

УДК 538.951—405

© 1992

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ Cr и Al МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин, И. Л. Чертков

Исследованы температурные зависимости внутреннего трения и диэлектрических свойств чистых и легированных Cr и Al, а также отожженных в вакууме монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Обнаружен ряд аномалий акустических потерь и соответствующих им особенностей в диэлектрических характеристиках. Полученные результаты обсуждаются в рамках теории Хатсона—Уайта и теории релаксации дефектов в поле упругих напряжений. Предлагаются модели дефектных центров, ответственных за наблюдаемые и ранее известные аномалии затухания звука в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

Легирование монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) катионами двух- и трехвалентных металлов широко применяется с целью коррективки их свойств для использования в устройствах функциональной электроники и, особенно, в устройствах запоминания и считывания оптических изображений. Однако реальная дефектная структура этих кристаллов еще далеко не изучена. Число дефектов в них настолько велико, а рельеф запрещенной зоны настолько сложен, что необходимо применение различных методик исследований. В данной работе представляются результаты использования метода внутреннего трения (ВТ) в комбинации с диэлектрическими и электрическими измерениями для изучения некоторых дефектов, образующихся в кристаллах BSO при легировании их Cr, Al и после отжига в вакууме.

1. Методика экспериментов

ВТ измерялось методом свободных затухающих колебаний пьезоэлектрических резонаторов, которые изготавливались из исследуемых кристаллов. Диапазон частот 80 кГц—1 МГц, диапазон температур 125—750 К. Диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь и проводимость измерялись на частоте 1 кГц при помощи автоматического моста TESLA BM 591. Метод резонанса—антирезонанса применялся для измерения коэффициента электромеханической связи.

2. Образцы

Монокристаллы BSO выращивались методом Чохральского. Легирование проводилось добавлением 0.01 вес. % Cr_2O_3 или Al_2O_3 в шихту. Отжиг образцов в вакууме осуществлялся при температуре 700 К в течение 1 ч при давлении остаточного газа 3 Па. Образцы вырезались в форме длинных и тонких брусков с размерами $(12-20) \times 1 \times 1$ мм. Платиновые электроды наносились на грани

(001). Пьезорезонаторы подвешивались на тонких платиновых проволочках (50 мкм), закрепляемых в узлах колебаний. Использование специальных методик изготовления и закрепления резонаторов позволило довести их добротность до $1.0 \cdot 10^5$, что соответствует ВТ $Q^{-1} = 1 \cdot 10^{-5}$ ($\alpha = 1 \cdot 10^{-5}$ Нп/см). Использовались пьезорезонаторы, совершающие продольные колебания по длине вдоль направления $\langle 110 \rangle$ и сдвиговые колебания по толщине вдоль $\langle 100 \rangle$.

3. Результаты

Температурные зависимости акустических потерь и диэлектрических параметров «чистого» кристалла BSO показаны на рис. 1. Слабое линейное увеличение ВТ с нагреванием примерно до температуры 450 К соответствует расчи-

