

Флуктуации пьезоакустического импеданса в молибдате гадолия вблизи температуры Кюри

© Б.К. Пономарёв, Б.С. Редькин

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: ponom@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 24 октября 2006 г.)

Измерены температурные зависимости интенсивности основного акустического резонансного пика на двух образцах сегнетоэлектрического молибдата гадолия $Gd_2(MoO_4)_3$ в интервале от 22 до 165°C, содержащем температуру Кюри. Вблизи температуры Кюри зафиксированы низкочастотные флуктуации амплитуд резонансного тока образцов. Вызванные ими колебания напряжения на входе регистрирующего устройства достигают 100 mV, а характерные времена флуктуаций — десятков секунд.

PACS: 77.84.Bw, 62.90.+k

1. Введение

Орторомбические β' -фазы редкоземельных молибдатов $R_2(MoO_4)_3$ ($R = Pr-Ho$) (далее RMO) при комнатной температуре являются сегнетоэлектриками и сегнетоэластиками. Температуры перехода $\beta-\beta'$, являющиеся одновременно сегнетоэлектрическими температурами Кюри, находятся в интервале от 235°C для Pr до 121°C для Ho [1]. В β' -фазе существуют сильные корреляции между различными физическими свойствами — электрическими, упругими и магнитными. Сжатие кристалла вдоль оси [010] или растяжение вдоль оси [100] вызывает переключение спонтанной электрической поляризации. Переключение спонтанной электрической поляризации при помощи внешнего электрического поля сопровождается взаимной перестановкой кристаллографических осей [100] и [010] и инверсией полярной оси [001] [2]. Существует сильное взаимодействие между магнитными моментами редкоземельных ионов и сегнетоэлектрической подсистемой RMO, которое приводит к зависимости электрической поляризации от магнитного поля, т. е. к магнитоэлектрическому эффекту, описанному нами в работе [3].

Один из представителей семейства RMO — молибдат тербия — обладает способностью к механическому саморазрушению в магнитном поле при гелиевых температурах [4]. До работы [4] этот эффект не наблюдался ни в одном материале. Нами этот эффект наблюдался в процессе измерений электрической поляризации молибдата тербия при 4.2 K в магнитном поле порядка 100 kOe, направленном вдоль оси [100]. Этот факт в настоящее время не имеет объяснения. Ясно только, что механические свойства редкоземельных молибдатов необычны.

В связи с этим представляется целесообразным исследовать акустические резонансные свойства семейства RMO. Особенно интересны эти исследования в окрестности температуры Кюри, так как при этой температуре одновременно изменяется кристаллическая структура RMO и происходит переход из сегнетоэлектрического в

параэлектрическое состояние. Эти изменения не могут не сказаться на поведении интенсивностей резонансных пиков вблизи температуры Кюри.

В связи с этим предпринята данная работа. Молибдат гадолия (GMO) выбран потому, что среди представителей семейства редкоземельных молибдатов он обладает наиболее простыми свойствами и исследован лучше остальных RMO.

2. Образцы и эксперимент

Монокристалл GMO был выращен методом Чохральского [5]. Исследовались два образца в форме квадратных пластин размерами $7 \times 7 \times 1$ mm (образец № 1) и $13 \times 13 \times 1$ mm (образец № 2). Большие грани были параллельны плоскости (001), а их диагонали — орторомбическим осям [100] и [010]. Перед измерениями образцы были монодоменизированы сжатием вдоль оси [010], после чего на грани (001) наносилось контактное покрытие из серебряной пасты.

