АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 2006, том 52, № 1, с. 87–90

УДК 534.2; 538.9

ОСОБЕННОСТИ ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В КРИСТАЛЛЕ $LiIO_3$

© 2006 г. А. Л. Пирозерский, Е. В. Чарная

НИИ физики Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская 1
E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

Поступила в редакцию 24.01.05 г.

Проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей затухания продольных акустических волн вдоль оси x кристалла $LiIO_3$ методом дифракции Брэгга света на ультразвуке. Измерения производились в диапазоне 215–335 К на частотах 400–690 МГц. Обнаружен частотонезависимый рост затухания релаксационного характера выше 260 К, по которому была рассчитана энтальпия активации ионного движения перпендикулярно гексагональной оси. Наблюдались также резонансные пики затухания, смещающиеся к низким температурам при повышении частоты. Предложена феноменологическая модель, объясняющая возникновение резонансного поглощения.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что в твердых телах, обладающих высокой ионной подвижностью, в частности, в суперионных кристаллах, наблюдаются ярко выраженные аномалии скорости и затухания акустических волн релаксационного характера, обусловленные акустоионным взаимодействием (см. [1–3] и ссылки в них). В зависимости от того, является ли распространяющаяся акустическая волна пьезоактивной или нет, акустоионное взаимодействие описывается теорией, аналогичной теории Хатсона–Уайта для полупроводников [4, 5], или моделью деформационного потенциала [4, 6]. Непосредственно в области суперионных фазовых переходов в тех случаях, когда эти переходы сопровождаются изменением симметрии кристаллической решетки, также возникают релаксационные акустические аномалии, определяемые типом связи деформаций с параметром порядка [7–12]. Для диффузных суперионных фазовых переходов наблюдались плавные изменения температурных зависимостей упругих модулей [7]. До последнего времени считалось, что особенности акустических свойств суперионных кристаллов исчерпываются этими механизмами. Однако недавно были опубликованы результаты исследований кристаллов CeF_3 [13] и $LiIO_3$ [14], в которых сообщалось о наблюдении резонансных пиков затухания ультразвука, причем положение пиков на температурной шкале зависело от частоты. В настоящей работе приводятся результаты новых исследований акустических свойств кристалла иодата лития, свидетельствующих о существовании аномалий затухания, отличных от наблюдавшихся ранее (см. [5, 14, 15] и ссылки в них).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Бесцветный прозрачный монокристалл $LiIO_3$ был выращен из раствора с pH = 11. Исследуемый образец представлял собой параллелепипед с размерами 10 × 3 × 10 мм, вырезанный вдоль кристаллографических осей. Точность ориентации кристалла была не хуже 1°.

Ионная литиевая подвижность в кристаллах иодата лития имеет квазиодномерный характер с преимущественным направлением вдоль оси z. Параметры проводимости кристаллов сильно зависят от условий их выращивания, главным образом, от кислотности исходного раствора. Для данного образца определенная ранее энтальпия активации движения ионов лития равнялась 0.53 эВ [16]. Вдоль направлений, перпендикулярных оси z, наблюдалась также ионная подвижность, предположительно связанная в примесями водорода [15].

При комнатной температуре кристаллы иодата лития имеют гексагональную симметрию $P6_3$. При температуре 520 К они претерпевают фазовый переход из α в γ модификацию [17]. По отдельным сообщениям, ниже комнатной температуры имеется суперионный фазовый переход, не сопровождающийся изменением симметрии кристаллической решетки [18].

