и пьезокоэффициентами в исследуемом объекте [7,8].

свободными носителями заряда и акустической волной, выраженное в релаксационном росте поглощения звука. Скорость звука претерпевает релаксационный скачок в области  $\omega\tau = 1$  с последующим нормальным спадом [<sup>10</sup>].

#### Список литературы

- [1] Зарецкий В. В., Бурак Я. В. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 4. С. 198—201.
- [2] Сильвестрова И. М., Сенющенко П. А., Ломонов В. А., Писаревский Ю. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 311—313.
- [3] Алиев А. Э., Бурак Я. В., Лысейко И. Т. // Неорг. материалы. 1990. Т. 26. С. 1991—1993.
- [4] Krogh-Moe J. // *Asta Cryst.* 1968. N 24. P. 179—181.
- [5] Paul G. L., Taulor W. // *J. Phys. C. Solid State Phys.* 1982. V. 15. P. 1753—1764.
- [6] Радаев С. Ф., Мурадян Л. А., Малахов Л. Ф., Бурак Я. В., Симонов В. И. // Кристаллография, 1989. Т. 34. № 6. С. 1400—1407.
- [7] Shiosaki T., Adachi M., Kobayashi N., Araki K., Kawabata A. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. S. 24—1. P. 25—27.
- [8] Bhalla A. S., Cross L. E., Whatmore R. W. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. S. 24—2. P. 727—729.
- [9] Борман К. Я., Бурак Я. В. Актуальные проблемы физики и химии сегнетоэлектриков. Рига, Латв. ГУ, 1987. С. 140—144.
- [10] Алиев А. Э., Акрамов А. Ш., Валетов Р. Р., Хабибуллаев П. К. // *Узбекский физ. журн.* 1991. Т. 1. С. 39—49.
- [11] Алиев А. Э. // Автореф. докт. дис. Ташкент. 1991.
- [12] Теханович Н. П., Шелег А. У., Бурак Я. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2513—2515.
- [13] Антоняк О. Т., Бурак Я. В., Лысейко И. Т., Пидзырайло Н. С., Хапко З. А. // *Опт. и спектр.* 1986. Т. 61. № 3. С. 550—553.

Отдел теплофизики АН Узбекистана  
Ташкент

Поступило в Редакцию  
31 июля 1991 г.  
В окончательной редакции  
3 апреля 1992 г.