Исследовался пьезоакустический резонанс. Использовалась схема, рекомендованная в перечне стандартов по измерениям пьезоэлектрических кристаллов [6]. Акустические колебания в образцах создавались по методике самовозбуждения. В качестве детектора колебаний образца использовался осциллограф. Измерялись частотные зависимости амплитуды входного напряжения осциллографа V_1 при фиксированной амплитуде выходного напряжения генератора V_0 в диапазоне частот от 20 до 300 kHz. При воздействии переменного электрического напряжения в пьезоэлектрическом образце вследствие обратного пьезоэффекта возникают переменные деформации. Под действием деформаций вследствие прямого пьезоэффекта в образце возникает переменная электрическая поляризация, что эквивалентно возникновению дополнительного переменного электрического тока. Зависимость этого тока от величины и частоты напряжения генератора описывается в терминах эквивалентного электрического колебательного

контур, состоящего из включенных последовательно сопротивления R , индуктивности L и емкости C [7,8]. Емкость эквивалентного контура C зависит от упругих и пьезоэлектрических свойств кристалла, диэлектрической проницаемости, размеров образца и типа колебаний. Индуктивность L зависит от плотности кристалла, его пьезоэлектрических констант и размеров образца. Сопротивление R обусловлено диссипацией энергии колебаний за счет внутреннего трения и зависит от коэффициентов вязкости, пьезоэлектрических констант и размеров образца. Эквивалентный контур, статическое сопротивление образца R_1 (сопротивление в отсутствие колебаний) и статическая емкость образца C_1 (емкость в отсутствие колебаний) включены параллельно друг другу. Когда частота генератора равна резонансной частоте эквивалентного контура, импеданс контура уменьшается и становится равен его активному сопротивлению. Уменьшение импеданса образца сопровождается увеличением тока через образец и соответствующим увеличением напряжения V_1 на входе осциллографа. Таким образом, возникает резонансный максимум на частотной зависимости $V_1(f)$ при $f = f_R = 1/(2\pi\sqrt{LC})$. Значение этого максимума равно

$$V_1[f_R(T)] = V_R(T) = \frac{V_0 [1 + \xi(T)C_1^2]}{\sqrt{\xi(T)C_2^2 + [1 + \xi(T)C_1(C_1 + C_2)]^2}}. \quad (1)$$

Здесь T — температура, C_1 — статическая емкость образца, C_2 — входная емкость осциллографа,

$$\xi(T) = \frac{[R(T)]^2}{L(T)C(T)} = 4\pi^2 [f_R(T)]^2 [R(T)]^2. \quad (2)$$

Соотношение (1) получено при условии $R_1 \gg 1/(\omega C_1)$; $R_2 \gg 1/(\omega C_2)$, R_2 — активное входное сопротивление осциллографа. Предполагается также, что активное сопротивление эквивалентного контура R и емкости C_1 и C_2 не слишком сильно смещают условие резонанса $\omega^2 LC = 1$.

Наблюдавшийся резонанс идентифицирован как резонанс мембраны. Экспериментальные резонансные частоты основного пика при комнатной температуре составляли $f_R = 224.7$ kHz для образца № 1 и $f_R = 118.35$ kHz для образца № 2. Резонанс продольных колебаний с волновыми векторами в плоскости (001) исключен, так как грани (001) были металлизированы и, следовательно, представляли собой эквипотенциальные поверхности. Колебания сжатия по толщине образцов исключены потому, что их резонансные частоты на порядок выше экспериментальных.

Нами рассмотрена задача о колебаниях монокристаллической пьезоэлектрической квадратной мембраны с точечной группой симметрии $mm2$. Орторомбическая ось [001] направлена нормально плоскости мембраны, а оси [100] и [010] направлены вдоль диагоналей квадрата. Значения частоты основного резонансного пика,

рассчитанные в этой модели, качественно согласуются с экспериментом. Для такой мембраны параметры эквивалентного контура связаны с материальными константами следующими соотношениями:

$$R = \frac{h^3}{Je_{33}^2} (\eta_{55}k_x^2 + \eta_{44}k_y^2), \quad (3)$$

$$L = \frac{\rho h^3}{Je_{33}^2}, \quad (4)$$

$$C = \frac{Je_{33}^2}{h^3} \left[\left(c_{55} + \frac{4\pi e_{33}e_{15}}{\epsilon_{33}} \right) k_x^2 + \left(c_{44} + \frac{4\pi e_{33}e_{24}}{\epsilon_{33}} \right) k_y^2 \right]^{-1}. \quad (5)$$

