

АНИЗОТРОПИЯ ИОННОГО ТРАНСПОРТА И МЕХАНИЗМЫ АКУСТОИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ α -LiIO₃

В. В. Воробьев, Е. В. Чарная

Исследованы аномалии акустических свойств кристаллов α -LiIO₃, обусловленные двумя механизмами акустоионного взаимодействия — за счет пьезоэффекта и деформационного потенциала. Получены данные относительно анизотропии высокочастотной ионной проводимости и энергии активации, частоты попыток, потенциалов деформации и концентрации ионов, участвующих в переносе заряда перпендикулярно оси шестого порядка кристаллов.

Изучению аномалий акустических свойств кристаллов иодата лития гексагональной модификации (α -LiIO₃), связанных с их высокой ионной проводимостью, посвящен целый ряд работ [1-8]. В [1] было впервые указано на возможную акустоионную природу затухания продольных пьезоактивных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль оси шестого порядка z . В [2] для описания акустоионного взаимодействия в пьезоэлектрических кристаллах α -LiIO₃ было предложено использовать модифицированную на случай ионной проводимости теорию Хатсона—Уайта [9]. В работах [3-8] проводились детальные исследования частотных и температурных зависимостей коэффициента затухания α_z^l продольных волн, распространяющихся вдоль оси z . Из данных по α_z^l в [7, 8] были рассчитаны значения энергий активации ионного движения вдоль оси z и высокочастотной проводимости $\sigma_z^f = \sigma_{33}^f$. При этом σ_z^f на несколько порядков (достигая величины $\sim 10^{-3}$ Ом⁻¹·м⁻¹ [8]) превышала электропроводность по постоянному току σ_z^0 ($\sim 10^{-8}$ Ом⁻¹·м⁻¹ [10]), а рассчитанные значения энергий активации оказались значительно меньше энергии активации, найденной из зависимости $\sigma_z^0(T)$. В [8] была обнаружена сильная зависимость высокочастотной кинетики ионного движения вдоль оси z от кислотности маточного раствора, сказывающейся на концентрации примеси водорода в матрице LiIO₃, а также оценены концентрации подвижных ионов в исследованных кристаллах. Таким образом, основное внимание в работах [1-8] уделялось изучению акустических аномалий, обусловленных ионной проводимостью вдоль оси z , что объясняется установившимися на основе измерений низкочастотной электропроводности представлениями о том, что кристаллы α -LiIO₃ являются одноосными высокотемпературными ионными проводниками [10]. Проведенные в [1-8] акустические исследования существенно дополнили представления о характере ионной проводимости, продемонстрировав доминирующую роль поляризационной составляющей в высокочастотных эффектах [8].

В то же время в литературе имеются лишь отрывочные сведения относительно поглощения акустических пьезо- и непьезоактивных волн, распространяющихся перпендикулярно оси z . Так, в [4] сообщалось о наблюдении релаксационных пиков поглощения сдвиговой звуковой волны, распространяющейся вдоль оси x с поляризацией вдоль z . Коэффициент поглощения такой волны α_x^l связан с проводимостью $\sigma_x = \sigma_{11}$. Однако никаких данных по кинетике ионного движения в [4] не приводилось.

В [7] сообщалось, что коэффициент поглощения продольной волны, распространяющейся в плоскости z , $\alpha_x^l \sim f^2 T^{n/2}$ в области температур T выше комнатных (f — частота ультразвука). Частотная зависимость α_x^l , по-видимому, обуславливалась ахизеровским характером поглощения, а рост α_x^l с температурой не обсуждался.

