

Затухание упругих колебаний в $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ на низких частотах

© С.А. Гриднев, А.В. Бирюков, О.Н. Иванов

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

E-mail: gridnev@nsl.vstu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 6 февраля 2001 г.)

Методом крутильного маятника изучены внутреннее трение и модуль сдвига кристалла ниобата бария-натрия на частоте ~ 25 Hz в интервале температур от 80 до 800 K. Вблизи 228 K обнаружен релаксационный пик внутреннего трения, имеющий доменную природу. Релаксационный процесс, ответственный за пик внутреннего трения, объясняется компенсацией электрического заряда (возникающего на 180° доменных границах вследствие пьезоэффекта) заряженными точечными дефектами, диффузионно перемещающимися к доменным границам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-02-16055).

Кристалл $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ со структурой тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы обладает широкой, занимающей интервал температур около 460 K, сегнетоэластической фазой с точечной группой симметрии $mm2$, которая является промежуточной между двумя сегнетоэлектрическими фазами, обладающими более высокой симметрией $4mm$ [1–3]. Фазовые переходы с изменением симметрии $4mm \leftrightarrow mm2$ при 115 и 553 K являются несобственными сегнетоэластическими фазовыми переходами (ФП). Сегнетоэластические свойства $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ описываются поведением спонтанной сдвиговой деформации x_6 [4].

В работах [5,6] по исследованию низкочастотного внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G в кристаллах $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ методом обратного крутильного маятника на температурной зависимости Q^{-1} были впервые обнаружены и изучены ярко выраженные пики Q^{-1} вблизи температур сегнетоэлектрических ФП, а также широкий пик Q^{-1} вблизи 228 K, расположенный между температурами этих ФП (рис. 1). Пики Q^{-1} при 115 и 553 K сопровождалась соответствующими изменениями G на кривых $G(T)$, характерные для несобственных ФП [7]. Совокупность полученных в [5,6] экспериментальных данных позволила объяснить пик Q^{-1} при ФП первого рода вблизи 115 K флуктуационным образованием зародышей новой фазы и движением межфазных границ через систему стопоров под действием колебательных механических напряжений [8], а пик Q^{-1} при 553 K — процессом формирования инициированной дислокациями мелкодоменной структуры, возникающей вблизи температуры ФП второго рода, и динамикой доменных границ в реальном сегнетоэластическом кристалле, содержащем дефекты кристаллической решетки [8]. Пик Q^{-1} при 228 K был мало изучен, поэтому целью данной работы являлось выяснение причин, ответственных за аномальные механические потери вблизи 228 K.

1. Методики измерений и образцы

Монокристалл $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, выращенный по методу Чохральского, был использован для приготовления образцов в виде прямоугольных брусков размером $2 \times 2 \times 18$ mm с длинной частью, ориентированной вдоль осей X или Z тетрагональной структуры (далее образцы X - или Z -ориентаций соответственно). Эксперименты были проведены на установке, в основу которой положен метод обратного крутильного маятника [9] при амплитуде деформации $2 \cdot 10^{-5}$. Диэлектрические измерения проводились на образцах Z -среза с помощью автоматического емкостного моста E7-12 на частоте 1 MHz и точного моста для измерения емкости VM-400G на частотах 120 и 800 Hz. Амплитуда измерительного поля составляла 25 V/cm. Перед измерениями на образцы термическим напылением в вакууме наносились серебряные электроды. Измерения проводились в процессе непрерывного нагрева образца (скорость нагрева 1 K/min), температура контролировалась посредством дифференциальной алюмель-хромелевой термопары с точностью не хуже 0.5 K.