Здесь $J = 16l^2/(3\pi^2)$, l — сторона квадрата, h — толщина, η_{ij} — компоненты тензора динамической вязкости, $k_{x,y}$ — компоненты волнового вектора акустических колебаний, e_{kl} — пьезоэлектрические константы, ρ — плотность, c_{mn} — упругие модули, ϵ_{33} — диэлектрическая проницаемость. Оси x, y направлены вдоль диагоналей квадрата. Из (3) и (5) видно, что параметры R и C эквивалентного контура имеют различные значения для различных резонансных частот. При помощи соотношений (3)–(5) по результатам измерений параметров R, L и C можно получить информацию о перечисленных выше материальных константах.

В процессе измерений образец находится в медном контейнере с двойными стенками. Контейнер выполнял функции электростатического экрана и термостата. Внутри контейнера находится нагреватель. Конструкция позволяла выполнять измерения в интервале температур от комнатной до 220°C. Температура измерялась при помощи термопары хромель–алюмель с систематической погрешностью измерения абсолютных значений температуры $\approx \pm 1^\circ\text{C}$. Случайный разброс значений температуры составлял не более $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

3. Результаты

На рис. 1 приведены изображения основного резонансного пика образца № 1 при выходном напряжении генератора $V_0 = 1$ V для различных температур от 22 до 155°C. При $T = 22^\circ\text{C}$ частота основного резонансного пика $f_R(22^\circ\text{C}) = 224.7$ kHz. При повышении температуры значение f_R убывает, а интенсивность резонансного пика V_R возрастает. При $T = 155^\circ\text{C}$ резонансная частота $f_R(155^\circ\text{C}) = 150.0$ kHz, а интенсивность пика равна 320 mV. При $T = 156^\circ\text{C}$ резонансный пик скачком исчезает. На образце № 2 получены аналогичные результаты. Частота основного резонансного пика для образца № 2 $f_R(23.5^\circ\text{C}) = 118.5$ kHz.

Исчезновение резонансных пиков на обоих образцах при $T = 156^\circ\text{C}$ связано с переходом ГМО при нагревании из орторомбической сегнетоэлектрической