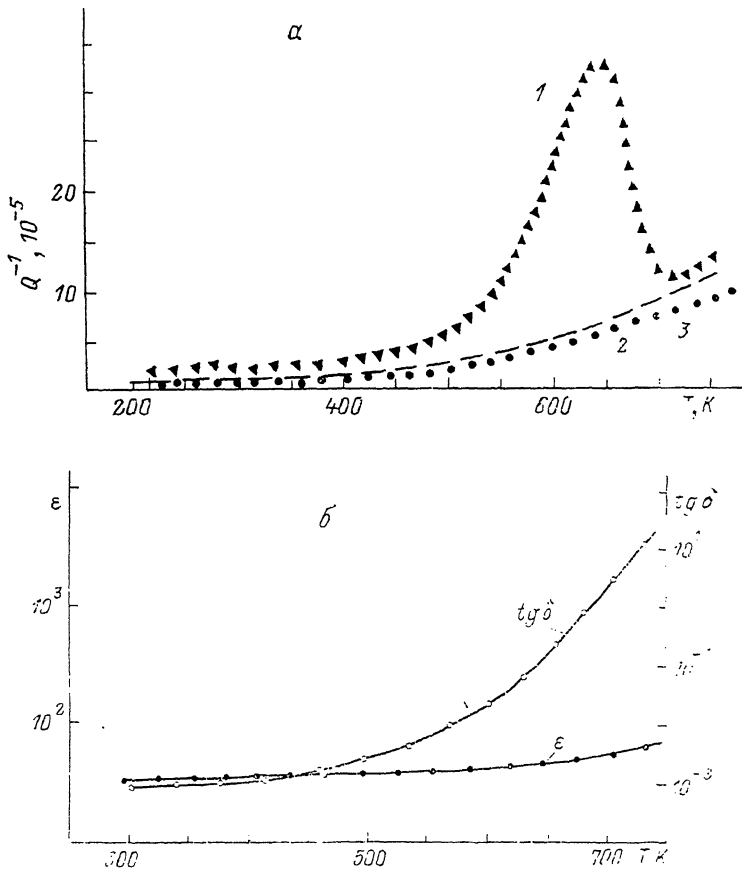


Рис. 1. Температурные зависимости ВТ (а) и диэлектрических свойств (б) «чистого» кристалла BSO.

а: 1 — ВТ на пьезоактивной моде колебаний $L \langle 110 \rangle$; 2 — ВТ на непьезоактивной моде $S \langle 100 \rangle$; 3 — фоновое ВТ.

танной температурной зависимости акустических потерь в разрушенном механической обработкой поверхностном слое. Температурная зависимость фонового ВТ при высоких температурах экстраполирована штриховой линией. Величина энергии активации, полученная из этой кривой, оказалась около 0.4 эВ.

Пик ВТ на рис. 1, а при температуре 630 К имеет акустоэлектронную природу [1]. На основе экспериментально полученных температурных зависимо-

стей проводимости $\sigma(T)$, диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$, коэффициента электромеханической связи для пьезоактивных колебаний $K_{\text{акт}}(T)$ потери акустоэлектронной природы были вычислены, согласно теории Хатсона—Уайта [2], из формулы

$$Q^{-1} = \frac{K_{\text{акт}}^2}{2} \frac{\sigma / (2\pi f_r \varepsilon \varepsilon_0)}{1 + [\sigma / (2\pi f_r \varepsilon \varepsilon_0)]^2}, \quad (1)$$

где f_r — резонансная частота. Экспериментальные данные полностью соответствовали расчетным. Энергия активации пика внутреннего трения 1.3 эВ, что хорошо соответствует энергии активации проводимости. Как следует из теории, акустоэлектронное взаимодействие не должно наблюдаться на непьезоактивных модах колебаний (в данном случае — на сдвиговых колебаниях вдоль направления $\langle 001 \rangle$; кривая 3).

Кристаллы, легированные хромом, BSO : Cr. Температурные зависимости ВТ, полученные на кристаллах, легированных Cr, показаны на рис. 2, а. Наблюдаются некоторое общее увеличение фона ВТ и пик при 530 К (на частоте 150 кГц). Пик сдвигается к более высоким температурам при увеличении частоты колебаний. Энергия активации 1.45 эВ. На этом же рисунке показан результат вычитания из экспериментальной кривой I фонового ВТ (2) и акустоэлектронного вклада (3). Зависимость $Q^{-1}(1/T)$ имеет вид симметричного дебаевского пика релаксационной природы. Энергия активации, вычисленная из полуширины пика, равна 1.54 эВ. Хорошее совпадение двух значений энергии активации говорит о релаксационном процессе, идущем с единственным временем релаксации.

Отжиг кристаллов BSO : Cr в вакууме изменяет зависимость $Q^{-1}(T)$ (рис. 2, б). При температуре 620 К появляется доминирующий пик ВТ величиной $150 \cdot 10^{-5}$ (частота 117 кГц). Этот максимум имеет сложную структуру. Вычитание из экспериментальной кривой I фонового ВТ (2), акустоэлектронного вклада (3) и ВТ, связанного с примесью Cr (4), выделяет пик акустических потерь, который обусловлен и примесью Cr, и кислородными вакансиями. Энергия активации этого пика 1.6 эВ.