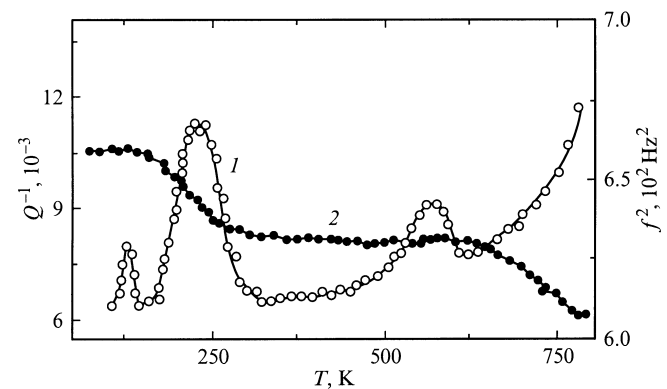


Рис. 1. Температурные зависимости Q^{-1} (1) и $G \sim f^2$ (2) для образца X -ориентации кристалла $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

2. Результаты измерений и обсуждение

Кроме характерного изменения упругого модуля (рис. 1), свойственного релаксационным механизмам потерь, в пользу того, что средний пик Q^{-1} вблизи 228 К имеет релаксационную природу, свидетельствует изображение на рис. 2 псевдодиаграмма Коул-Коула. Причем уплощенная форма диаграммы Коул-Коула указывает на широкий спектр распределения времен релаксации. Для решения вопроса о механизме релаксации, ответственном за пик Q^{-1} , в работе была произведена оценка энергии активации процесса релаксации H по форме пика Q^{-1} [10]. Полученное значение H составило ~ 0.5 eV. С помощью этого значения энергии активации из выражения $\tau = \tau_0 \exp(H/kT)$ была оценена величина $\tau_0 \sim 10^{-14}$ s.

Полагая, что механические и диэлектрические потери в рассматриваемой области температур имеют одну и ту же природу, мы провели диэлектрические измерения на частотах 120 Hz, 800 Hz и 1 MHz, которые обнару-

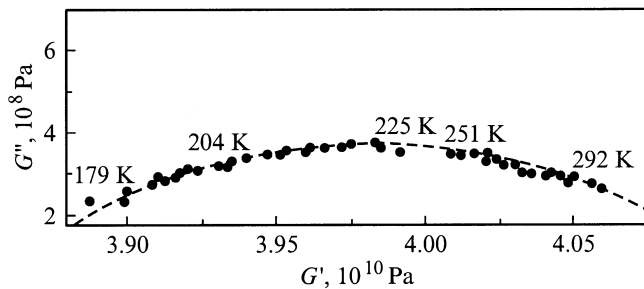


Рис. 2. Псевдодиаграмма Коул-Коула для образца X-ориентации кристалла $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

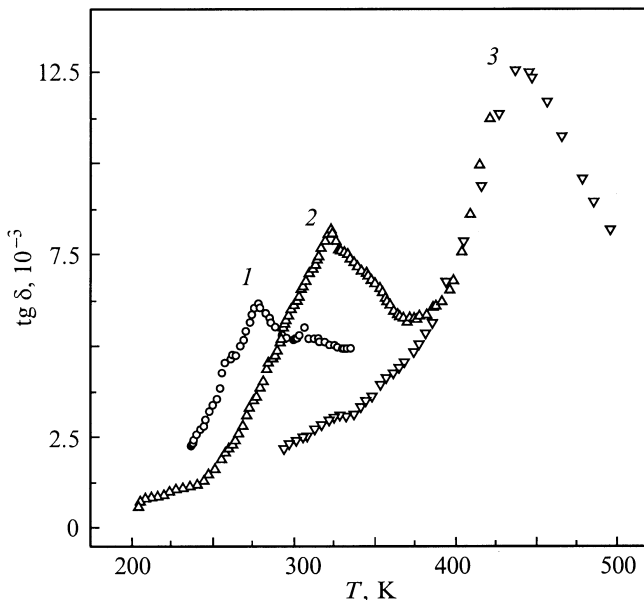


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ при частотах, равных 120 Hz (1), 800 Hz (2) и 1 MHz (3).

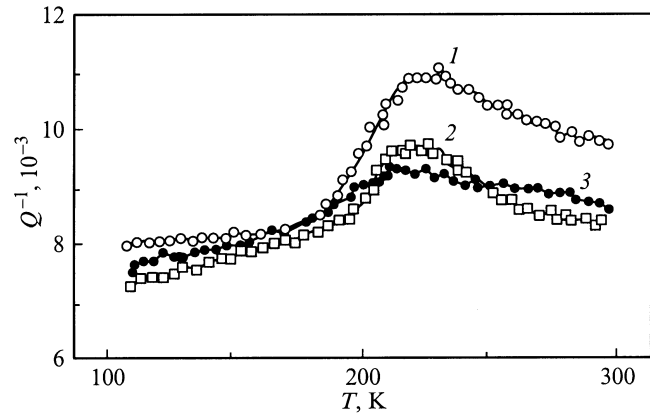


Рис. 4. Температурные зависимости Q^{-1} для образца X-ориентации кристалла $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ при различных σ_{\perp} : 0 (1), 10 (2) и 45 МПа (3).

