

УДК 534.17

## АКУСТОИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КРИСТАЛЛАХ ИОДАТА ЛИТИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

*В. В. Воробьев, А. А. Кулешов, Е. В. Чарная, А. А. Абрамович,  
С. В. Алчангян, Б. И. Кидяров, М. Н. Кульбицкая*

Исследована зависимость суперионных свойств кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> от условий выращивания. Измерения проводились акустическими методами в диапазоне частот 100—900, 4.7, 7.2 МГц и температур 20—150 °С. Параллельно измерялись температурные зависимости электропроводности на частотах 1—10 МГц. Обнаружены значительные изменения энергии активации ионного движения и плотности подвижных ионов в кристаллах, выращенных из раствора с разной степенью кислотности. Показано, что особенности ионной проводимости в кристаллах иодата лития обусловлены включениями примесей водорода в различных состояниях.

Кристаллы  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> — гексагональной модификации иодата лития (ИЛ) — используются в различных областях прикладной физики и выращиваются в промышленных масштабах [1]. В последнее время было выяснено, что  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> является анизотропным супериоником с преимущественной проводимостью вдоль гексагональной оси  $z$ , по-видимому, обусловленной ионами лития [2, 3]. Поскольку ИЛ относится к пьезоэлектрикам, то наличие высокой ионной проводимости приводит к существенным аномалиям акустических свойств ИЛ за счет сильного акустоионного взаимодействия, как и в других немногих пьезоэлектриках — супериониках [4, 5]. Это позволяет применять акустические методы для изучения ионного движения в ИЛ.

Акустические свойства ИЛ рассматривались в [2, 6, 7], где показано, что в целом их можно описать модифицированной на случай ионной проводимости теорией Хатсона—Уайта [8]. Однако в этих работах оставался в стороне вопрос о зависимости акустических свойств и высокочастотной электропроводности от условий выращивания кристаллов, важный для уточнения природы ионной проводимости в ИЛ. Между тем хорошо известно, что условия выращивания ИЛ, особенно кислотность маточного раствора, существенно сказываются на большинстве физических характеристик кристаллов ИЛ [1]. Исследование влияния условий роста ИЛ на акустические аномалии представляется необходимым также в прикладном плане, в том числе в связи с использованием ИЛ для широкополосных пьезопреобразователей и светозвукопроводов в акустооптических модуляторах.

Нами исследовались частотные и температурные зависимости скорости и коэффициента поглощения продольных акустических волн, распространяющихся вдоль кристаллографических осей  $z$  и  $x$  кристаллов ИЛ, выращенных из сырья ОСЧ с дополнительной очисткой методом испарения из раствора с контролируемым отводом конденсата при постоянной температуре 42 °С и показателем pH раствора 0.8, 1.8, 2.5, 2.7, 5.0, 7.4 и 11.0. Выбор акустических мод обусловлен тем, что в кристаллах  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, имеющих симметрию 6, могут распространяться две пьезоактивные акустические волны: продольная вдоль оси  $z$  и сдвиговая в плоско-

сти  $z$  с поляризацией вдоль оси  $z$ , причем из-за анизотропии ионной проводимости акустоинное взаимодействие эффективнее для продольной волны. Изучение распространения продольной волны вдоль оси  $x$  служит для сравнения свойств пьезоактивных и непьезоактивных волн. Измерения производились методом брэгговской дифракции излучения гелий-неонового лазера на ультразвуке в диапазоне частот 100—900 МГц и фазово-импульсным методом Мак-Скимина на частотах 4.7 и 7.5 МГц. Температура изменялась от 20 до 150 °С при точности термостатирования 0.2 К. Образцы имели вид параллелепипедов с гранями, перпендикулярными осям  $z$  и  $x$ .