Температурные зависимости затухания продольных акустических волн, распространяющихся вдоль кристаллографической оси x, измерялись методом дифракции Брэгга света на ультразвуке [19]. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер ЛГ-79. Акустические колебания в образце возбуждались с помощью резонансных пластинок ниобата лития y + 36°-среза на нечетных гармониках. Абсолютный коэффициент затухания ультразвука α_L рассчитывался по изменению интенсивности дифракционного мак-

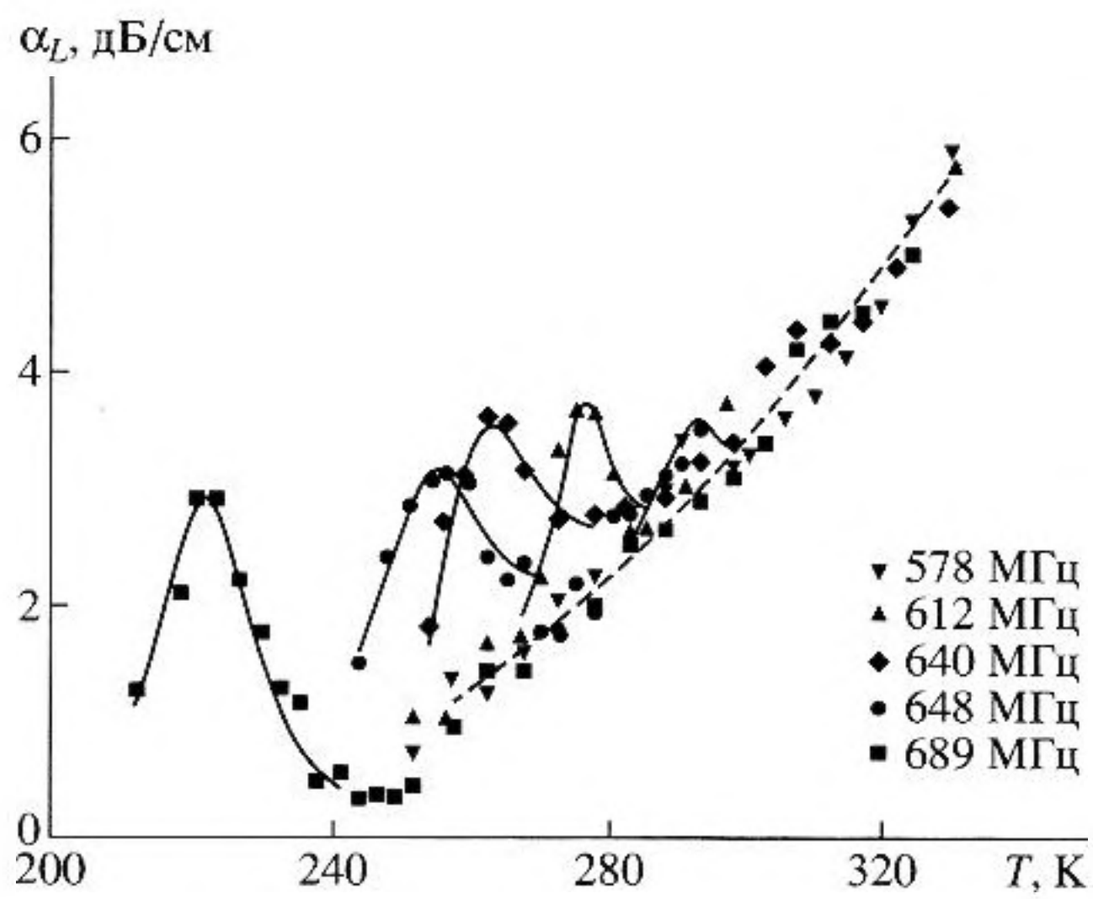

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента затухания ультразвука α_L в кристалле иодата лития. Частоты ультразвука указаны на рисунке. Сплошными линиями выделены пики затухания. Штриховая линия соответствует экспоненте, как указано в тексте.