жили пик тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (рис. 3), аналогичный пику Q^{-1} . Установлено, что температурное положение пика $\text{tg } \delta$ сильно зависит от частоты измерительного поля (с уменьшением частоты пик $\text{tg } \delta$ смещается в сторону низких температур).

В предположении одного времени релаксации из температурного смещения пика $\text{tg } \delta$ при изменении частоты оценена энергия активации процесса, которая составила величину 0.7 eV. Поскольку температурная зависимость времени релаксации достаточно хорошо описывается известным уравнением Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(H/kT)$ (о чем свидетельствует экспериментальная линейная зависимость $\ln \tau(1/T)$), из эксперимента можно найти величину $\tau_0 \sim 10^{-14}$ s.

Отметим, что значения H и τ_0 , оцененные по форме пика Q^{-1} , согласуются по порядку величины со значениями H и τ_0 , полученными при анализе частотного смещения пика $\text{tg } \delta(T)$.

Поскольку в эксперименте наблюдается заметная зависимость высоты и температурного положения пика Q^{-1} от величины приложенного к образцу статистического крутильного напряжения σ_{\perp} (рис. 4), которое может изменять количество и размер доменов, а также с учетом оцененной величины H , близкой к энергии взаимодействия доменных границ с точечными дефектами [11–14], можно полагать, что пик Q^{-1} связан с наличием доменной структуры и ее состоянием. По-видимому, обсуждаемый максимум внутреннего трения обусловлен взаимодействием точечных дефектов (преимущественно вакансий по кислороду, которые легко возникают в образце при термообработке [15]) с 180° доменными границами [16].

Для объяснения природы пика Q^{-1} вблизи 228 К можно использовать модель взаимодействия неподвижных доменных границ с заряженными точечными дефектами, предложенную в [17]. Хотя эта модель была разработана для 90° доменной структуры, позже в [18] показана ее применимость и в случае 180° границ доменов.

Согласно данному механизму, заряд на доменных границах возникает вследствие пьезоэффекта, причем величина и знак заряда меняются в течение периода колебаний. Поэтому релаксация в данном случае будет происходить и при неподвижных доменных границах. В первый момент после приложения механических напряжений в домене возникает электрическое поле, величина которого определяется пьезоэлектрическим зарядом на границах. Диффузионное перераспределение заряженных точечных дефектов с течением времени уменьшает это поле. Изменение электрического поля сопровождается добавочной неупругой деформацией кристалла, которая приводит к внутреннему трению.

Поскольку релаксация в образце характеризуется набором времен релаксации, оценки соответствующих параметров, релаксационного процесса в рамках данной модели будем вести для среднего времени релаксации τ_{av} , входящего в дебаевское уравнение для внутреннего трения [10].

Расчет в рамках данной модели приводит к следующему выражению для высоты пика Q_{max}^{-1} :

$$Q_{max}^{-1} = \frac{2(d_{33} - d_{31})^2 q^2 C_0 L^2}{\pi^4 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 k T S}, \quad (1)$$

где d_{31} и d_{33} — пьезоэлектрические модули, q — заряд точечного дефекта, C_0 — концентрация точечных дефектов, L — расстояние между доменными границами, S — нерелаксированный коэффициент податливости для сдвиговых деформаций, ε — диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m — электрическая постоянная, k — постоянная Больцмана.

Время релаксации определяется как

$$\tau = \frac{1}{D} \left(\frac{\pi^2}{L^2} + \frac{q^2 C_0}{\varepsilon \varepsilon_0 k T} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии.

Поскольку в кристаллах $Ba_2NaNb_5O_{15}$ не 90° , а 180° сегнетоэлектрическая доменная структура [16], в формуле (1) множитель $(d_{33} - d_{31})$ необходимо заменить на $2d_{15}$ [18].