Данные диэлектрических измерений показаны на рис. 2, в. Сравнение с диэлектрическими свойствами «чистого» BSO показывает, что легирование не приводит к появлению аномалий на зависимостях $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$, соответствовавших бы пику ВТ. Отжиг же кристаллов BSO : Cr в вакууме создает добавочные диэлектрические потери в области температур 350—550 К и приводит к максимуму диэлектрической проницаемости при 590 К (частота 1 кГц), который соответствует пику ВТ.

Кристаллы, легированные алюминием, BSO : Al. На образцах BSO : Al также наблюдается некоторое общее увеличение фона ВТ по сравнению с чистыми кристаллами и обнаружен пик, который на частоте 184 кГц находится при температуре 585 К и достигает величины $90 \cdot 10^{-5}$ (рис. 3, а). После вычитания фонового ВТ (2) и вклада акустоэлектронного взаимодействия (3) выделяется максимум, связанный с примесью Al. Энергия активации этого пика 0.64 эВ. Из рис. 3, б видно, что диэлектрическая проницаемость резко растет начиная с 520 К и имеется максимум диэлектрических потерь при температуре 550 К.

Создание в кристаллах BSO : Al кислородных вакансий посредством отжига в вакууме приводит к исчезновению пика ВТ (рис. 3, в). Упомянутые особенности в диэлектрических свойствах также исчезают после отжига в вакууме.

Модели дефектов. Вычисления вкладов различных механизмов акустических потерь [3] показывают, что единственными процессами, которые могут обуславливать пики ВТ в данных экспериментах, являются процессы упорядочения дефектов в поле упругих напряжений [4].

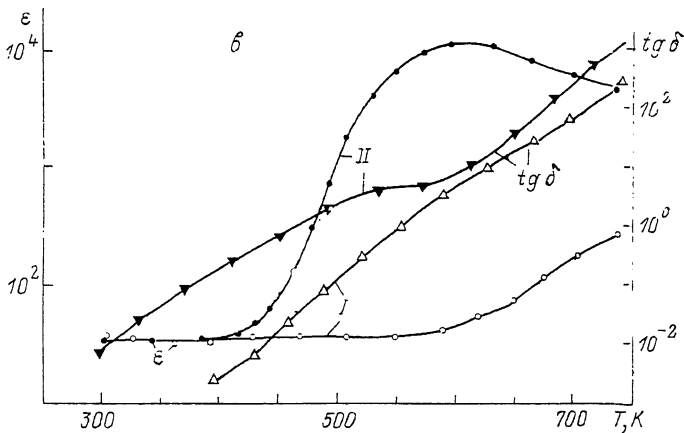
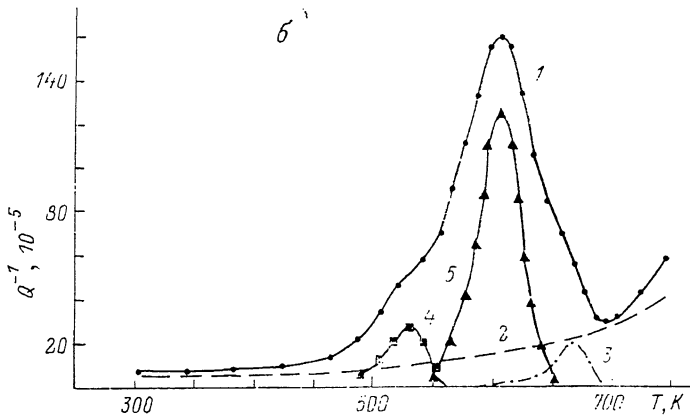
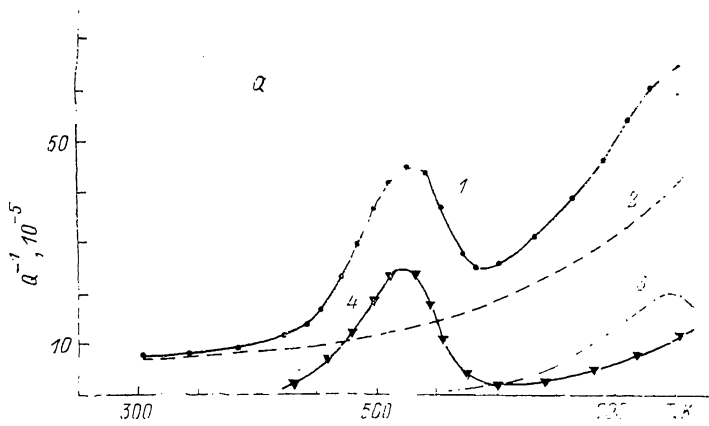


