

© 1992

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ α -LiIO₃, ВЫРАЩЕННЫХ ПРИ СПЕЦИАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В. В. Воробьев, Е. П. Локшин, Е. В. Чарная

Проведены исследования высокочастотной электропроводности и акустических свойств в кристалле α -LiIO₃, промышленно выращиваемом из раствора с рН = 6.2, методом дифракции Брэгга света на ультразвуке. Определены параметры локального ионпереноса.

Иодат лития α -модификации (α -LiIO₃) является одним из наиболее известных пьезоэлектрических кристаллических материалов, широко используемых в акустооптике, нелинейной оптике, в качестве пьезопреобразователей и т. п. Физические свойства кристаллов α -LiIO₃ обладают рядом особенностей, обуславливающих интерес к этому кристаллу [1-4]. Одна из особенностей α -LiIO₃ состоит в значительной ионной подвижности, обеспечивающей, согласно результатам работ [2,3,5-8], электропроводность α -LiIO₃ как по постоянному, так и по переменному току. Высокочастотная проводимость α -LiIO₃ в отличие от низкочастотной сильно зависит от условий выращивания кристаллов, главным образом от кислотности исходного раствора. В работах [5,6] были проведены детальные исследования высокочастотной ионной проводимости кристаллов α -LiIO₃, выращенных из раствора с рН = 0.8, 1.8, 2.5, 2.7, 5.0, 7.4, 11.0 с помощью акустооптического метода. Благодаря параллельно проведенным измерениям поглощения света в ИК диапазоне в [5] было показано, что основным роль в уменьшении величины высокочастотной ионной проводимости играет примесь водорода в определенном состоянии, входящая в кристалл в процессе его роста. В [6] был сделан вывод о том, что, по всей вероятности, большая высокочастотная электропроводность кристаллов с малыми рН обеспечивается прыжковым движением ионов Н⁺, тогда как существенно меньшая проводимость кристаллов с малыми рН объясняется прыжками ионов лития.

Настоящая работа дополняет результаты, полученные в [5], исследованиями, проведенными на кристалле α -LiIO₃, выращенном из раствора с рН = 6.2. Кристаллы такого типа промышленно получают специально для нелинейной оптики. Они обладают наиболее совершенной структурой в сравнении с кристаллами, выращенными при других условиях. Вследствие этого представляет интерес изучение ионной проводимости в этих кристаллах, что, в частности, необходимо для выяснения возможности их практического применения в акустооптических устройствах, поскольку сильное поглощение звука в α -LiIO₃, обусловленное взаимодействием за счет пьезоэффекта с подсистемой подвижных ионов, ограничивает использование α -LiIO₃ в этой области техники.

Исследования высокочастотной электропроводности и акустических свойств производились в диапазоне частот от 100 до 1000 МГц и диапазоне температур 20—150 °С с помощью акустооптической методики — дифракции Брэгга света на

ультразвуке. Измерялись частотные и температурные зависимости коэффициента поглощения пьезоактивной продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси z кристалла, а также непьезоактивной продольной волны, распространяющейся вдоль оси x . Кроме того, измерялись скорости ультразвуковых волн, акустооптическая постоянная M_2 и спектр оптического поглощения вдоль направления x в диапазоне $1600-4000 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Условия эксперимента аналогичны описанным в работе [5].

Как известно, поглощение пьезоактивных акустических волн в кристаллах с подвижной ионной подсистемой определяется двумя основными механизмами: общим для всех твердых сред ахиезеровским механизмом за счет фонон-фононного взаимодействия и взаимодействием с подвижными зарядами, описываемым модифицированной теорией Хатсона—Уайта—Гуревича, учитывающей поляризационный вклад в электропроводность [9]. Поглощение в случае акустоионного взаимодействия описывается выражением [9]

$$\Delta\alpha = \frac{K^2}{2\nu} \frac{\sigma/\epsilon_0\epsilon'}{1 + (\sigma/\epsilon_0\epsilon'\omega)^2}, \quad (1)$$

где $K = (e^2/\epsilon_0\epsilon'c)^{1/2}$ — коэффициент электромеханической связи для конкретного направления распространения и поляризации акустической волны; e — пьезоэлектрическая постоянная; ϵ' — вещественная часть относительной диэлектрической проницаемости; c — модуль упругости; ν — скорость звука; σ является суммой сквозной проводимости и поляризационной проводимости σ_p вдоль направления распространения звука; $\omega = 2\pi f$; f — частота ультразвука. В кристаллах $\alpha\text{-LiIO}_3$ проводимость имеет квазиодномерный характер вдоль оси z , причем сквозная проводимость значительно слабее поляризационной, что позволяет считать $\sigma = \sigma_p$ [6]. Таким образом, измеряя акустоионный вклад в поглощение, можно, исходя из (1), рассчитать σ_p .

