

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ И $\text{Li}_{1.96}\text{Na}_{0.04}\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

Ш. А. Асраров, М. Д. Волнянский, Е. В. Чарная

Проведены исследования температурных и частотных зависимостей коэффициентов поглощения продольных ультразвуковых волн в диапазонах 295—670 К и 300—1000 МГц для кристаллов гептагерманата лития — чистого и легированного натрием. Обнаружены релаксационные максимумы поглощения для волн, распространяющихся вдоль кристаллографической оси z , интерпретируемые в рамках модели акустоионного взаимодействия через деформационный потенциал.

В настоящее время кристаллы гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO) (чистые и легированные) активно исследуются различными методами преимущественно в области температуры структурного фазового перехода, что в первую очередь связано с особенностями свойств LGO как слабого сегнетоэлектрика, согласно терминологии [1]. В частности, в работе [2] наблюдалось внутреннее трение в LGO. Акустические свойства в гигагерцовом диапазоне изучались в [3, 4] методом мандельштам-бриллюэновского рассеяния, а упругие свойства в мегагерцовом диапазоне — в работах [5–8]. Однако представляет интерес провести измерения акустических характеристик $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ при температурах выше комнатной, поскольку, как и во многих литийсодержащих кристаллах, в гептагерманате лития можно ожидать существенное возрастание ионной подвижности с увеличением температуры, которая, как хорошо известно, отражается на величине поглощения и скорости ультразвука за счет акустоионного взаимодействия [9–12].

В настоящей работе приводятся результаты акустических исследований кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ — номинально чистых и легированных ионами Na до концентрации 2% относительно числа ионов Li в температурном диапазоне 295—670 К. Кристаллы выращивались из расплава методом Чохральского по методике, изложенной в [13]. Чистые кристаллы LGO имеют температуру фазового перехода $T_c \approx 284$ К [5]. Выше T_c LGO имеет ромбическую симметрию mmm [14]. Введение ионов Na незначительно смещает фазовый переход в сторону низких температур без его размытия, и для исследованного в настоящей работе легированного кристалла $T_c \approx 282$ К [15]. Образцы имели вид параллелепипедов, вырезанных вдоль кристаллографических осей, объемом около 2 см³.

Измерения производились методом дифракции Брэгга света на ультразвуке [16]. Акустооптическая установка, используемая в настоящей работе, подробно описана в [10]. Абсолютные значения коэффициента поглощения звука рассчитывались по зависимости интенсивности дифрагированного пучка от расстояния до торца образца при сканировании луча гелий-неонового лазера вдоль направления распространения звука. Продольные ультразвуковые колебания возбуждались вдоль осей x , y , z с помощью пьезопреобразователей из ниобата лития. Частота ультразвука изменялась в диапазоне $f = 300+1000$ мГц. Скорость звука определялась по углу дифракции. Погрешность абсолютных значений коэффициента поглощения не превышала 8%, скорости — 20 м/с. Точность термостатирования

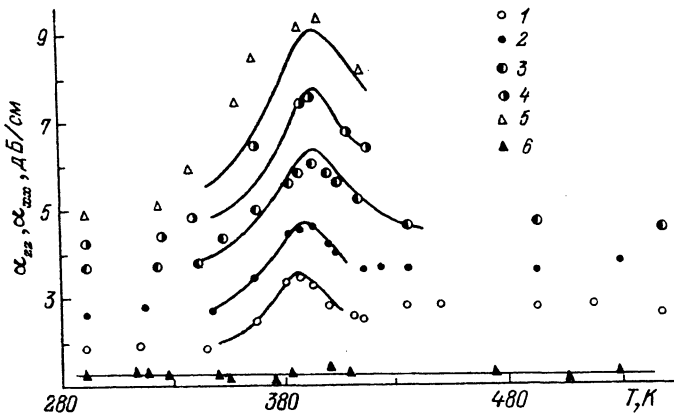


Рис. 1. Зависимости коэффициентов поглощения α_{zz} (1—5) и α_{xx} (6) от температуры в кристалле LGO, легированном натрием, для частот 430 (1), 500 (2), 700 (3), 830 (4), 890 (5) и 440 МГц (6).

Сплошные линии — теоретический расчет по формуле (1).

составляла 1 К. Перед измерениями образцы выдерживались при фиксированной температуре в течение 10 мин.