Рис. 2. Температурные зависимости ВТ образца BSO : Cr до отжига в вакууме (а) и после (б) и диэлектрические характеристики кристалла BSO : Cr (в) до отжига в вакууме (I) и после (II). I — экспериментальная кривая, мода L (110); 2 — фоновое ВТ; 3 — вклад акустоэлектронного взаимодействия; 4 — ВТ, связанное с примесью Cr; 5 — ВТ, связанное с примесью Cr и кислородными вакансиями.

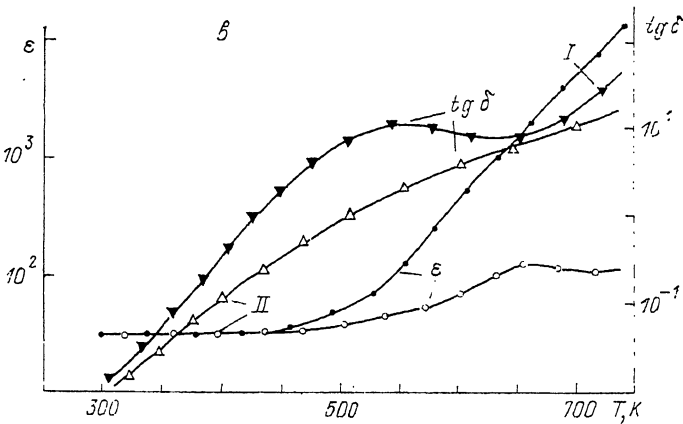
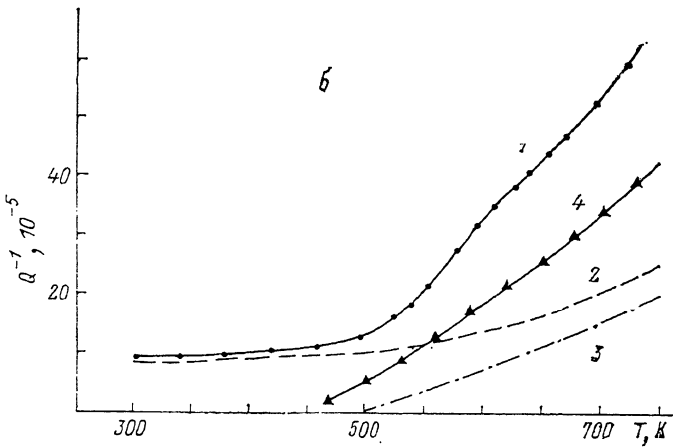
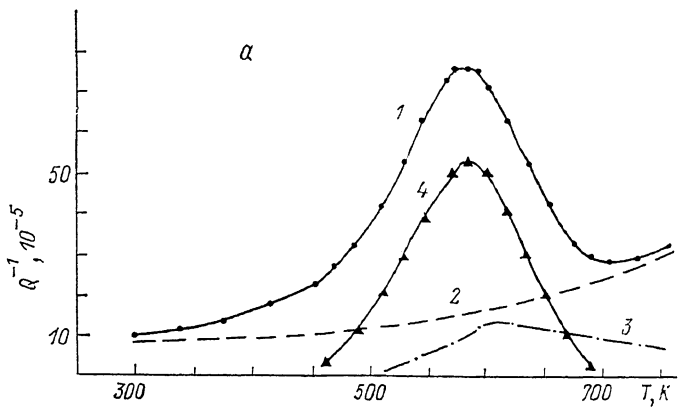


Рис. 3. Температурные зависимости ВТ в образцах BSO : Al до их отжига в вакууме (а) и после (б) и диэлектрические свойства кристалла BSO : Al (в) до отжига в вакууме (I) и после (II).