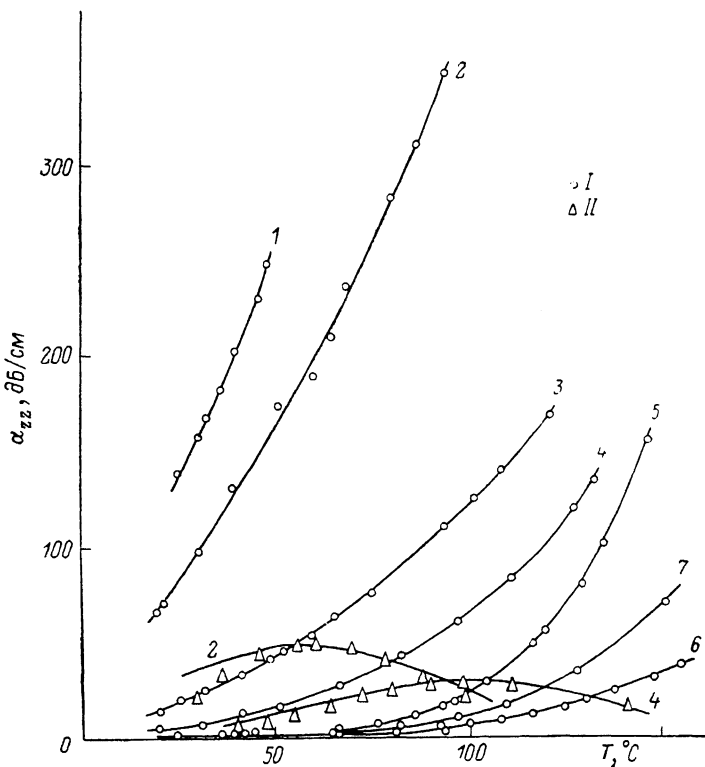


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения ультразвука  $\alpha_{zz}$  от температуры для образцов ИЛ, выращенных из раствора с рН=0.8 (1), 1.8 (2), 2.5 (3), 2.7 (4), 5.0 (5), 7.4 (6), 11.0 (7).

I — 470 МГц, II — 4.7 МГц. Сплошные кривые рассчитаны по формуле (1).

Ультразвук возбуждался с помощью пластин из ниобата лития или за счет собственного пьезоэффекта. Кроме того, измерялись температурные зависимости электропроводности вдоль оси  $z$  в тех же кристаллах ИЛ на пластинах толщиной  $\approx 2$  мм в диапазоне частот 1—10 МГц. Для ряда кристаллов была также определена акустооптическая постоянная  $M_2$  по методу [9]. Для лучшего сопоставления результатов экспериментов приготавливалось несколько образцов с одинаковым рН.

Проведенные измерения показали, что температурные и частотные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha_{zz}$  продольной волны, распространяющейся вдоль  $z$ , имеют различный характер для образцов с разными рН. На рис. 1 представлены зависимости  $\alpha_{zz}(T)$  на частоте  $\nu = 470$  МГц для всех исследованных образцов. Видно, что при комнатной температуре значения  $\alpha_{zz}$  для крайних величин рН различаются более чем на два порядка. С ростом  $T$  это различие увеличивается. Для образцов с рН  $\geq 7.4$   $\alpha_{zz}$  практически не изменяется с температурой вплоть до  $T \approx 70$  °С и имеет квадратичную частотную зависимость (рис. 2). При этом  $\alpha_{zz}$  по порядку величины совпадает с коэффициентом поглощения  $\alpha_{xx}$ .

непьезоактивной волны, который в пределах погрешности одинаков для всех исследованных образцов. Начиная с  $T \approx 70^\circ\text{C}$   $\alpha_{zz}$  экспоненциально возрастает с температурой, что сопровождается ослаблением частотной зависимости. На рис. 2 в качестве примера приведены кривые  $\alpha_{zz}(\nu)$  для образца ИЛ с  $\text{pH}=11.0$  при  $T=20$  и  $110^\circ\text{C}$ . В кристалле ИЛ с  $\text{pH}=5.0$  аналогичное поведение начинается с температуры  $T \approx 50^\circ\text{C}$ . Для остальных образцов ИЛ экспоненциальный рост  $\alpha_{zz}$  наблюдается во всем исследованном диапазоне температур, тогда как частотная зависимость практически отсутствует (рис. 1, 2).