Таким образом, практически не выяснена степень анизотропии высокочастотных характеристик ионного движения, не рассматривался вопрос о влиянии на высокочастотную проводимость в плоскости z условий роста

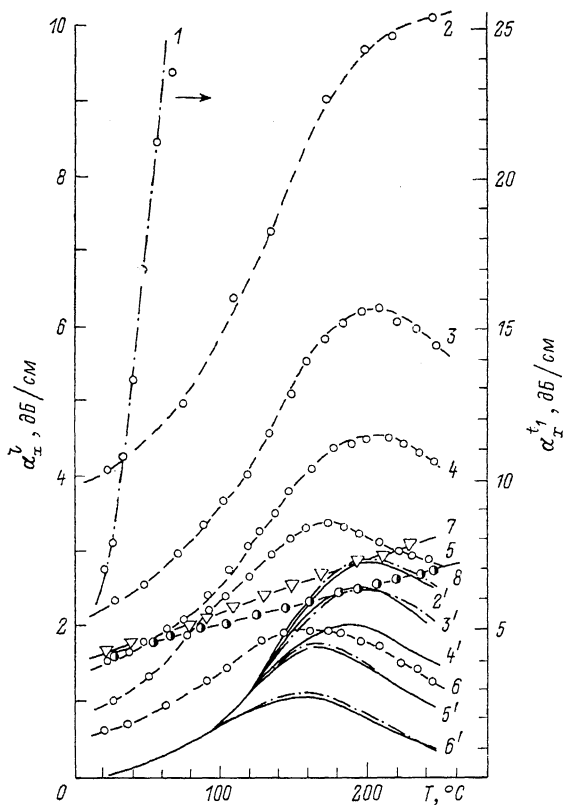


Рис. 1. Зависимости α_x^l и α_x^t от температуры.

1 — $\alpha_x^t(T)$ в образце с $pH=1.8$; 2—6 — $\alpha_x^l(T)$ на частотах ультразвука 762, 557, 464, 382 и 289 МГц в образце с $pH=1.8$; 7 — $\alpha_x^l(T)$, 464 МГц, $pH=2.7$; 8 — $\alpha_x^l(T)$, 464 МГц, $pH=7.4$; 2'—6' — зависимости $\Delta\alpha_d(T)$, полученные вычитанием из кривых 2—6 ахизеровского вклада. Штрихпунктиром указаны теоретические кривые, рассчитанные по формулам (3) и (1).

кристаллов, нет данных о соответствующих энергиях активации, частот прыжков ионов и количестве ионов, участвующих в переносе заряда. Получить ответ на все эти вопросы можно, изучая поглощение звуковых волн, распространяющихся перпендикулярно z , а именно двух непьезоактивных волн, продольной и сдвиговой со смещением в плоскости z , и сдвиговой пьезоактивной с поляризацией вдоль оси z .

Измерения проводились методом дифракции Брэгга света на ультразвуке в диапазоне частот 60—1000 МГц и диапазоне температур 20—240 °С. (Верхний температурный предел связан с существованием необратимого структурного фазового перехода около 250 °С [10]). Использовались образцы, выращенные из раствора с $pH=0.8, 1.8, 2.7$ и 7.4 , с высокочастотной электропроводностью σ_x^f при комнатной температуре, равной [8] соответственно $2.4 \cdot 10^{-3}, 1.2 \cdot 10^{-3}, 1.7 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$. Звук возбуждался с помощью преобразователей из ниобата лития.

При измерениях было обнаружено сильное различие в поведении коэффициента поглощения пьезоактивного звука α_x^t для образцов с малыми

рН маточного раствора, с одной стороны, и с большими рН, с другой стороны, что коррелирует с результатами для α_x^i [8]. Для образцов с рН=2.7 и 7.4 α_x^i слабо изменяется с температурой и имеет квадратичную частотную зависимость. С учетом малой величины α_x^i (~0.7 дБ/см на частоте 200 МГц) это позволяет приписать поглощение решеточному механизму Ахнезера, считая акустоионный вклад незначительным. В двух других образцах до 70 °С практически отсутствовала частотная зависимость α_x^i и наблюдался экспоненциальный рост поглощения с температурой. (На рис. 1 приведен график $\alpha_x^i(T)$ для образца с рН=1.8). При этом величина поглощения была на порядок больше (при комнатной температуре $\alpha_x^i \approx 7$ дБ/см для образца с рН=1.8 и 9 дБ/см для образца с рН=0.8).