симума при перемещении лазерного пучка вдоль направления распространения звука, т.е. вдоль оси x. Температура изменялась в диапазоне 215–335 K. Точность термостатирования образца в процессе измерений составляла 0.5 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали проведенные измерения, в исследованном интервале температур для ряда частот ультразвука наблюдались четко выраженные пики шириной до 15 K. Результаты измерений, полученные для частот 578, 612, 640, 648 и 689 МГц, показаны на рис. 1. Пики затухания смещались в сторону низких температур при увеличении частоты ультразвука. Кроме того, выше 260 K наблюдался монотонный рост затухания с повышением температуры, который в пределах погрешности не зависел от частоты. Узкие пики затухания становились менее выраженными при понижении частоты, так что для частоты 578 МГц пик затухания практически не выделялся на фоне монотонного роста. Для более низких частот вплоть до 400 МГц пики не наблюдались. Отметим, что величина ахиезеровского затухания звука, как следует из рис. 1, не превышала погрешности измерений.

Частотонезависимый рост затухания ультразвука выше 260 K имеет вид, типичный для низкотемпературного крыла релаксационного пика поглощения звука, неоднократно наблюдавшегося для кристаллов и стекол с высокой ионной проводимостью [1–5, 15]. Поскольку продольные акустические волны, распространяющиеся вдоль оси x кристалла $LiIO_3$, не являются пьезоактивными, то для них коэффициент поглощения дается выражением [4]:

$$\alpha_L = (nB^2/2\rho v^3 k_B T)(\omega^2\tau/(1+\omega^2\tau^2)), \qquad (1)$$

где B – константа деформационного потенциала. ω – круговая частота ультразвука, n – концентрация подвижных ионов, ρ и v – плотность кристалла и скорость соответствующей акустической моды, T – температура, k_B – константа Больцмана. Время релаксации τ имеет смысл времени перескока между соседними положениями равновесия и описывается соотношением

$$\tau = \exp(H/k_B T)/(2\nu), \qquad (2)$$

где ν – эффективная частота попыток преодолеть потенциальный барьер, H – энтальпия активации ионного движения. Нетрудно видеть из (1), что максимум поглощения ультразвука должен наблюдаться при условии $\omega\tau = 1$. При температурах ниже положения максимума, при которых выполняется условие $\omega\tau \gg 1$, поглощение звука обратно пропорционально времени релаксации и не зависит от частоты:

$$\alpha_L = (nB^2/2\rho v^3 k_B T\tau). \qquad (3)$$

Используя соотношение (3), можно по экспериментальной температурной зависимости коэффициента затухания ультразвука рассчитать энтальпию активации H. Однако полученная оценка дает только нижнюю границу для энтальпии, если принять во внимание возможность размытия области релаксационного поглощения звука за счет, например, несовершенства образца. Таким образом, для исследованного нами кристалла $H \geq 0.16$ эВ. В соответствии с имеющимися в литературе представлениями о подвижности ионов в кристаллах иодата лития [15], полученное значение следует отнести к движению ионов водорода. Отметим, что ранее для кристаллов, выращенных из раствора с pH = 11, подвижность ионов в направлении, перпендикулярном оси z, не изучалась. Отметим также, что полученное значение энтальпии активации меньше, чем энтальпия активации движения перпендикулярно гексагональной оси (0.33 эВ), определенная в работе [15] для кристаллов иодата лития, выращенных из раствора с pH = 0.8 и 1.8.

Узкие пики затухания на рис. 1, очевидно, имеют нерелаксационную природу. Тот факт, что их положение на температурной шкале регулярным образом существенно изменяется при изменении частоты звука, исключает случайные механические резонансы в акустическом тракте.

Наличие резонансного поглощения в суперионниках допускает интерпретацию на основе феноменологической теории Ландау фазовых переходов в предположении осцилляторной динамики

параметра порядка и определенного типа связи между параметром порядка и акустической модой [13, 14]. Будем исходить из следующего разложения Ландау для термодинамического потенциала:

$$\Phi = \Phi_0 + 1/2\alpha\eta^2 + 1/4\beta\eta^4 + 1/2c\varepsilon^2 + 1/2r\varepsilon\eta^2, \quad (4)$$