Такое поведение  $\alpha_{zz}$  свидетельствует о том, что соотношение между вкладом двух механизмов поглощения ультразвука — ахизеровского и акустоионного, — определяющих коэффициент затухания пьезоактивной волны, значительно меняется для образцов ИЛ с разным  $\text{pH}$ . Ахизеровское поглощение, характеризуемое квадратичной частотной и слабой температурной зависимостями, доминирует при комнатной температуре в ИЛ с  $\text{pH} \geq 5.0$ . При более высоких температурах и в ИЛ с меньшим  $\text{pH}$  поглощение обусловлено в основном акустоионным взаимодействием, для которого справедливо выражение [8]

$$\alpha_{zz} = \frac{K^2}{2v_{zz}} \frac{\omega_c}{1 + (\omega_c/2\pi\nu)^2}, \quad (1)$$

где  $K$  — коэффициент электромеханической связи;  $v_{zz}$  — скорость ультра-

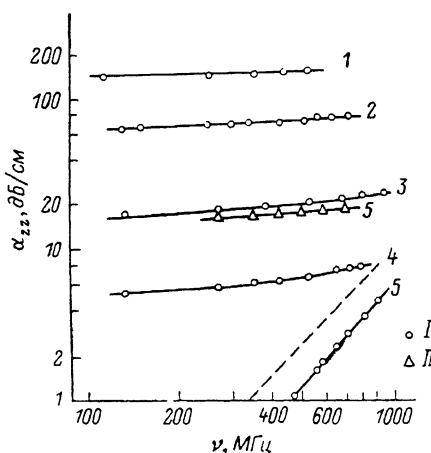


Рис. 2. Зависимость  $\alpha_{zz}$  от частоты ультразвука  $\nu$  для образцов ИЛ, выращенных из растворов с  $\text{pH}=0.8$  (1),  $1.8$  (2),  $2.5$  (3),  $2.7$  (4),  $11.0$  (5).

I —  $20^\circ\text{C}$ , II —  $110^\circ\text{C}$ . Штриховая линия — частотная зависимость  $\alpha_{zz}$  во всех исследованных образцах.

звуковой волны;  $\omega_c$  — частота релаксации проводимости;  $\omega_c = \sigma_{zz}/\epsilon_{zz}\epsilon_0$ ;  $\sigma_{zz}$  — ионная проводимость на частоте  $\nu$ ;  $\epsilon_{zz}$  — диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная. Согласно проведенным нами измерениям  $\sigma_{zz}$  и литературным данным, при  $\nu \geq 100$  МГц выполняется соотношение  $2\pi\nu \gg \omega_c$  и выражение (1) переходит в  $\alpha_{zz} = (K^2/2v_{zz})\omega_c$ . Таким образом,  $\alpha_{zz}$  не зависит явно от частоты  $\nu$  и  $\alpha_{zz} \sim \sigma_{zz}$ . Из рис. 2 видно, что  $\alpha_{zz}$  в образцах ИЛ с малыми  $\text{pH}$  практически не изменяется с частотой, откуда следует частотная независимость электропроводности  $\sigma_{zz}$  в диапазоне частот  $100$ — $900$  МГц. Поскольку ионная проводимость имеет термоактивационную природу, т. е.

$$\sigma_{zz} = CT^{-1} \exp(-E_a/k_B T) \quad (2)$$

( $E_a$  — энергия активации ионного движения,  $C$  — постоянная вещества), то измерения температурных зависимостей  $\alpha_{zz}$  позволяют найти  $E_a$  (см. таблицу). Оказалось, что в исследованном нами интервале температур величины  $E_a$  для каждого образца остаются постоянными (в отличие от [3]), но сильно зависят от условий выращивания ИЛ, различаясь более чем в два раза для кристаллов с  $\text{pH}=0.8$  и  $11.0$ .