Таким образом, в образцах с малыми рН поведение α_x^i аналогично поведению α_z^i , обусловленному акустоионным взаимодействием пьезоактивной волны. Согласно [2, 7, 8], затухание пьезоактивной упругой волны в ионных проводниках объясняется тем, что при ее распространении возникают локальные электрические поля, параллельные волновому вектору и взаимодействующие с системой ионов. Это релаксационное поглощение описывается выражением

$$\Delta\alpha_p = \frac{K^2}{2v} \frac{\omega_c}{1 + (\omega_c/\omega)^2}, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$; $K = (e^2/\epsilon_0\epsilon' C)^{1/2}$ — коэффициент электромеханической связи; e — пьезоэлектрическая постоянная; ϵ' — вещественная часть относительной диэлектрической проницаемости; C — модуль упругости; v — скорость звука; $\omega_c = \sigma/\epsilon_0\epsilon'$ — максвелловская частота релаксации проводимости σ , являющейся суммой сквозной проводимости σ^0 и поляризационной проводимости $\omega\epsilon_0\epsilon''$; ϵ'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости [11]

$$\sigma = \sigma^0 + \frac{Nq^2a^2}{2k_B T} \frac{\omega^2\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

q , N — заряд и концентрация подвижных ионов; a — длина прыжка; k_B — константа Больцмана; τ — время диэлектрической релаксации, которое для термоактивированного движения имеет аррениусовский вид $\tau = (1/2\nu_0)\exp(E/k_B T)$; ν_0 — эффективная частота колебательного движения ионов вдоль направления распространения акустической волны; E — энергия активации ионного движения. (Все приведенные величины соответствуют направлению распространения и поляризации конкретной акустической волны). Экспоненциальный рост α_x^i возможен при выполнении двух условий $\omega \gg \omega_c$ и $\omega\tau \gg 1$, при которых выражение (1) принимает вид $\Delta\alpha_p = K^2\sigma/2v\epsilon_0\epsilon'$ и $\sigma = \sigma^0 + (Nq^2a^2\nu_0/k_B T)\exp(-E/k_B T)$. Первое слагаемое в σ играет незначительную роль в высокочастотных эффектах. Действительно, поскольку акустоионный вклад в α_x^i для образцов с малыми рН является преобладающим, то, используя измеренные нами значения скорости волны $v_x^i = 2.52 \cdot 10^3$ м/с, а также высокочастотные значения $\epsilon_x^i \approx 20$ (что близко к измеренным в работе [12] $\epsilon_x^i \approx 17$) и значение $K_{15} = 0.57$ [12], можно оценить величину высокочастотной проводимости перпендикулярно оси z при комнатной температуре $\sigma_x^i \approx 2.1 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1}$.м $^{-1}$ для образца с рН=1.8 и $\sigma_x^i \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1}$.м $^{-1}$ для образца с рН=0.8, что на 6 порядков превышает типичные значения σ_x^0 ($\approx 10^{-11}$ Ом $^{-1}$.м $^{-1}$ [10, 13]).

Вследствие этого по температурной зависимости α_x^i легко рассчитать величину E , которая для обоих образцов оказалась в пределах погрешности одинаковой $E = 0.32 \pm 0.02$ эВ. Отметим, что значения σ_x^i на порядок меньше проводимости σ_z^i в образцах с рН=0.8 и 1.8 [8] и, следовательно, анизотропия высокочастотной проводимости существенно слабее, чем низкочастотной [10].