Результаты измерений температурной зависимости α_{zz} представлены на рис. 1 для частоты ультразвука $f = 470 \text{ МГц}$. Начиная с $T \approx 40^\circ\text{C}$ коэффициент поглощения не зависит от частоты в исследованном частотном диапазоне, что позволяет для этих температур все поглощение приписать акустоионному взаимодействию, поскольку ахиезеровский вклад пропорционален f^2 . Согласно (1), ионный вклад не зависит от частоты, если [9] вы-

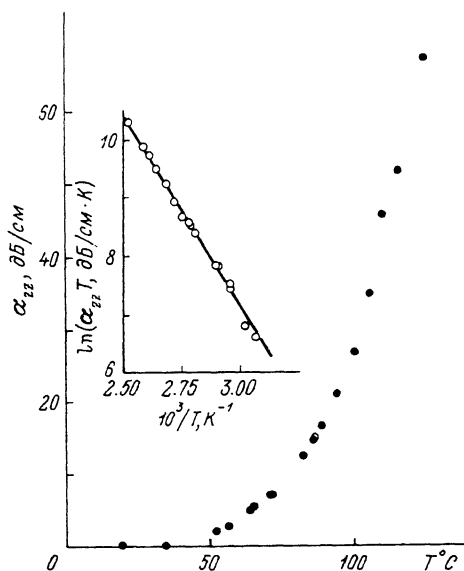


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения ультразвука α_{zz} от температуры.

На вставке — аррениусовский график.

лощения не зависит от частоты в исследованном частотном диапазоне, что позволяет для этих температур все поглощение приписать акустоионному взаимодействию, поскольку ахиезеровский вклад пропорционален f^2 . Согласно (1), ионный вклад не зависит от частоты, если [9] вы-

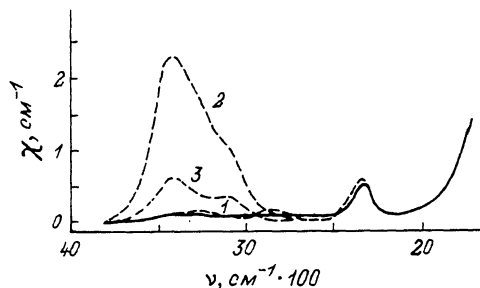


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения χ от частоты ИК излучения ν в образце x -среза (сплошная линия).

Штриховые линии — показаны зависимости $\chi(\nu)$ для образцов с $\text{pH} = 2.7$ (1), 5.0 (2) и 11.0 (3), заимствованные из [5].

полняется условие $\omega\tau \gg 1$, где τ — время жизни иона в оседлом состоянии, которое для термоактивационного движения имеет аррениусовский вид

$$\tau = \frac{1}{2\nu_0} \exp(E/k_B T), \quad (2)$$

ν_0 — эффективная частота колебательного движения иона, E — энергия активации ионного движения. При этом условии

$$\sigma_p = \varepsilon_0 \Delta\varepsilon / \tau, \quad (3)$$

$$\Delta\alpha = K_\infty^2 \sigma_p / (2\nu\varepsilon_0\varepsilon_\infty) = K_\infty^2 \Delta\varepsilon / (2\nu\varepsilon_\infty\tau),$$