Независимые измерения температурных зависимостей  $\sigma_{zz}$  привели к аналогичным результатам (рис. 3), при этом в пределах погрешности значения  $E_a^c$ , рассчитанные по электропроводности, совпадают с  $E_a$  (см. таблицу). (Для образцов ИЛ с  $\text{pH} \geq 5.0$  измерения  $\sigma_{zz}$  производились при  $T \geq 70^\circ\text{C}$ ). Измеренные величины  $\sigma_{zz}$  не зависели от частоты в диапазоне  $1$ — $10$  МГц для всех образцов. Этот результат наряду с совпадением  $E_a^c$  и  $E_a$  а также имеющимися литературными данными позволяет пред-

рН	$\alpha_{zz}$ , дБ/см 470 МГц, 23 °С	$10^{-3} \frac{\sigma_{zz}}{(\Omega \cdot \text{м})^{-1}}$		$E_a$ , эВ	$E_a^0$ , эВ	К	$V_{zz}$ , $10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	$M_2$ , отн. ед.
		23 °С	110 °С					
0.8	140	2.4	18.4	0.23	0.25	0.55	$3.98 \pm 0.01$	10
1.8	70	1.2	9.2	0.25	0.27	0.55	$4.01 \pm 0.01$	
2.5	20	0.54	3.7	0.27	0.27	0.45	$4.002 \pm 0.005$	5.0
2.7	6.5	0.17	2.6	0.32	0.33	0.42	$4.015 \pm 0.005$	
5.0	~1		0.87	0.55	0.59	0.44	$4.000 \pm 0.005$	
7.4	~1		0.22	0.42	0.45	0.50	$4.02 \pm 0.02$	4.0
11.0	~1		0.28	0.53	0.58	0.52	$4.00 \pm 0.02$	

Примечание. Погрешность определения коэффициента поглощения ультразвука составляла 5%, электропроводности 10%, коэффициента электромеханической связи 10%, энергии активации 5%.  $M_2$  — отношение акустооптической постоянной для продольной волны, распространяющейся вдоль оси  $z$  ИЛ к акустооптической постоянной для продольной волны в плавленном кварце, измеренное на длине волны 0.63 мкм с погрешностью 10%. Скорость продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси  $x$ , для всех исследованных образцов составляла  $(4.30 \pm 0.02) \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

положить, что  $\sigma_{zz}$  для  $\nu > 1$  МГц не меняется с частотой, и использовать измерения  $\sigma_{zz}$  вместе с измерениями скорости продольной пьезоактивной волны  $v_{zz}$  для расчета коэффициента электромеханической связи (см. таблицу). Из этой таблицы следует, что  $K$  слабо зависит от рН и совпадает

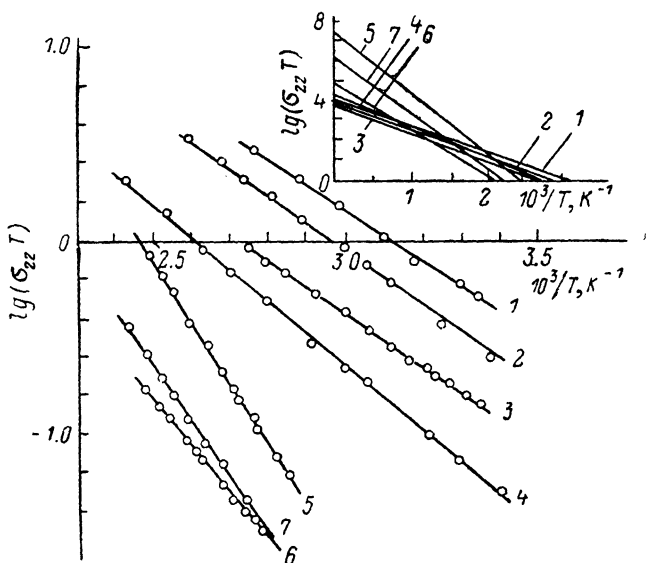


Рис. 3. Зависимость логарифма произведения  $\sigma_{zz} T$  от температуры для образцов ИЛ, выращенных из раствора с рН=0.8 (1), 1.8 (2), 2.5 (3), 2.7 (4), 5.0 (5), 7.4 (6), 11.0 (7).

На вставке — аппроксимация прямых  $\lg(\sigma_{zz} T)$  в области высоких температур.

с литературными данными [1]. Более существенно меняется для ИЛ с разными рН значение акустооптической постоянной  $M_2$  (см. таблицу).

