

ЗАТУХАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ИОННОМ ПРОВОДНИКЕ $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

А. Э. Алиев, Я. В. Бурак, В. В. Воробьев,
И. Т. Лысейко, Е. В. Чарная

Пьезоэлектрические кристаллы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ тетрабората лития (ТБЛ) привлекают большое внимание исследователей в связи с широкими возможностями их практического применения в акустике и микроэлектронике [1, 2]. Кроме того, в кристаллах ТБЛ была обнаружена значительная ионная литиевая проводимость, достигающая при 500 К величины порядка $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [3], что позволяет отнести ТБЛ к высокотемпературным суперионикам. Сочетание пьезоэлектрических и суперионных свойств должно приводить к возникновению в кристаллах ТБЛ акустических аномалий, наблюдавшихся ранее в других супериониках—пьезоэлектри-

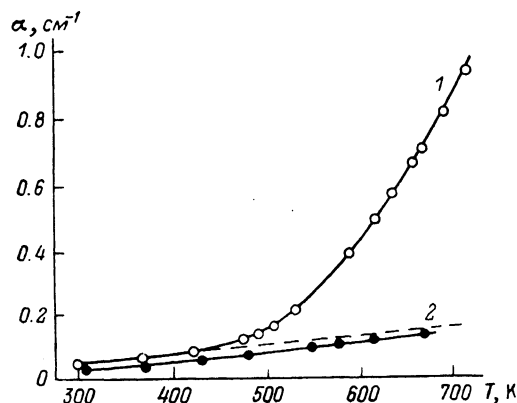


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов поглощения ультразвука α_{xx} (1) и α_{xx} (2) на частоте 400 МГц.

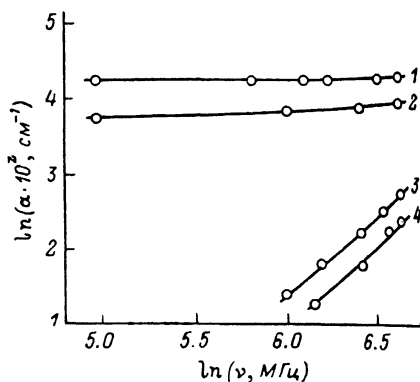


Рис. 2. Частотные зависимости коэффициентов поглощения α_{xx} (1—3) и α_{xx} (4) для $T=660$ (1), 610 (2), 295 К (3, 4).

ках [4–6]. Изучение этих аномалий дает существенную информацию о физической природе акустоионного взаимодействия, а также о характеристиках ионного транспорта в твердых электролитах.

В настоящей работе приводятся результаты исследований поглощения ультразвука в монокристаллах ТБЛ, выращенных методом Чохральского из стехиометрических расплавов в воздушной атмосфере с использованием платиновых тиглей. Перед измерениями образцы отжигались при температуре 600 К. Поглощение звука измерялось методом дифракции Брэгга света на ультразвуке в интервале частот 100–800 МГц и диапазоне температур 300–750 К. Погрешность измерений не превышала 5%. Точность термостатирования составляла 0.1 К.

Согласно [3] и анализу структуры, проводимость в кристаллах ТБЛ имеет квазиодномерный характер в направлении кристаллографической оси z . Пространственная симметрия ТБЛ $I4_1cd$ [2], пьезомодуль d_{33} отличен от нуля. Вследствие этого основные измерения производились для продольной пьезоактивной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси z , которая возбуждалась за счет собственного пьезоэффекта образца. Образцы имели вид параллелепипедов, вырезанных параллельно кристаллографическим осям. Дополнительно определялся коэффициент поглощения непьезоактивной продольной волны, распространяющейся вдоль оси x .