где $\Delta\varepsilon$ — релаксирующая часть диэлектрической проницаемости; ε_∞ — высокочастотный предел ε' ; $K_\infty = (e^2/\varepsilon_0\varepsilon_\infty c)^{1/2}$. Если учесть, что $\Delta\varepsilon = Nq^2 d^2 \nu_0 / k_B T$ [9], где N — число подвижных ионов, d — длина прыжка, q — заряд иона, то видно, что произведение $\Delta\alpha T$ и τ^{-1} прямо пропорциональны с коэффициентом пропорциональности, не зависящим от температуры. Это позволяет из рис. 1 найти $E = (0.56 \pm 0.03)$ эВ. Полученное E является максимальным из всей серии значений энергий активаций для кристаллов, исследованных в [5], и в пределах погрешности совпадает с E для образцов с рН = 5.0 и 11.0. Однако спектры поглощения исследуемого кристалла и образцов с рН = 5.0 и 11.0 сильно различаются в области частот $\nu > 3000$ см⁻¹ (рис. 2). В образцах с рН = 5.0 и 11.0 присутствует интенсивная полоса около 3400 см⁻¹, связываемая авторами [10] с микровключениями в кристалл маточного раствора. Отсутствие этой полосы в образце с рН = 6.2 свидетельствует о его структурном совершенстве. В то же время в отличие от образцов с малыми рН (рН ≤ 2.5) в образце с рН = 6.2 практически отсутствует линия поглощения на частоте 2900 см⁻¹, приписываемая авторами [10, 11] водороду, замещающему ионы Li в решетке кристалла и обеспечивающему [6] высокую ионную проводимость образцов с рН < 2.7 . В целом по виду спектра поглощения и соответствующей малой концентрации примеси водорода кристалл с рН = 6.2 наиболее близок образцу с рН = 2.7 (рис. 2). При этом энергии активации ионного движения в них отличаются почти в 2 раза.

Используя E и величину $\nu_0 = 7 \cdot 10^{12}$ Гц [12], на основе (2) можно оценить значение τ в исследуемом диапазоне температур: $\tau (T = 150^\circ\text{C}) \approx 3.5 \cdot 10^{-7}$ с $< \tau < \tau (T = 20^\circ\text{C}) \approx 2.4 \cdot 10^{-4}$ с. Таким образом, в условиях эксперимента приближение $\omega\tau \gg 1$ действительно выполняется. Принимая во внимание соотношение (3) и используя данные для K_∞ из [5] и измеренную величину $\nu_{zz} = 4.01 \pm 0.01$ м/с, из температурной зависимости α_{zz} можно также рассчитать релаксирующую часть диэлектрической проницаемости для различных температур. Так, например, $\Delta\varepsilon (T = 100^\circ\text{C}) \approx 170$ и $\Delta\varepsilon (T = 20^\circ\text{C}) \approx 220$. Кроме того, полученные результаты позволяют оценить число ионов Li, участвующих в высокочастотной проводимости, если принять [5] $d \approx 2.6$ Å и q , равным заряду электрона, $N \approx 9 \cdot 10^{27}$ м⁻³. Такая оценка показывает, что в локальном ионпереносе участвует вся подрешетка лития.

Поглощение пьезоактивной волны ниже 40 °С в исследуемом кристалле слабое и имеет квадратичную частотную зависимость, что позволяет приписать его ахиэзеровскому механизму, так же как и поглощение непьезоактивной волны, распространяющейся вдоль оси x , в отличие от поглощения в образцах, содержащих примесь NiO₃ [5, 6]. Значение скорости непьезоактивной волны совпадает с соответствующим значением для образцов с другими рН. Акустооптическая постоянная M_2 совпадает с величиной M_2 , полученной в [5] для образцов с рН ≥ 2.7 ($M_2 \approx 5.0$).

Таким образом, проведенные измерения показали, что кристалл иодата лития, выращенный из раствора с $\text{pH} = 6.2$, является оптимальным материалом не только для нелинейной оптики, но и для акустооптики.

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] Liang J. K., Rao G. H., Zhang Y. M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 1. P. 459—466.
- [5] Воробьев В. В., Кулешов А. А., Чарная Е. В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 33—38.
- [6] Воробьев В. В., Чарная Е. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1455—1461.
- [7] Haussuhl S. // Phys. St. Sol. 1968. V. 29. N 1. P. K159—K162.
- [8] Yin—Yuan Li // Ferroelectrics. 1981. V. 35. N 1. P. 167—172.
- [9] Воробьев В. В., Чарная Е. В. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 11. С. 1365—1372.
- [10] Бредихин В. И., Дмитриенко Л. А. и др. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 5. С. 982—931.
- [11] Климова А. Ю., Константинова А. Ф. и др. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 6. С. 1191—1193.
- [12] Cerdeira F., Melo F. E. A., Lemos V. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 12. P. 7716—7729.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
16 октября 1991 г.