Приведенные выше соотношения справедливы для случая малой концентрации дефектов, когда энергия взаимодействия точечного дефекта с доменной стенкой значительно меньше kT , т.е. когда выполняется условие

$$\frac{q\rho L}{kT\varepsilon\varepsilon_0} \ll 1, \quad (3)$$

где ρ — плотность связанного заряда, возникающего на доменной стенке.

Подставляя в (3) значения из эксперимента ($L \sim 10^{-6}$ м [16], $q = 3.2 \cdot 10^{-19}$ C, $T = 228$ К, $\varepsilon = 240$, $d_{15} = 4.2 \cdot 10^{-11}$ C/N [16], $\sigma = 2 \cdot 10^5$ N/m²) и учитывая, что $\rho = \sqrt{2}d_{15}\sigma$, получаем $0.4 < 1$. В случае большой концентрации дефектов C_0 должно было бы выполняться обратное соотношение в неравенстве (3). Сделанная

оценка ($0.4 < 1$) позволяет считать, что изученные образцы содержат малую концентрацию дефектов, но близкую к переходной области от малых к большим концентрациям. Этот вывод подтверждается также обнаруженным в эксперименте изменением высоты пика внутреннего трения в результате высокотемпературного отжига образцов так как, согласно (1), при малых концентрациях Q_{max}^{-1} пропорционально C_0 , в то время как при больших концентрациях внутреннее трение не зависит от C_0 .

Исследованные образцы $Ba_2NaNb_5O_{15}$ были окрашены в бледно-розовый цвет. Дефектами, вызывающими появление указанной широкой полосы поглощения, расположенной в видимой области спектра, являются вакансии кислорода [15]. Согласно работе [15], концентрация нестехиометрических вакансий кислорода составляет величину $C_0 \approx 10^{24}$ м⁻³. С помощью этого значения C_0 , а также данных эксперимента была проведена оценка высоты пика Q^{-1} по формуле (1). Подставляя в (1) значения $d_{15} = 4.2 \cdot 10^{-11}$ C/N [16], $q = 3.2 \cdot 10^{-19}$ C, $L \sim 10^{-6}$ м, $\varepsilon = 240$ и $S = 0.5 \cdot 10^{-10}$ м²/N, $T = 228$ К, получаем величину $Q_{max}^{-1} = 13 \cdot 10^{-3}$, которая достаточно хорошо согласуется с высотой пика $Q_{max}^{-1} = 11.8 \cdot 10^{-3}$, полученной в эксперименте.

Зависимость τ от T определяется входящими в (2) величинами T , ε и D . В условиях проведенного эксперимента температурная зависимость τ определяется в основном множителем $D = D_0 \exp(-H/kT)$, так как $H/kT \gg 1$, а диэлектрическая проницаемость ε кристаллов $Ba_2NaNb_5O_{15}$ в рассматриваемом интервале температур изменяется незначительно [19], т.е. можно считать, что $\tau = \tau_0 \exp(H/kT)$, где H — энергия активации диффузии. Отметим, что измерения $\tan \delta$ на разных частотах подтверждают такую зависимость $\tau(T)$. Исходя из этого, на основе данной модели можно объяснить изменение величины Q_{max}^{-1} положения пика Q^{-1} на

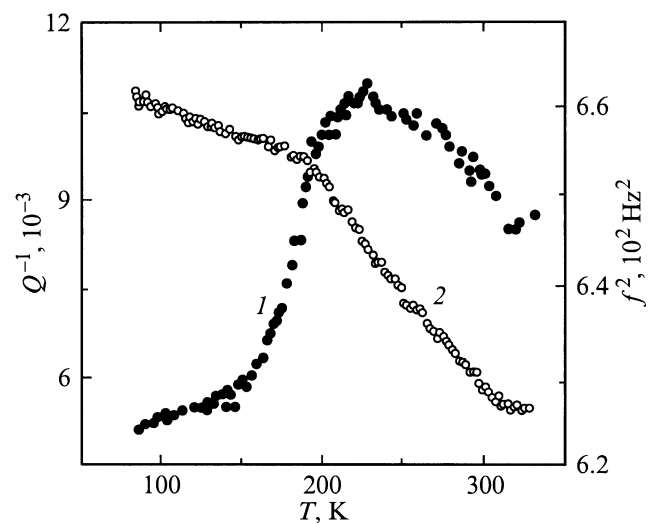


Рис. 5. Температурные зависимости Q^{-1} (1) и $G \sim f^2$ (2) для образца Z-ориентации кристалла $Ba_2NaNb_5O_{15}$.