По имеющимся публикациям (например, [14-16]) можно судить о том, что столь значительная проводимость должна сказываться на акустиче-

ских свойствах и при отсутствии пьезоэффекта. Действительно, температурные зависимости α_x^l для исследованных образцов с малыми рН существенно отличаются от зависимостей, характерных для ахизеровского механизма (рис. 1, 3). На кривых $\alpha_x^l(T)$ для этих образцов наблюдаются релаксационные пики, смещающиеся с изменением частоты ультразвука, тогда как α_x^l для образцов с рН=2.7 и 7.4 изменяется с температурой по приблизительно линейному закону (рис. 1). Значительное различие наблюдается также и на частотных зависимостях α_x^l (рис. 2). Для образца с рН=7.4 α_x^l сохраняет при разных температурах близкую к квадратичной частотную зависимость, что наряду с относительно небольшой величиной α_x^l в этом образце позволяет приписать его ахизеровскому механизму

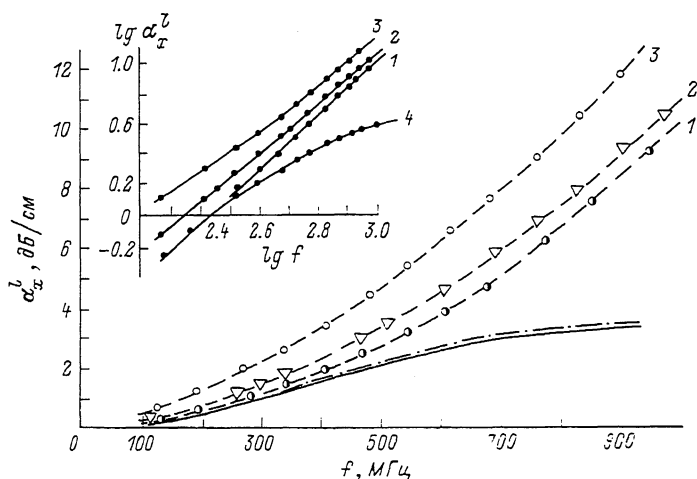


Рис. 2. Частотные зависимости α_x^l при температуре 190 °С для образцов с рН= 7.4 (1) 2.7 (2), 1.8 (3).

Сплошная кривая — зависимость $\Delta\alpha_d(f)$ для образца с рН=1.8. Штрихпунктиром показана расчетная зависимость по формуле (3).

поглощения. Для образца с рН=2.7 частотная зависимость несколько слабее. Температурную зависимость α_x^l в образцах с большими рН можно объяснить, анализируя выражение для поглощения продольного звука при ахизеровском механизме [17], которое нетрудно преобразовать к виду

$$\Delta\alpha_a = 3\gamma_l^2 \kappa T \omega^2 / (\rho v_l^3 v^2),$$

где γ_l — константа Грюнайзена, κ — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность, v — средняя дебаевская скорость. Известно, что в ионных кристаллах скорость звука заметно уменьшается с температурой (для супериоников такие данные имеются, например, в работах [14, 18]). В кристаллах LiIO_3 при комнатной температуре для всех исследованных образцов $v_x^l = 4.31 \cdot 10^3$, $v_x^t = 2.38 \cdot 10^3$ м/с, что согласуется со значениями, приведенными в [10], а при $T=200$ °С $v_x^l = 4.14 \cdot 10^3$, $v_x^t = 2.26 \cdot 10^3$ м/с. Таким образом, произведение $(v_l^3 v^2)^{-1}$ в интервале от 20 до 200 °С увеличивается на 30 %, что близко к наблюдаемому росту α_x^l для образца с рН=7.4. Для образца с рН=2.7 рост α_x^l с температурой несколько больше, что, возможно, связано с проявлением акустоионного взаимодействия (как для образцов с малыми рН). Это коррелирует с ослаблением частотной зависимости, особенно для низких частот, на которых роль квадратичного по частоте ахизеровского вклада меньше. Кроме того, определенный вклад может вносить температурное изменение произведения κT , которое обычно принимается не зависящим от температуры для идеальных кристаллов.