где η – параметр порядка, ε – деформация в акустической волне, феноменологический коэффициент α линейно зависит от температуры по закону $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$, коэффициенты α_0, β, c и r не зависят от температуры, c – модуль упругости для акустической волны в отсутствии акустоионного взаимодействия, T_C – температура фазового перехода. В (4) предполагается линейно-квадратичная связь между деформацией в акустической волне и параметром порядка. Используя (4), можно получить кинетическое уравнение для параметра порядка в предположении осцилляторной динамики:

$$m\ddot{\eta} + \Gamma\dot{\eta} = -\partial\Phi/\partial\eta = -(\alpha\eta + \beta\eta^3 + r\varepsilon\eta), \quad (5)$$

где m и Γ – эффективные масса и коэффициент затухания осцилляторной моды. Комбинируя (5) с уравнением для механических напряжений $\sigma = \partial\Phi/\partial\varepsilon$ нетрудно получить выражение для коэффициента резонансного поглощения звука в виде

$$\alpha_L = \frac{\alpha_0 r^2(T_C - T)}{2\beta v^3}\frac{\omega^2\Gamma}{m^2(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}, \quad (6)$$

где

$$\omega_0^2 \equiv 2\alpha_0(T_C - T)/m. \quad (7)$$

Из (6) следует, что максимум поглощения ультразвука должен наблюдаться при условии $\omega = \omega_0$. Выполнение условия линейной зависимости квадрата частоты $f = \omega/2\pi$, на которой наблюдается пик поглощения, от температуры максимума T_m можно рассматривать в качестве критерия правильности теоретической модели. На рис. 2 показана зависимость $T_m(f^2)$ для узких пиков затухания ультразвука, представленных на рис. 1. Как видно, эта зависимость хорошо аппроксимируется прямой, пересекающей ось абсцисс около 500 K. Таким образом, наблюдавшиеся в настоящей работе пики затухания ультразвука могут быть объяснены моделью, исходящей из предположения о существовании фазового перехода вблизи 500 K и осцилляторной динамики для этого перехода. Полученное значение для T_C близко к температуре фазового перехода из α в γ фазу.