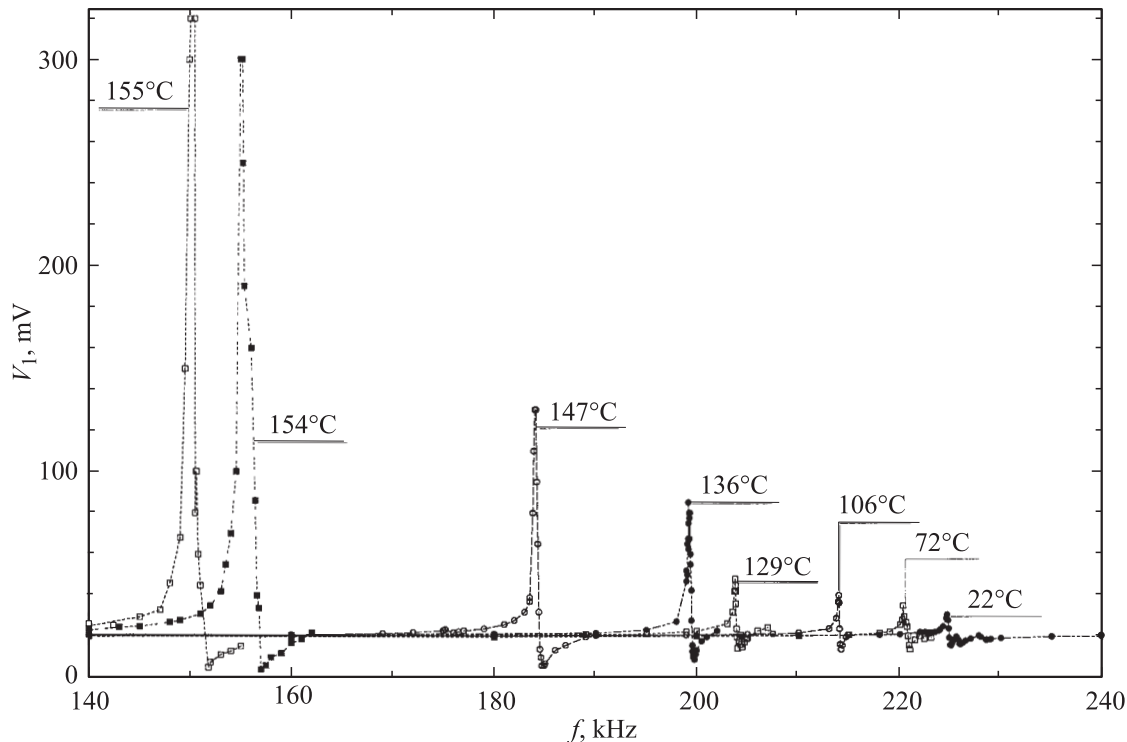


Рис. 1. Основной резонансный пик образца № 1 при различных температурах.

β' -фазы в тетрагональную параэлектрическую β -фазу. По данным разных авторов, температура Кюри для GMO равна $T_C = 163$ [9], 159 [10–13] и 157°C [14]. Значение $T_C = 156^\circ\text{C}$ удовлетворительно согласуется с литературными данными.

В интервале $136 < T < 156^\circ\text{C}$ при постоянных значениях температуры и частоты наблюдались гигантские низкочастотные флуктуации интенсивности резонансного пика V_R . Изменения V_R за счет флуктуаций при $T = 155^\circ\text{C}$ достигали 100 mV . Флуктуации наблюдались только в пределах ширины резонансного пика $\Delta f_R \approx 1\text{ kHz}$. Вдали от резонанса они были равны нулю с точностью до 0.008 от величины напряжения V на входе осциллографа (0.16 mV).

На рис. 2 изображены температурные зависимости максимального и минимального значений V_R образца № 1, определенные из наблюдений в течение 2 min при фиксированных значениях температуры и частоты. Кривые проведены для наглядности. Аналогичные результаты получены на образце № 2.

Различие между максимальным и минимальным значениями составляет $\approx 20\%$ при 136°C и возрастает до $\approx 30\%$ при $T = 156^\circ\text{C}$. Видно, что выше $\approx 130^\circ\text{C}$ значение V_R начинает быстро возрастать с температурой, при 156°C достигает острого максимума и затем уменьшается скачком до нерезонансного уровня ($\approx 20\text{ mV}$). При нагревании от 22 до 156°C резонансная частота убывает от 224.7 до 135.4 kHz на образце № 1 и от 118.35 до 74.0 kHz на образце № 2.

Выше температуры Кюри при $T = 165^\circ\text{C}$ на обоих образцах наблюдаются резонансные пики с частотами, близкими к резонансным частотам при 22°C . Интенсивности пиков в параэлектрической фазе на два порядка меньше, чем в сегнетоэлектрической фазе вблизи T_C .

На рис. 3 изображены зависимости интенсивностей резонансного пика от времени $V_R(t)$ для образца № 1 при $T = 154.25^\circ\text{C}$ на частоте 154.9 kHz и для образца № 2 при $T = 151^\circ\text{C}$ на частоте 93.5 kHz . Горизонтальными прямыми показаны средние значения величины V_R .

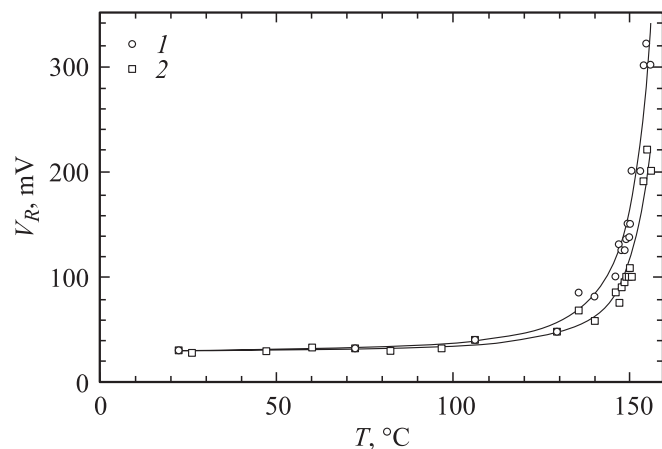


Рис. 2. Температурные зависимости максимальной (1) и минимальной (2) интенсивностей резонансного пика V_R . Линии проведены для наглядности.