В образцах с рН=0.8 и 1.8 α_x^l обусловлено суммой двух механизмов поглощения: решеточного $\Delta\alpha_a$ и акустоионного за счет деформационного потенциала $\Delta\alpha_d$ [14–16]). Для выделения чисто акустоионного вклада нами

была проведена процедура вычитания ахиезеровского вклада $\Delta\alpha_a$ из α_x^i в предположении, что величина $\Delta\alpha_a$ во всех образцах приблизительно одинаковая и равна α_x^i в образце с рН=7.4. Полученные наборы кривых $\Delta\alpha_d(T)$ для образцов с рН=1.8 и 0.8 представлены на рис. 1, 3. На рис. 2 приведены кривые $\alpha_x^i(f)$ и $\Delta\alpha_d(f)$ для образца с рН=1.8. Известно [15], что $\Delta\alpha_d$ описывается релаксационным выражением

$$\Delta\alpha_d = \frac{NB^2}{2\rho v^3 k_B T} \frac{\omega^2 \tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (3)$$

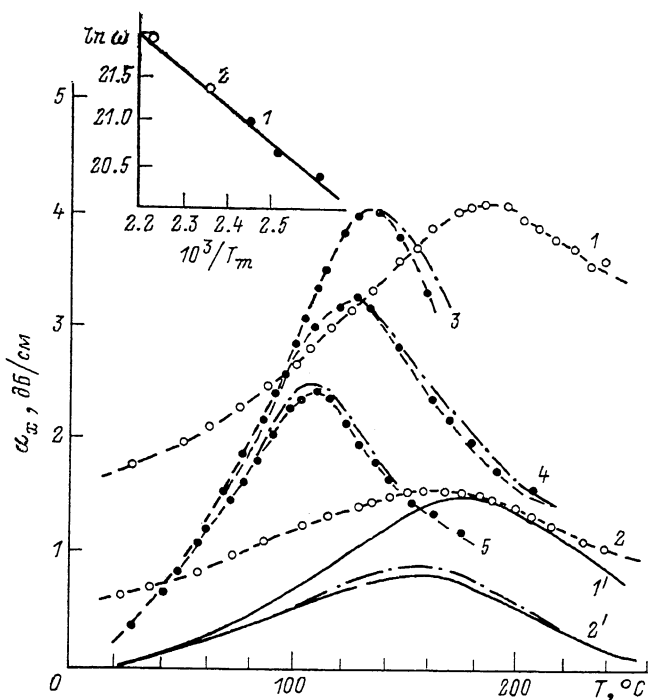


Рис. 3. Температурные зависимости α_x^i (1, 2) и α_x^d (3–5) в образце с рН=0.8 на частотах 464 (1), 280 (2), 188 (3), 138 (4) и 113 МГц (5).

На вставке — аррениусовский график $\ln \omega$ (T_m^{-1}) для сдвиговой (1) и подольной (2) волн.

где N — концентрация подвижных ионов, B — константа деформационного потенциала, τ — время релаксации носителей заряда, которое обычно считается равным времени диэлектрической релаксации [15]. Максимум $\Delta\alpha_d$ наблюдается при температурах T_m , удовлетворяющих условию $\omega\tau(T_m)=1$. Вследствие этого график $\ln \omega$ от T_m^{-1} является прямой линией, по наклону которой определяется значение E , а по ее пересечению с осью ординат — величина ν_0 .

Значения T_m , соответствующие максимумам акустоионного вклада в поглощение $\Delta\alpha_d$, для образца с рН=1.8 нетрудно получить из рис. 1. Отметим, что величины $\Delta\alpha_d(T_m)$ на рис. 1 зависят от частоты f по линейному закону, как и должно быть для релаксационного поглощения. Это свидетельствует о правильности проделанной процедуры вычитания из α_x^i ахиезеровского вклада. Построенный график $\ln \omega$ (T_m^{-1}) имел вид прямой, и рассчитанные по нему значения E и ν_0 равны 0.33 ± 0.03 эВ и $\approx 7 \cdot 10^{12}$ Гц. Полученное значение E совпадает со значением, определенным по поглощению пьезоактивной волны, т. е. в обоих случаях взаимодействие осуществляется с одними и теми же ионами, подвижными в плоскости z . Это дает определенные основания, используя оценки для σ_x^f из α_x^i и ν_0 из α_x^i , оценить концентрацию N исходя из выражения (2) для проводимости. Учитывая, что $\sigma_x^f \gg \sigma_z^0$, при комнатной температуре для ис-