При исследовании температурной зависимости коэффициента поглощения α_{zz} продольной акустической волны, распространяющейся вдоль оси z , были обнаружены пики поглощения как в чистом, так и в легированном образцах (рис. 1, 2). Максимумы поглощения при возрастании частоты звука несколько смещались в сторону больших температур, что свидетельствует о релаксационной природе пиков. В нелегированных кристаллах отчетливо проявляются два пика поглощения около 320 и 370 К. В образцах с примесью натрия имеется только один пик поглощения около 400 К. Максимальные значения α_{zz} в чистом и в легированном образцах на близких частотах близки по величине. Поскольку в исследуемой области температур в кристаллах гептагерманата лития отсутствуют структурные фазовые переходы, то следует по аналогии с [9—12] отнести происхождение пиков поглощения на счет акустоионного взаимодействия с системой подвижных ионов. Тот факт, что релаксационные пики наблюдались как в чистом, так и в легированном образцах позволяет отождествить подвижные ионы с ионами лития. В таком случае роль примесей натрия сводится, по-видимому, к некоторому изменению параметров движения ионов Li.

Вне температурной области, в которой наблюдались релаксационные пики поглощения звука, коэффициент α_{zz} слабо зависел от температуры в соответствии с тем, что поглощение преимущественно определяется модуляцией деформациями в акустической волне состояния подсистемы тепловых фононов по механизму Ахиезера [17].

Поглощение продольных звуковых волн, распространяющихся вдоль осей x и y кристаллов LGO, и LGO:Na, практически не зависело от температуры во всем исследованном диапазоне, что указывает на отсутствие акустоионного

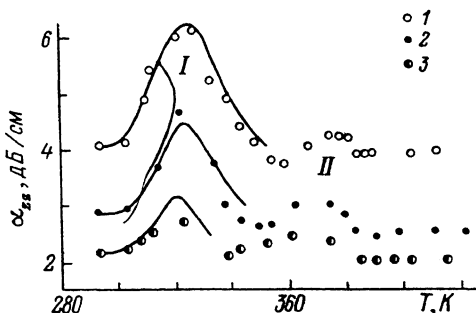


Рис. 2. Зависимости коэффициента поглощения α_{zz} от температуры в нелегированном кристалле LGO для частот 680 (1), 490 (2), и 422 МГц (3). Сплошные линии — теоретический расчет по формуле (1).

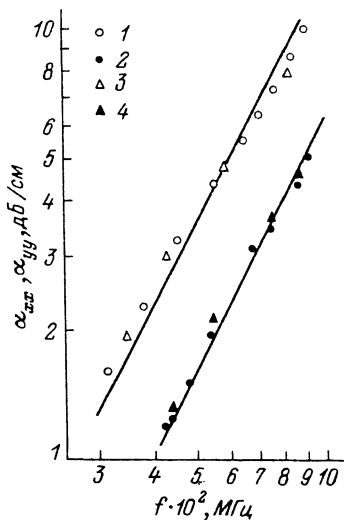


Рис. 3. Зависимости коэффициентов поглощения α_{yy} (1, 3) и α_{xx} (2, 4) от частоты f в чистом (3, 4) и легированном (1, 2) кристаллах LGO при комнатной температуре.

Сплошными прямыми показана квадратичная зависимость.

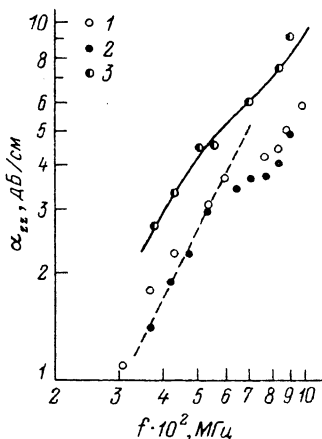


Рис. 4. Зависимости α_{zz} от частоты f в чистом (1) и легированном натрием (2, 3) кристаллах LGO при комнатной температуре (1, 2) и $T = 393$ К.

Штриховая прямая — квадратичная зависимость, сплошная линия — теоретический расчет.

вклада и доминирующую роль ахизеровского механизма [17]. В качестве примера на рис. 1 приведены данные $\alpha_{xx}(T)$, полученные для образца LGO, легированного натрием, на частоте 440 МГц.