При исследовании температурной зависимости поглощения ультразвука в ТБЛ было обнаружено значительное возрастание с температурой

коэффициента поглощения α_{zz} продольных волн, распространяющихся вдоль оси z кристалла, в отличие от коэффициента поглощения α_{xx} продольных волн, распространяющихся вдоль оси x (рис. 1), причем величина α_{zz} очень слабо менялась с частотой ультразвука для $T > 450$ К (на рис. 2 в качестве примера приведены кривые $\alpha_{zz}(f)$ для нескольких значений температуры). При температурах, близких к комнатным, $\alpha_{zz} \sim f^2$, т. е. α_{zz} имеет такую же частотную зависимость, как и α_{xx} (рис. 2). Таким образом, для $T < 450$ К коэффициент поглощения α_{zz} обусловлен решеточным механизмом Ахиезера, а вклад акустоионного взаимодействия незначителен. Начиная с $T \simeq 450$ К преобладающим становится акустоионное взаимодействие. Незначительная добавка ахиезеровского поглощения приводит к слабой частотной зависимости α_{zz} в этом температурном диапазоне.

Экспериментальные зависимости $\alpha_{zz}(T)$ можно описать в рамках модели акустоионной связи в пьезоэлектрических кристаллах, основанной на теории Хатсона—Уайта [7], с учетом процессов диэлектрической релаксации, происходящих в ТБЛ. Для этой модели вклад в коэффициент поглощения α_p рассчитывается по формуле

$$\alpha_p = \frac{d_{33}^2 c_{33}}{2v_{zz} \epsilon_0 \epsilon'} \frac{\omega^2 / \bar{\omega}_c}{1 + \omega^2 / \bar{\omega}_c^2}, \quad (1)$$

где c_{33} — модуль упругости; v_{zz} — скорость ультразвуковой волны; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; $\epsilon_{33} = \epsilon' - i\epsilon''$ — диэлектрическая проницаемость материала; $\bar{\omega}_c = c_{33} / \epsilon_0 \epsilon'$ — максвелловская частота релаксации проводимости; σ_{33} — полная проводимость, складывающаяся из сквозной проводимости σ_0 и поляризационной проводимости $\sigma_p = \epsilon_0 \epsilon'' \omega$; $\omega = 2\pi f$. Процессы диэлектрической релаксации определяются термоактивированным прыжковым движением ионов, и в дебаевском приближении

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_c - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad \epsilon'' = (\epsilon_c - \epsilon_\infty) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (2), (3)$$

где время релаксации τ дается выражением [8]

$$\tau = 1 / (2\nu_0) \exp(G/k_B T) = 1 / (2\nu_e) \exp(H/k_B T), \quad (4)$$

ν_0 — частота колебаний ионов лития в направлении оси z ; $\nu_e = \nu_0 \exp(S/k_B)$; G, H, S — активационные свободная энергия, энтальпия и энтропия; $\epsilon_\infty, \epsilon_c$ — высокочастотное и низкочастотное значения диэлектрической проницаемости, соответствующие пределам $\omega\tau \gg 1$ и $\omega\tau \ll 1$. Сквозная проводимость также определяется прыжковым движением ионов и имеет вид

$$\sigma_0 = \frac{nq^2 a^2 \nu_e}{k_B T} \exp(-H'/k_B T), \quad (5)$$

где n, q — плотность и заряд подвижных ионов; a — длина прыжка; H' — энтальпия активации миграционного движения.

Аналогичный подход к рассмотрению поглощения звука в пьезоэлектриках—супериониках вдали от релаксационной области $\omega\tau \sim 1$ использовался в [4-6, 9].

Проанализируем на основании соотношений (1)–(5) данные акустических измерений. Из диэлектрических исследований ТБЛ [3] нетрудно получить оценки ряда величин, входящих в (1)–(5): $\nu_e = 3.6 \cdot 10^8$ Гц, $\epsilon_\infty = 8.8$, $\epsilon_0 = 32$, $\sigma_0(500 \text{ К}) = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $H' = 0.36 \text{ эВ}$. Эти оценки наряду с практическим отсутствием частотной зависимости α_{zz} при $T > 450$ К для $f = 100 \div 800$ МГц позволяют считать, что выполняются приближения $\omega\tau \gg 1$ и $\omega/\bar{\omega}_c \gg 1$, при которых формула (1) принимает вид

$$\alpha_p = \frac{K_{33}^2}{2v_{zz}} \frac{\sigma_0 + \epsilon_0(\epsilon_c - \epsilon_\infty)/\tau}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} = \frac{d_{33}^2 c_{33}}{2v_{zz} \epsilon_0 \epsilon_\infty} \omega_c, \quad (6)$$