следованного кристалла выполняется условие $\omega\tau \gg 1$, q равен заряду электрона, а длина прыжка равна постоянной решетки в направлении оси x , $a=0.55$ нм, получаем для N оценку $N \simeq 7.3 \cdot 10^{24}$ м⁻³. Исходя из оценок для ν_0 и N , из (3) можно оценить величину деформационного константы $B \simeq 0.66$ эВ.

Утверждение о том, что для пьезоактивной и непьезоактивной волн в основе акустических потерь лежит движение одних и тех же подвижных носителей заряда, не является очевидным. Действительно, поглощение пьезоактивной волны прямо связано с диэлектрическими потерями, которые могут возникать не только за счет прыжковой ионной релаксации в пределах нескольких межатомных расстояний, но и за счет других механизмов диэлектрической релаксации [11, 19] со значительно более низкими частотами. Поглощение непьезоактивной волны не зависит от диэлектрической релаксации и обусловлено только прыжками ионов с высокими характерными частотами. Соответственно в общем случае энергии активации, частоты прыжков, эффективные числа носителей и длины прыжков могут существенно различаться для обоих типов ультразвуковых волн.

Аналогичная обработка результатов для образца с рН=0.8 была дополнена нами данными, полученными по измерениям коэффициента поглощения $\alpha_x^{i_2}$ непьезоактивной сдвиговой волны (рис. 3). Заметим, что вклад ахизеровского поглощения в $\alpha_x^{i_2}$ пренебрежимо мал, как видно из рис. 3. На вставке к рис. 3 показан график $\ln \omega (T_m^{-1})$, на котором нанесены точки, снятые с кривых $\alpha_x^{i_2}(T)$ и $\Delta \alpha_d(T)$. Показательно, что все точки ложатся на одну прямую, т. е. деформационное акустоионное взаимодействие осуществляется с одним типом носителей заряда независимо от поляризации акустической волны. Для E получено значение 0.32 ± 0.02 эВ, при этом $\nu_0 \simeq 6 \cdot 10^{12}$ Гц и $N \simeq 6.9 \cdot 10^{24}$ м⁻³, что близко к соответствующим величинам в кристалле с рН=1.8. Оценки величины констант деформационного потенциала дают для продольной и сдвиговой волн одинаковые значения $B \simeq 0.55$ эВ.

Отметим, что найденное значение ν_0 для обоих кристаллов близко к значению частоты нормальной моды, связываемой с движением ионов вдоль оси z , полученному методом комбинационного рассеяния света [20] и использованному в работах [7, 8] при анализе α_z^i .

Энергию активации движения ионов в плоскости z можно сравнить с энергиями активации движения ионов в направлении z , рассчитанными в [8] и составляющими величины 0.23 эВ для образца с рН=0.8 и 0.25 эВ для образца с рН=1.8. С другой стороны, найденное значение $E=0.32$ эВ совпадает со значением энергии активации ионного движения вдоль оси z для образца с рН=2.7 [8] (близки также и проводимости σ_x^i для образцов с рН=0.8 и 1.8 и σ_z^i для образца с рН=2.7).

Найденные значения энергий активации ионного движения в плоскости z позволяют построить теоретические температурные и частотные зависимости α_x^i и $\alpha_x^{i_2}$ для кристаллов с рН=0.8 и 1.8 по формуле (3). В пределах погрешности они совпадают с расчетными кривыми $\Delta \alpha_d$ для α_x^i и с экспериментальными закономерностями для $\alpha_x^{i_2}$ (рис. 1-3).