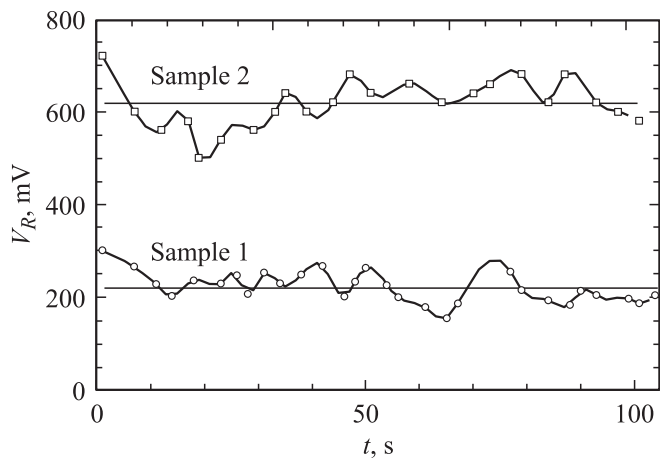


Рис. 3. Флуктуации V_R в образце № 1 при $T = 154.25^\circ\text{C}$ (резонансная частота $f_R = 154.9\text{ kHz}$) и в образце № 2 при $T = 151^\circ\text{C}$ ($f_R = 93.5\text{ kHz}$). Осциллирующие линии — эксперимент. Горизонтальные линии — средние арифметические значения интенсивностей резонансных пиков за время наблюдения.

за указанный отрезок времени. Видно, что со временем интенсивность пика попеременно возрастает и убывает случайным образом. В процессе измерений температура образца дрейфовала в сторону увеличения со скоростью не более $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$. При такой скорости и постоянном направлении дрейфа температуры исключены переменные изменения V_R за счет возможного ухода резонансной частоты с температурой. Отсюда следует, что наблюдаемые изменения интенсивности резонансного пика возникают за счет флуктуаций тока через образец, которые в свою очередь создают флуктуации напряжения V_R на входе осциллографа.

Среднеквадратичная флуктуация величины V_R на образце № 1 равна $\approx 33\text{ mV}$, что составляет $\approx 15\%$ от среднего значения V_R при данной температуре. На образце № 2 соответствующие значения равны $\approx 52\text{ mV}$ и $\approx 8\%$. Характерные времена флуктуаций достигали десятков секунд. Необходимо отметить, что в действительности частотный спектр исследуемых флуктуаций значительно шире, чем спектр кривых $V_R(t)$ (рис. 3). Кроме низкочастотных флуктуаций присутствуют флуктуации с характерными временами менее секунды. Столь быстрые изменения визуально можно заметить, но практически невозможно зарегистрировать.

4. Обсуждение

В работе [15] экспериментально исследовались критические флуктуации в кварце вблизи $T \approx 573^\circ\text{C}$, где происходит фазовый переход $\alpha-\beta$. Наблюдался пик интенсивности рассеяния света, связанный с флуктуациями диэлектрической проницаемости ϵ вблизи температуры перехода. Диапазон возможных флуктуаций ϵ был определен по величине скачка коэффициента преломления

света при температуре перехода. Относительная величина этого скачка составляла $\Delta n \approx 10^{-3}$.

В данной работе наблюдаемые относительные флуктуации напряжения на входе регистрирующего устройства на два порядка выше, и, что особенно важно, характерные времена флуктуаций настолько велики, что возможно их визуальное наблюдение.