Нами также исследовались зависимости  $\alpha_{zz}(T)$  в ИЛ с рН=1.8 и 2.7 на частотах 4.7 и 7.2 МГц. Для этих частот  $2\pi\nu$  и  $\omega_c$  сравнимы по величине, поэтому на кривых  $\alpha_{zz}(T)$  наблюдаются максимумы, отвечающие условию  $2\pi\nu = \omega_c$ . На рис. 1 приведены экспериментальные результаты и удовлетворительно согласующиеся с ними теоретические закономерности, рассчитанные исходя из определенных нами значений  $\sigma_{zz}(T)$  и  $K^2$ , для  $\nu=4.7$  МГц.

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют сильное влияние условий выращивания кристаллов ИЛ на их суперионные свойства. Если кристаллы, выращенные из кислого раствора, являются явно

выраженными ионными проводниками уже при комнатной температуре, то в кристаллах, выращенных из нейтрального и щелочного раствора, ионная проводимость проявляется только при повышенных температурах. Известно, что выращенные из кислого раствора кристаллы ИЛ могут содержать значительное количество примесей водорода, наличие которых сказывается на спектрах поглощения в инфракрасной области [10-12]. Для выяснения связи между величиной ионной проводимости и включениями водорода нами были сняты спектры поглощения в ИЛ вдоль направления  $x$  в диапазоне 1600—4000  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре (рис. 4). Согласно [10], линии поглощения при 2900  $\text{см}^{-1}$  и в области 3400  $\text{см}^{-1}$  обусловлены присутствием водорода, причем в [10] линия 2900  $\text{см}^{-1}$  связывается с наличием примесей  $\text{H}_2\text{O}$ , а совокупность около линий 3400  $\text{см}^{-1}$  — с наличием примесей  $\text{HIO}_3$ , тогда как авторы [11, 12] приписывают линии 2900  $\text{см}^{-1}$  примеси  $\text{HIO}_3$ , а линия 3400  $\text{см}^{-1}$  в [12] объясняется включениями  $\text{H}_2\text{O}$  из маточного раствора.

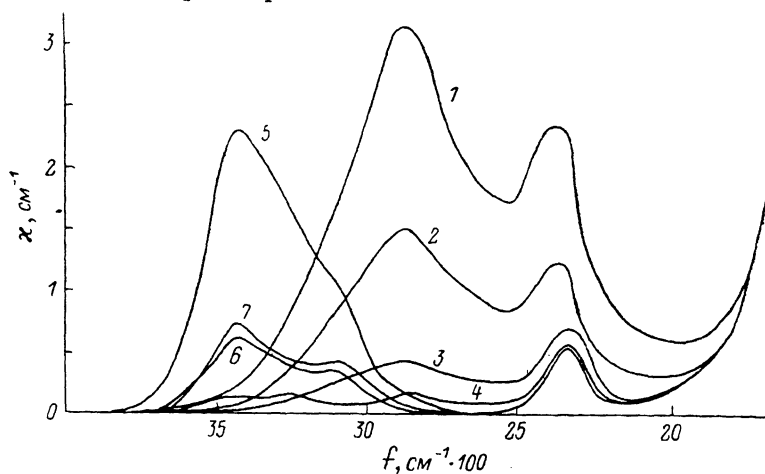


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от частоты ИК излучения  $f$  в образцах ИЛ  $x$ -среза, выращенных из раствора с рН=0.8 (1), 1.8 (2), 2.5 (3), 2.7 (4), 5.0 (5), 7.4 (6), 11.0 (7).  $T=296$  К.