1 — экспериментальная кривая; 2 — фоновое ВТ; 3 — вклад акустоэлектронного взаимодействия; 4 — ВТ, обусловленное примесью Al (а — до отжига в вакууме, б — после).

Экспериментально полученные энергии активаций являются типичными для таких процессов.

Кристаллы BSO кристаллизуются в centrosymmetric кубической решетке с симметрией 123 . В вершинах и в центре элементарной ячейки находятся ионы Si^{4+} , окруженные кислородными тетраэдрами. Кроме того, в каждой элементарной ячейке еще располагается 56 ионов кислородно-висмутового каркаса.

Ионы Cr могут находиться в различных местах кристаллической ячейки. С одной стороны, ионы Cr в междузельных позициях вызовут деформацию решетки и увеличение ее потенциальной энергии, а с другой стороны, ионы Cr, замещающие ионы Si, не могут сами по себе участвовать в упругом упорядочении, так как в этом положении они обладают полной симметрией решетки. Таким образом, остается предположить, что ионы Cr замещают ионы Bi, создавая при этом упругий диполь с тригональной симметрией положения в решетке. Но, поскольку не обнаружено соответствующей диэлектрической релаксации, замещение идет изовалентно $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$.

На зависимости $Q^{-1}(T)$ для кристаллов BSO : Cr, отожженных в вакууме, сохраняется пик, связанный с примесью Cr, и появляется новый максимум, связанный с вакансиями по кислороду. Это указывает на то, что Cr занимает по меньшей мере две неэквивалентные позиции в решетке. Более того, во втором положении ионы Cr не дают вклада в ВТ исходных кристаллов и проявляются только после отжига в вакууме. Центр кислородного тетраэдра, который в чистых кристаллах занят ионом Si, может являться таким положением. Если предположить, что замещение идет изовалентно, а именно $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$, то для поддержания локальной электронейтральности на одном из ионов кислорода из кислородного тетраэдра образуется дырка. Авторами [5] показано, что как раз дефект ($\text{Cr}^{3+} + h_0^-$), который является упругим диполем с тригональной симметрией положения, ответствен за пик затухания звука, наблюдаемый в BSO : Cr при низких температурах. При отжиге в вакууме происходит дальнейшее разрушение связи Cr—O и образуется кислородная вакансия в тетраэдре. Этот дефектный тетраэдр (Cr^{3+}O_3) эквивалентен упругому диполю Cr— V_0 с тригональной симметрией положения. Мы полагаем, что релаксация именно этого заряженного дефекта приводит к наблюдаемым в наших экспериментах пику акустических потерь и диэлектрической релаксации.

Аналогично в случае кристаллов BSO : Al можно предположить, что релаксирующими дефектами, ответственными на наблюдаемые аномалии, являются комплексы ($\text{Al}_i^{3+} + h_0^-$) в виде дырки на одном из ионов кислорода из кислородного тетраэдра, в центре которого вместо иона Si^{4+} находится ион Al^{3+} . В процессе отжига в вакууме ослабленная связь Al—O разрушается далее и образуется дефектный тетраэдр ($\text{Al}_i^{3+}\text{O}_3^-$), который также может релаксировать в поле упругих напряжений и в электрическом поле. С этим предположением согласуется тот факт, что на кристаллах BSO : Al не наблюдается пика затухания звука при низких температурах, который имеется и на чистых кристаллах, и на образцах, легированных хромом.

Таким образом, на чистых кристаллах BSO, а также на образцах, легированных Cr, Al и отожженных в вакууме, обнаружены пики акустических потерь и соответствующие им аномалии диэлектрических свойств. Выделен вклад в затухание звука акустоэлектронного взаимодействия. Предложены модели дефектных центров, объясняющие полученные и уже имеющиеся экспериментальные данные.

Список литературы

- [1] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю., Чертков И. Л. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 228—230.
- [2] Hatson A. R., White L. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 1. P. 40—47.
- [3] Чертков И. Л. // Диэлектрические кристаллы сложных окислов. Днепропетровск, 1987. С. 116—124.
- [4] Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975.
- [5] Grewalt P. K., Lea M. J. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1988. V. 16. P. 247—251.

Днепропетровский
государственный университет

Поступило в Редакцию
12 июня 1991 г.