Существование флуктуаций тока в образце означает, что флуктуирует импеданс эквивалентного колебательного контура образца. Значение амплитуды напряжения V_R при резонансе связано с параметрами эквивалентного контура соотношением (1). Из этого соотношения видно, что величину V_R , а следовательно, и наблюдаемые флуктуации величины V_R можно представить в виде функции одного аргумента $\xi = R^2/LC$. Из (2)–(5) видно, что ξ — это функция четырех материальных констант: модуля упругости, диэлектрической проницаемости, внутреннего трения и пьезоэлектрической константы. Величина ξ зависит также и от плотности вещества ρ , но ρ , очевидно, не испытывает столь больших флуктуаций. В противном случае наблюдались бы соответствующие флуктуации размеров кристалла, и образец разрушился бы.

Параметры, от которых зависит ξ , могут флуктуировать как в результате непосредственного воздействия тепловых колебаний решетки, так и в результате релаксации остаточных механических напряжений. Эти напряжения могут возникать при охлаждении кристалла после кристаллизации, когда температура понижается ниже точки Кюри. При этом кристалл разбивается на структурные сегнетоэлектрические домены. Доменные границы представляют собой упруго напряженные области [1]. При монодоменизации образца перед началом измерений доменные границы уничтожаются, но остаточные механические напряжения могут сохраниться. При измерениях в окрестности точки Кюри эти напряжения должны релаксировать. В процессе релаксации могут флуктуировать все четыре материальные константы, входящие в ξ . Для ответа на вопрос об относительных вкладах этих констант в наблюдаемые флуктуации напряжения на входе осциллографа необходимы дополнительные эксперименты.

5. Заключение

Относительные значения флуктуаций пьезоакустического импеданса, наблюдавшиеся нами в ГМО, на два порядка превосходят экспериментальные значения флуктуаций физических параметров твердого тела, известные в литературе. Измеряемые визуально флуктуации физического свойства кристалла такой величины с такими большими характерными временами до настоящего момента экспериментально не наблюдались. Известно, что возникновение флуктуаций в окрестности температуры фазового перехода связано с изменениями

в кристаллической решетке, предшествующими переходу. Изучение флуктуаций пьезоакустического импеданса представляет собой метод исследования предпереходных процессов при фазовых переходах в пьезоэлектрических кристаллах.

Авторы благодарят В.Ш. Шехтмана за полезные обсуждения и Т.Е. Антонову за помощь в выполнении эксперимента.

Список литературы

- [1] L.H. Brixner, J.R. Barkley. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland Publishing Company (1979). P. 610.
- [2] K. Aizu. J. Phys. Sol. Jap. **27**, 387 (1969).
- [3] B.K. Ponomarev, S.A. Ivanov, B.S. Red'kin, V.N. Kurlov. Physica B **177**, 327 (1992).
- [4] R.A. Fisher, E.W. Hornung, G.E. Brodale, W.F. Giauque. J. Chem. Phys. **63**, 1295 (1975).
- [5] B.S. Red'kin, V.N. Kurlov, I.S. Pet'kov, S.N. Rossolenko. J. Cryst. Growth **104**, 77 (1990).
- [6] IRE Standards on Piezoelectric Crystals. Proc IRE **49**, 1165 (1961).
- [7] Л. Бергман. Ультразвук. ИЛ, М. (1957). С. 79.
- [8] K.S. Van Dyke. Proc. IRE **16**, 742 (1928).
- [9] E.T. Keve, S.C. Abrahams, K. Nassau, A.M. Glass. Sol. State Commun. **8**, 1517 (1970).
- [10] L.A. Golden, A.M. Glassa, W.A. Bonner. Appl. Phys. Lett. **30**, 506 (1977).
- [11] H.J. Borhard, P.E. Bierstedt. J. Appl. Phys. **38**, 2057 (1967).
- [12] K.M. Cheung, Frank G. Ulman. Phys. Rev. B **10**, 4760 (1974).
- [13] A. Fouskova. J. Phys. Soc. Jap. **27**, 1699 (1969).
- [14] А.Т. Анистратов, К.С. Александров, В.Г. Мартынов и др. В сб.: Фазовые переходы в кристаллах / Под ред. К.С. Александрова. Красноярск (1975). С. 135.
- [15] И.А. Яковлев, Т.С. Величина. УФН **63**, 411 (1957).