Анализируя температурные зависимости  $\alpha_{zz}$  или  $\sigma_{zz}$ , можно выявить механизм влияния примесей водорода. Действительно, постоянная  $C$ , входящая в (2), равна [13]  $C=q^2 a^2 n \nu_z^0 / k_B$ , где  $q$  — заряд иона,  $a$  — длина прыжка вдоль оси  $z$ ,  $\nu_z^0$  — предэкспоненциальный фактор в выражении для частоты прыжков  $\nu_z = \nu_z^0 \exp(-E_a/k_B T)$ ,  $n$  — плотность подвижных ионов. При  $k_B T \gg E_a$   $\sigma_{zz} T \approx C$ . Экстраполируя зависимости  $\lg(\sigma_{zz} T)$  от обратной температуры на область больших  $T$  (рис. 3), нетрудно видеть, что значение  $C$  для ИЛ с рН=11.0 и 5.0 на два и три порядка больше, а для ИЛ с рН=7.4 на порядок больше, чем для образцов с меньшими рН маточного раствора. Поскольку  $qa$  остается постоянным, то все различие  $C$  связано с произведением  $n \nu_z^0$ . Маловероятно, чтобы величина  $\nu_z^0$ , отождествляемая обычно с частотой колебаний подвижных ионов в ячейке [13], изменялась на три порядка при изменении концентрации примесей водорода. Следовательно, можно полагать, что с увеличением рН в ИЛ существенно возрастает плотность подвижных ионов  $n$ . Считая  $\nu_z^0$  постоянной и равной  $7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $a=2.6 \text{ \AA}$  [14] и  $q$ , равным заряду электрона, из измерений  $\sigma_{zz}(T)$  получаем оценки для  $n$ :  $n \sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$  для ИЛ с рН  $\leq 2.7$  и соответственно на один, два и три порядка больше для ИЛ с рН = 7.4, 11.0 и 5.0. Значение  $n \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$  для ИЛ с рН=5.0 означает, что в расплавленном состоянии находится вся подрешетка лития. Однако, возможно, эта оценка завышена из-за неучета изменения  $\nu_z^0$ .

Из сравнения полученных оценок для  $n$ , величины электропроводности в исследованном температурном диапазоне и вида спектров ИК

поглощения вытекает четкая корреляция между интенсивностями линий ИК поглощения и суперионными свойствами ИЛ. Введение в кристалл ИЛ примесей водорода в состоянии, обуславливающем ИК поглощение в области частот  $3400 \text{ см}^{-1}$ , приводит к значительному увеличению общего числа транспортных ионов, а введение примесей водорода в состоянии, обуславливающем линию на частоте  $2900 \text{ см}^{-1}$ , ведет к уменьшению энергии активации ионного движения и, следовательно, к увеличению подвижности ионов лития. При этом увеличение подвижности играет основную роль в возникновении суперионной проводимости, вызывая, несмотря на существенное сокращение числа подвижных ионов, увеличение высокочастотной электропроводности в образцах ИЛ, выращенных из раствора с малыми рН.

В заключение авторы благодарят В. Х. Халилова за проведение оптических измерений и Б. В. Щепетильникова за обсуждение экспериментальных результатов.

#### Список литературы

- [1] Авдиенко К. И., Богданов С. В., Архипов С. М. и др. Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение. Новосибирск: Наука, 1980. 144 с.
- [2] Абрамович А. А., Шутилов В. А. и др. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 9. С. 2585—2590.
- [3] Щепетильников Б. В., Баранов А. И., Ермаков Г. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 720—727.
- [4] Page J. H., Prieur J. I. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. N 25. P. 1684—1688.
- [5] Скрицкий В. Л., Самуленко В. И. // Лит. физ. сб. 1984. Т. 24. № 2. С. 55—58.
- [6] Шутилов В. А., Абрамович А. А., Салахитдинов Ф. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 5. С. 1302—1306.
- [7] Щепетильников Б. В., Смагин А. Г., Ермаков Г. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 6. С. 1870—1872.
- [8] Hutson A. R., White D. L. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 1. P. 40—47.
- [9] Гусев О. Б., Клузгин В. В. Акустооптические измерения. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 152 с.
- [10] Goldberg L. S. // Appl. Optics. 1975. V. 14. N 3. P. 653—656.
- [11] Климова А. Ю., Константинова А. Ф., Перекалина З. Б. и др. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 6. С. 1191—1193.
- [12] Вредихин В. И., Дмитриенко Л. А., Киселева Н. В. и др. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 5. С. 982—931.
- [13] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
- [14] Cerdeira F., Melo F. E. A., Lemos V. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 12. P. 7716—7729.

Ленинградский государственный университет  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
14 марта 1989 г.