Частотные зависимости поглощения продольных акустических волн, распространяющихся вдоль осей x и y , удовлетворительно согласуются с теоретической закономерностью $\alpha \sim f^2$, вытекающей из [17], во всем температурном интервале. Некоторое отклонение от квадратичного закона, практически лежащее в пределах погрешности, наблюдалось для волн, распространяющихся вдоль оси y . На рис. 3 приведены данные для α_{xx} и α_{yy} как функций частоты f при комнатной температуре. Пропорциональность α_{xx} и α_{yy} квадрату частоты позволяет рассчитать коэффициенты α_{xx}/f^2 и α_{yy}/f^2 для обоих кристаллов. В пределах точности измерений эти коэффициенты не изменяются с температурой и совпадают для легированного и нелегированного LGO: $\alpha_{xx}/f^2 = (6.4 \pm 0.3)$ и $\alpha_{yy}/f^2 = (14 \pm 1)$ дБ·см⁻¹·Гц⁻².

Для продольной волны, распространяющейся вдоль оси z , частотная зависимость поглощения ультразвука заметно отличается от квадратичной при любых температурах. На рис. 4 приведены экспериментальные данные для $\alpha_{zz}(f)$ в образцах LGO и LGO:Na при комнатной температуре. Как видно из рис. 4, на низких частотах коэффициент поглощения звука приблизительно пропорционален квадрату частоты, но с повышением частоты зависимость $\alpha_{zz}(f)$ ослабляется. Возможно, что отклонение от ахизеровской закономерности $\alpha \sim f^2$ для α_{zz} связано с наличием фазового перехода.

Заметим, что измеренные при температуре 300 К величины скоростей продольных волн составляли $v_{zz} = 5.82 \cdot 10^3$, $v_{yy} = 5.87 \cdot 10^3$ и $v_{xx} = 6.66 \cdot 10^3$ м/с для обоих кристаллов и не имели заметных аномалий в исследованном температурном диапазоне.

Рассмотрим детальнее акустоионный вклад в поглощение звука. Наличие релаксационных пиков только на $\alpha_{zz}(T)$ свидетельствует о квазиодномерном характере ионного прыжкового движения вдоль кристаллографического направ-

ления z . Такой вывод коррелирует с результатами исследований кристаллов LGO методом дифракции нейтронов, согласно которым часть атомов лития ($\text{Li}(2)$) находится в широких каналах остова решетки LGO и при фазовом переходе обнаруживает поведение типа порядок—беспорядок [1^8].

Поскольку LGO при $T > T_c$ не является пьезоэлектриком, то акустоионное взаимодействие в нем реализуется по механизму деформационного потенциала, приводящему к следующему выражению для коэффициента поглощения звука в кристаллах:

$$\alpha = \frac{NB^2}{2\rho\nu^3k_B T} \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{C_d}{T} \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

справедливого как при делокализованном движении ионов (сквозной ионной проводимости), так и при локализованном движении (поляризационной проводимости) [$1^9, 2^0$]. В (1) N — число подвижных ионов, участвующих в рассматриваемом движении; B — константа деформационного потенциала; ρ — плотность кристалла; ν скорость соответствующей акустической волны; $\omega = 2\pi f$; τ — вероятность перескоков.

Для термоактивационного ионного движения $\tau^{-1} = 2\nu \exp(-H/k_B T)$, где H — энтальпия активации; ν — эффективная частота попыток, равная $\nu = \nu_0 \exp(S/k_B)$; ν_0 — собственно частота попыток; S — активационная энтропия [2^1]. Считая, что коэффициент поглощения α_{zz} представляет собой сумму ахизеровского и акустоионного вкладов, и аппроксимируя ахизеровский вклад в области пиков линейной зависимостью, связывающей величины α_{zz} при температурах ниже и выше акустоионных пиков, можно, используя (1) и данные рис. 1, 2, рассчитать основные параметры ионного движения для обоих изученных кристаллов. В чистом LGO для (1) (низкотемпературного) пика (рис. 1) $H = 0.97 \pm 0.03$ эВ, $\nu \approx 2.3 \cdot 10^{23}$ Гц, $C_d \approx 3.4 \cdot 10^{-7}$ дБ·К·с/см; в LGO:Na $H = 1.1 \times 0.1$ эВ, $\nu \approx 4.3 \cdot 10^{22}$ Гц, $C_d \approx 4.4 \cdot 10^{-7}$ дБ·К·с/см.