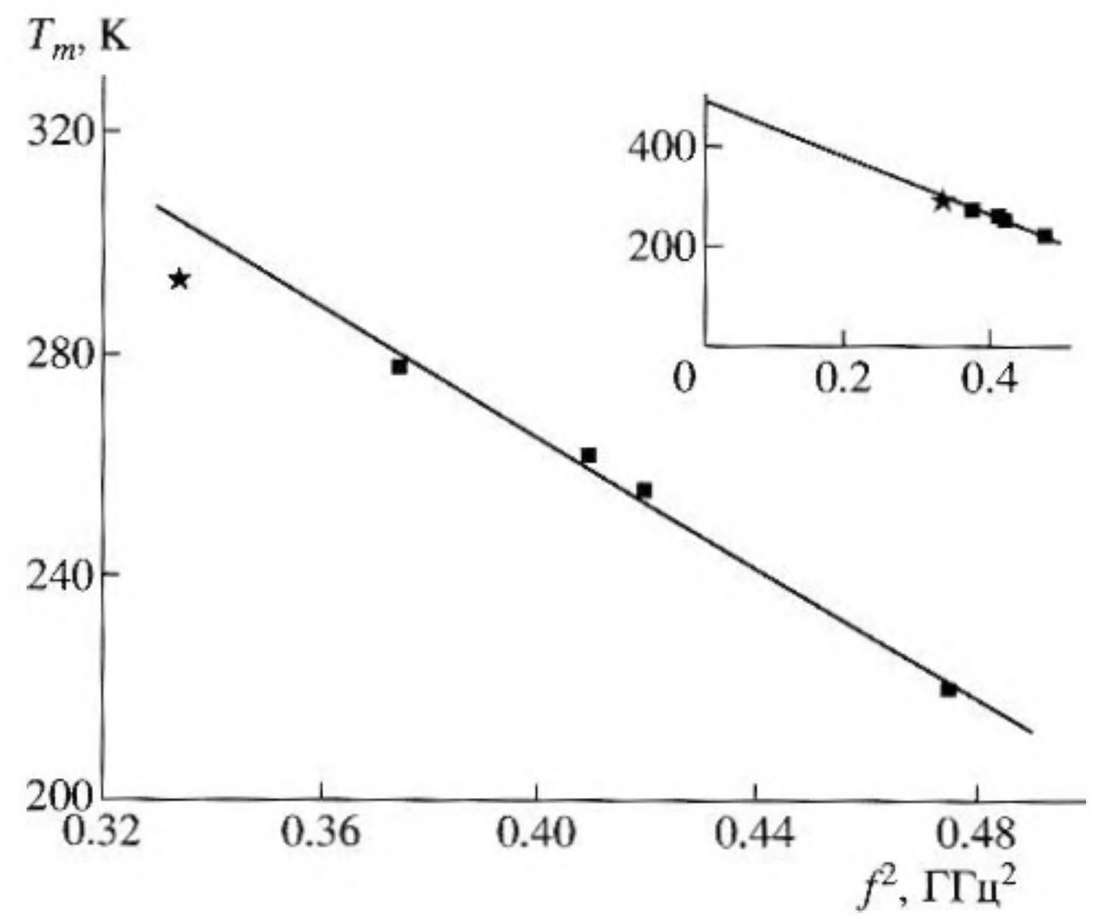

Рис. 2. Зависимость температуры максимума затухания ультразвука T_m от квадрата частоты. Звездочкой отмечено значение T_m для слабо выраженного максимума на частоте 578 МГц. Прямая линия соответствует линейной зависимости, полученной методом наименьших квадратов.

Из выражений (6) и (7) следует, что максимальное значение коэффициента поглощения связано с частотой ультразвука соотношением

$$\alpha_L = \frac{\pi^2 m r^2}{\beta v^3 \rho \Gamma} f^2 \quad (8)$$

и, следовательно, должно увеличиваться с ростом частоты. Как видно из рис. 1, резонансные пики затухания действительно становятся более выраженными с ростом частоты ультразвука.

Таким образом, проведенные в настоящей работе акустооптические исследования кристалла иодата лития, выращенного из раствора с pH = 11, выявили два различных механизма затухания продольных акустических волн, распространяющихся вдоль кристаллографической оси x. Релаксационное поглощение звука становится заметным выше 260 K и обусловлено термоактивационным движением подвижных ионов с энтальпией активации, большей 0.16 эВ. Узкие пики резонансного затухания смещаются в сторону низких температур и увеличиваются при возрастании частоты. При этом хорошо выполняется линейное соотношение между квадратом частоты и температурой, соответствующей максимуму затухания. Предложенная модель резонансного поглощения хорошо описывает наблюдавшиеся закономерности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 04-02-17487.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Almond D.P., West A.R.* Ultrasonic attenuation studies of solid electrolytes // Solid State Ionics. 1988. V. 26. P. 265–278.

2. *Bogue R., Sladek R.J.* Ultrasonic attenuation and internal friction in $(AgI)_x(AgPO_3)_{1-x}$ superionic glasses // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 5. P. 4408–4414.

3. *Воробьев В.В., Чарная Е.В.* Акустические исследования твердых суперионных пьезоэлектриков и суперионных стекол с литиевой проводимостью // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 11. С. 1365–1372.

4. *Charnaya E.V.* Ionic mobility in ferroelectric and piezoelectric crystals // Ferroelectrics. 1994. V. 155. № 2. P. 141–146.

5. *Воробьев В.В., Локшин Е.П., Чарная Е.В.* Акустические свойства и электропроводность кристаллов α-$LiIO_3$, выращенных при специальных условиях // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 3. С. 894–897.

6. *Boyce J.B., Huberman B.A.* Superionic conductors: transitions, structures, dynamics // Phys. Rep. 1979. V. 51. № 4. P. 189–256.