где K_{33} — коэффициент электромеханической связи в высокочастотном пределе. В таком случае график зависимости $\ln(\alpha_p T)$ от $1/T$ должен

иметь вид прямой, по углу наклона которой можно найти значение эн- тальпии активации. Величина α_p нами рассчитывалась по эксперименталь- ным значениям $\alpha_{zz}(T)$, из которых вычитался малый вклад ахиезеровского поглощения (штриховая кривая на рис. 1). Построенный график $\ln(\alpha_p T)$ от $1/T$ представлял собой прямую, а определенное по нему значение $H=0.35 \pm 0.02$ эВ хорошо согласуется со значением $H'=0.36$ эВ, рассчи- танным по измерениям низкочастотной проводимости [3]. Используя экспериментальные значения α_{zz} , измеренную нами $v_{zz}=5.1 \cdot 10^{-3}$ м.с⁻¹ и рассчитанную ω_c , можно найти величину $K_{33}=0.19 \pm 0.02$. Полученное значение K_{33} значительно отличается от значений, приведенных в рабо- тах [1, 10] ($K_{33} \approx 0.4$), а также от значения K_{33} , рассчитанного по формуле $K_{33}^2 = d_{33}^2 c_{33} / \epsilon_0 \epsilon_\infty$, $K_{33} = 0.56$. Физическая причина такого расхождения остается неясной. Отметим, что для кристаллов α -LiIO₃ расчетные значе- ния K_{33} , по данным акустооптических измерений, хорошо согласовыва- лись с результатами других методов [5].

В заключение приведем некоторые полученные нами данные по иссле- дованному кристаллу ТБЛ. Акустические измерения производились им- пульсно-фазовым методом с точностью не хуже 0.1 %. Индексы у скоростей означают: первый — направление распространения, второй — поляриза- цию. Все величины даны в СИ, значения модулей упругости — в Н·м⁻² × × 10¹⁰.

v_{xx}	v_{xy}	v_{yx}	v_{xz}	v_{xx}	ρ	c_{11}	c_{66}	c_{44}^E	c_{44}^D	K_{15}
4850	4410	4407	4896	7415	2440	13.42	4.73	5.74	5.84	0.137

Имеющиеся небольшие расхождения с литературными данными лежат в пределах расхождения между результатами разных работ и, по-види- мому, обусловлены естественным разбросом физических параметров для разных образцов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Shiozaki T., Adachi M., Kobayashi N., Azaki K., Kawabata A. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 25—27.
- [2] Paul G. L., Taylor W. J. // Phys. C: Sol. St. Phys. 1982. V. 15. N 8. P. 1753—1764.
- [3] Алиев А. Э., Бурак Я. В. // Тез. докл. IV Всес. конф. по физике диэлектриков. Томск, 1988. С. 55.
- [4] Абрамович А. А., Шутылов В. А., Левицкая Т. Д. и др. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 9. С. 2585—2590.
- [5] Page J. H., Prieur J. D. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. N 25. P. 1684—1688.
- [6] Воробьев В. В., Кулешов А. А., Чарная Е. В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 33—38.
- [7] Hutson A. R., White D. L. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 1. P. 40—47.
- [8] Almond D. P., West A. R. // Sol. St. Ionics. 1987. V. 23. N 1. P. 27—35.
- [9] Щепетильников Б. В., Смагин А. Г., Ермаков Г. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 6. С. 1870—1872.
- [10] Сильвестрова И. М., Сенющенко П. А., Ломонов В. А., Писаревский Ю. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 311—313.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию
11 марта 1990 г.