Это, с одной стороны, указывает на справедливость модели одного времени релаксации для кристаллов α -LiIO₃ по крайней мере в использованном частотном и температурном диапазонах, а с другой стороны, дополнительно подтверждает правильность процедуры вычитания $\Delta \alpha_d$ из $\alpha_x^{i_2}$. Однако тот факт, что найденное значение ν_0 значительно больше, чем $\nu_0 \simeq 5 \cdot 10^8$ Гц, которое можно определить по измерениям диэлектрических и акустических потерь за счет σ_z в килогерцевом диапазоне частот [6], возможно, означает наличие второго релаксационного процесса с отличающимися параметрами.

Найденные параметры ионного движения дают также возможность рассчитать теоретические зависимости $\alpha_x^i(T)$. Из рис. 1 видно, что теоретическая кривая хорошо согласуется с экспериментом.

Проведенные исследования показывают, что высокочастотная ионная проводимость кристаллов α -LiIO₃ в направлении, перпендикулярном

оси z , очень сильно зависит от присутствия в кристаллах примесей водорода. Полученных данных недостаточно для решения вопроса о том, являются ли ионы водорода подвижными носителями заряда или их введение приводит к «разрыхлению» решетки и увеличению числа литиевых вакансий, что облегчает ионный транспорт как в плоскости z , так и вдоль оси z .

В заключение подчеркнем, что исследованные кристаллы α - LiIO_3 являются первыми объектами, в которых наблюдался раздельный вклад двух механизмов акустоионного взаимодействия, обусловленных пьезоэффектом и деформационным потенциалом.

Авторы благодарят Алчангян С. В. и Кидярова Б. И. за предоставление кристаллов иодата лития.

Список литературы

- [1] Haussiihl S. // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 29. N 1. P. K159—K162.
- [2] Абрамович А. А., Шутилов В. А., Левицкая Т. Д., Кидяров Б. И., Митницкий П. Л. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 9. С. 2585—2590.
- [3] Абрамович А. А., Гитис М. Б., Шутилов В. А. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 1. С. 299—302.
- [4] Богданов С. В., Балакирев М. К., Иванов Е. В., Кеслер В. Г. // Материалы XII Всес. конф. по акустоэлектронике и физической акустике. Саратов, 1983. Ч. 1. С. 15—17.
- [5] Шутилов В. А., Абрамович А. А., Салахитдинов Ф. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 5. С. 1202—1206.
- [6] Алиев А. Э., Акромов А. Ш., Валетов Р. Р. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 178—181.
- [7] Щепетильников Б. В., Смагин А. Г., Ермаков Г. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 6. С. 1870—1872.
- [8] Воробьев В. В., Кулешов А. А., Чарная Е. В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 33—38.
- [9] Hutson A. R., White D. L. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 1. P. 40—47.
- [10] Авдиенко К. И., Богданов С. В., Архинов С. М. и др. Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение. Новосибирск, 1980. 143 с.
- [11] Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М., 1977.
- [12] Авдиенко К. И., Богданов С. В., Кидяров Б. И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 909—913.
- [13] Бурак Я. В., Гирных И. С. // Физическая электроника (Львов). 1986. № 3. С. 109—112.
- [14] Page J. H., Prieur J.-J. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. N 25. P. 1684—1688.
- [15] Almond D. P., West A. R. // Sol. State Ionics. 1988. V. 26. P. 265—278.
- [16] Илисавский Ю. В., Кулакова Л. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 2981—2991.
- [17] Woodruff T. O., Erenreich H. E. // Phys. Rev. 1961. V. 123. N 33. P. 1553—1559.
- [18] Алиев А. Э., Ферштат Л. Н., Хабибулаев П. К. // ТВТ. 1984. Т. 22. № 3. С. 473—478.
- [19] Постников В. С., Борисов В. С., Капустин Ю. А., Кириллов В. М. // ФТП. 1990. Т. 24. № 5. С. 855—859.
- [20] Cerdiera F., Melo F. E. A., Lemos V. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 12. P. 7716—7729.

Ленинградский
государственный университет

Поступило в Редакцию
23 ноября 1990 г.
В окончательной редакции
14 декабря 1990 г.