шкале температур в результате приложения к образцу статического крутильного напряжения σ_{\pm} . Согласно (1), высота пика Q^{-1} пропорциональна квадрату расстояния между доменными границами L^2 , которое изменяется под действием механического напряжения. С увеличением σ_{\pm} в кристалле $Ba_2NaNb_5O_{15}$ происходит размельчение доменов, т. е. уменьшение L , что приводит к понижению Q_{\max}^{-1} . Смещение пика Q^{-1} в сторону низких температур с ростом статического крутильного напряжения может быть объяснено тем, что при уменьшении расстояния между доменными стенками время релаксации τ уменьшается, а это по причинам, рассмотренным выше, должно приводить к смещению пика Q^{-1} в сторону низких температур.

Согласно рассмотренной модели, релаксационный пик Q^{-1} должен наблюдаться также и при исследовании образцов Z-ориентации, при которой внешнее напряжение также вызывает компоненту деформации x_5 , т. е. при действии внешних сдвиговых напряжений на образцы X- и Z-ориентации связанные заряды на границах доменов обусловлены действием одного и того же пьезомодуля d_{15} . Экспериментальные результаты изучения $Q^{-1}(T)$ на образцах Z-ориентации, приведенные на рис. 5, подтверждают отсутствие ориентационной зависимости пика Q^{-1} .

Список литературы

- [1] J.C. Toledano, L. Pateau. *J. Appl. Phys.* **45**, 4, 1611 (1974).
- [2] S. Mori, N. Yamamoto, Y. Koyama, Y. Uesu. *Ferroelectrics* **190**, 13 (1997).
- [3] J. Schneck, D. Paquet. *Ferroelectrics* **21**, 577 (1978).
- [4] T. Yamada, H. Iwasaki, N. Niizeki. *J. Appl. Phys.* **41**, 4141 (1970).
- [5] S.A. Gridnev, A.V. Biryukov, O.N. Ivanov. *Ferroelectrics Lett.* **25**, 1/2, 11 (1998).
- [6] S.A. Gridnev, A.V. Biryukov, O.N. Ivanov. *Ferroelectrics* **219**, 1 (1998).
- [7] Ж.К. Толедано, П. Толедано. Теория Ландау фазовых переходов. Пер. с англ. Мир, М. (1994). 461 с.
- [8] S.A. Gridnev. *Ferroelectrics* **112**, 107 (1990).
- [9] С.А. Гриднев, В.И. Кудряш, Л.А. Шувалов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **43**, 8, 1718 (1979).
- [10] В.С. Постников. Внутреннее трение в металлах. Металлургия, М. (1974). 352 с.
- [11] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 304 с.
- [12] С.А. Гриднев. *Изв. АН СССР Сер. физ.* **64**, 9, 1688 (2000).
- [13] А.С. Сидоркин, В.Н. Федосов. *ФТТ* **19**, 6, 1756 (1977).
- [14] С.А. Гриднев, Л.А. Шувалов, В.И. Кудряш. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **47**, 3, 497 (1983).
- [15] В.П. Яруничев. В сб.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Изд-во Твер. ун-та, Тверь (1990). С. 64.
- [16] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, (1982). 400 с.

- [17] В.С. Постников, В.С. Павлов, С.А. Гриднев, С.К. Турков. *ФТТ* **10**, 6, 1599 (1968).
- [18] С.А. Гриднев, В.С. Павлов, В.С. Постников, С.К. Турков. В кн.: Аналитические возможности метода внутреннего трения. Наука, М. (1973).
- [19] J. Shneck, J. Primot, R. von der Muhll, J. Ravez. *Solid State Commun.* **21**, 57 (1977).