Для II пика в LGO можно по форме пика поглощения и смещению максимума с частотой получить только приближенную оценку для энтальпии активации: $H \approx 0.6$ эВ. На рис. 1, 2 сплошными линиями показаны теоретические кривые, полученные исходя из приведенных выше параметров ионного движения. Как видно из этих рисунков, согласие теории и эксперимента достаточно хорошее, за исключением отклонения левого крыла экспериментальных зависимостей $\alpha_{zz}(T)$ в LGO:Na от дебаевской формы для частот 830 и 890 МГц. Наличие двух пиков в чистом LGO свидетельствует о существовании по крайней мере двух неэквивалентных позиций ионов Li^+ в решетке. Отсутствие второго пика в образце LGO:Na, возможно, связано с тем, что он перекрывается с более интенсивным пиком и не разрешим на его фоне. Энтальпия активации H в кристалле LGO:Na несколько выше, чем энтальпия в нелегированном LGO для I пика, что, видимо, отражает уменьшение подвижности ионов лития более тяжелыми примесями натрия, имеющими больший ионный радиус.

В рамках модели акустоионной природы релаксационных пиков коэффициента α_{zz} неясным является, однако, аномально высокая рассчитанная частота попыток ν в образце LGO:Na и для I пика в образце LGO, составляющая величину порядка 10^{23} Гц. Известно, что эффективная частота ν может значительно превышать частоту попыток ν_0 , имеющую порядок собственной частоты колебаний в положении равновесия, за счет энтропийного множителя. Тем не менее обычно активационная энтропия согласуется по порядку величины с оценкой $S = H/T_{пл}$ ($T_{пл}$ — температура плавления) [2^1], что приводит к различию частот ν и ν_0 не более чем на четыре-пять порядков.

Подвижность ионов Li^+ в согласии с (1) должна отражаться и на частотной зависимости α_{zz} . На рис. 4 приведены экспериментальная частотная зависимость

α_{zz} в образце LGO: Na, измеренная при температуре 393 К, и соответствующая теоретическая кривая, полученная суммированием решеточного вклада и акустоионного поглощения, рассчитанного исходя из выражения (1). Из рис. 4 видно, что расчетная зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, можно считать что предположение об акустоионной природе релаксационного поглощения является достаточно обоснованным. Следует подчеркнуть, что проведенные акустические исследования не позволяют различить сквозную и поляризованную ионную проводимость. Возможно, что высокотемпературная фаза LGO является одновременно фазой высокотемпературного ионно-проводника.

Список литературы

- [1] Таганцев А. К., Синий И. Г., Прохорова С. Д. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2082—2089.
- [2] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю., Медведь Д. Е. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1554—1556.
- [3] Синий И. Г., Федосеев А. И., Волнянский М. Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 353—363.
- [4] Синий И. Г., Федосеев А. И., Волнянский М. Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3130—3132.
- [5] Haussühl S., Wallrafen F., Recker K., Eckstein J. // Z. Kristallogr. 1980. V. 153. N 3—4. P. 329—337.
- [6] Wada M., Sawada A., Ishibashi L. // J. Phys. Soc. Japan. 1981. V. 50. N 6. P. 1811—1812.
- [7] Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. N 9. P. 193—199.
- [8] Струков Б. А., Кожевников М. Ю., Низомов Х. А., Волнянский М. Д. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 2962—2968.
- [9] Воробьев В. В., Чарная Е. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1455—1461.
- [10] Воробьев В. В., Чарная Е. В. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 1. С. 1365—1372.
- [11] Алиев А. Э., Бурак Я. В., Воробьев В. В., Чарная Е. В., Лысейко И. Т. // ФТТ. 1991. Т. 32. № 9. С. 2826—2828.
- [12] Нассар М. М., Борисов Б. Ф., Чарная Е. В., Бурак Я. В., Габриэлян В. Т. // Вестник ЛГУ. Сер. 4. 1991. В. 2. № 11. С. 82—86.
- [13] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 213—215.
- [14] Volkov A. A., Kozlov G. V., Goncharov V. G., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54. N 2. P. 818—821.
- [15] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю., Швец Т. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3714—3716.
- [16] Дьелесан Э., Руайе Д. Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов: Пер. с франц. / Под ред. В. В. Леманова. М.: Наука, 1982. 424 с.
- [17] Ахиезер А. И. // ЖЭТФ. 1938. Т. 8. № 12. С. 1318—1329.
- [18] Iwata Y., Shibuya I., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. N 7. P. 2420—2427.
- [19] Almond D. P., West A. R. // Sol. State Ionics. 1988. V. 26. P. 265—278.
- [20] Мезон У. // Физическая акустика. Т. IIIБ. М.: Мир, 1968. С. 285—343.
- [21] Almond D. P., West A. R. // Sol. State Ionics. 1987. V. 23. P. 27—35.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
4 августа 1992 г.