7. *Salamon M.B.*, in Physics of superionic conductors, edited by Salamon M.B. Springer-Verlag. Berlin, 1979.

8. *Luspin Y., Meneses D.D., Simon P., Hauret G.* Hypersonic wave anomalies in $Cs_3H(SeO_4)_2$ at the transitions above room temperature // Eur. Phys. J. B. 1999. V. 10. № 2. P. 215–221.

9. *Pavel M., Pawlowski A., Zikmund Z., Drozdowski M.* Brillouin scattering study of the superionic phase transition in $(NH_4)_4H_2(SeO_4)_3$ // Solid State Ionics. 1996. V. 91. P. 161–164.

10. *Maeda M., Takagi M., Suzuki I.* Temperature Dependences of Dielectric, Elastic and Piezoelectric Properties of KIO_3 Single Crystals Associated with the Successive Phase Transitions // J. Phys. Soc. Jpn. 2000. V. 69. № 2. P. 267–275.

11. *Богданова Х.Г., Булатов А.Р., Голенищев-Кутузов В.А., Голенищев-Кутузов А.В., Капралов А.В.* Акустические аномалии вблизи фазовых переходов в манганите // Акуст. журн. 2002. Т. 48. № 5. С. 524–528.

12. *Андрусенко Д.А., Ильин П.П., Кучеров И.Я., Мацуй Л.Ю.* Фотоакустический эффект в области фазового перехода в графите с включениями $SbCl_5$ // Акуст. журн. 1997. Т. 43. № 5. С. 6–9.

13. *Tien C., Charnaya E.V., Plotnikov P.G., Sherman A.B., Lu J.J., Sharipov Kh.T.* Resonance ultrasound attenuation in the doped CeF_3 superionic crystal // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 13. P. 134306.

14. *Данисов И.В., Чарная Е.В.* Резонансный характер поглощения гиперзвука в кристаллах α-$LiIO_3$ при низких температурах / Тезисы докладов XVI Всероссийской конференции с международным участием по акустоэлектронике и физической акустике твердого тела. Сыктывкар. 1994. С. 19–20.

15. *Воробьев В.В., Чарная Е.В.* Анизотропия ионного транспорта и механизмы акустоионного взаимодействия в кристаллах α-$LiIO_3$ // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. № 5. С. 1455–1461.

16. *Воробьев В.В., Кулешов А.А., Чарная Е.В., Абрамович А.А., Алчангян С.В., Кидяров Б.И., Кульбицкая М.Н.* Акустоионное взаимодействие в кристаллах иодата лития, выращенных при различных условиях // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 10. С. 33–38.

17. Акустические кристаллы / Под ред. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.

18. *Xu J., Yue X., Rupp R.A.* Ultraviolet photorefraction and the superionic phase transition of α-$LiIO_3$ // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 23. P. 16618–16624.

19. *Такер Дж., Рэмптон В.* Гиперзвук в физике твердого тела / Под ред. Михайлова И.Г., Шутилова В.А., пер. с англ. М.: Мир, 1975. 453 с.

Ultrasonic Attenuation in a $LiIO_3$ Crystal

A. L. Pirozerskiĭ and E. V. Charnaya

Institute of Physics, St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 1, St. Petersburg, 198504 Russia

e-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

Abstract—The temperature dependences of the attenuation of longitudinal acoustic waves along the x axis of a $LiIO_3$ crystal are studied experimentally by the method of Bragg diffraction of light by ultrasound. The measurements are performed in the temperature range from 215 to 335 K at frequencies of 400–690 MHz. Above 260 K, the attenuation is found to exhibit a frequency-independent growth of a relaxational character, which is used to calculate the enthalpy of the activation of ionic motion in the direction normal to the hexagonal axis. In addition, resonance attenuation peaks are observed; as the frequency increases, the peaks are shifted toward lower temperatures. A phenomenological model is proposed to explain the origin of the resonance absorption.