

© 1992

ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В КРИСТАЛЛАХ PbMoO_4 , ЛЕГИРОВАННЫХ НАТРИЕМ

Ш. А. Асраров, Е. В. Чарная, Ф. Р. Ахмеджанов,
В. В. Воробьев, В. Т. Габризян

С помощью измерений температурных и частотных зависимостей коэффициентов поглощения продольных акустических волн, распространяющихся параллельно осям z и x кристаллов PbMoO_4 , номинально чистых и легированных натрием, обнаружена высокая подвижность ионов натрия, имеющая квазиодномерный характер вдоль оси z . Оценены энтропии активации и частоты попыток для различных релаксационных процессов, обусловленных прыжковым движением натрия.

Кристаллы молибдата свинца (PbMoO_4) используются в различных областях техники. В частности, получили распространение кристаллы PbMoO_4 , активированные ионами неодима. В таком случае для зарядовой компенсации, кроме неодима, в решетку молибдата свинца вводятся дополнительно ионы натрия. В связи с этим представляет интерес изучение новых физических особенностей молибдата свинца, индуцируемых примесью натрия. Причем можно ожидать, что ионы натрия, имеющие малый ионный радиус, будут обладать высокой подвижностью.

В настоящей работе приводятся результаты исследования акустических свойств кристаллов PbMoO_4 , легированных натрием с концентрацией 0.1 и 0.3 мол. % в шихте, в сравнении с номинально чистыми, слабо окрашенными, практически бесцветными, кристаллами PbMoO_4 . Измерялись температурные и частотные зависимости коэффициента поглощения продольных акустических волн, распространяющихся вдоль кристаллографических осей z и x , в диапазонах температур 20—450 °C и частот 300—1200 МГц. Кроме того, получены значения скоростей продольных и сдвиговых волн при комнатной температуре. Как известно, акустические методы являются наиболее чувствительными и весьма информативными при обнаружении и анализе ионной подвижности в твердых телах [1—6].

Измерения проводились методом дифракции Брэгга света гелий-неонового лазера на ультразвуке с погрешностью не более 10% для поглощения и 20 м/с для скорости [3]. Образцы имели вид параллелепипедов, вырезанных вдоль кристаллографических осей, с объемом около 1 см³. Молибдат свинца кристаллизуется в структурном типе шеелита с точечной группой $4/m$ тетрагональной сингонии [7]. Ультразвук возбуждался с помощью пластин ниобата лития. Точность термостабилизации составляла 2 К. Перед каждым измерением образец выдерживался при постоянной температуре в течение 15—20 мин.

В результате измерений получено, что для кристаллов PbMoO_4 , легированных натрием, поглощение продольного звука, распространяющегося вдоль оси z в области температур выше комнатной, значительно сильнее, чем для нелегированных образцов (рис. 1, 2). Причем величины коэффициентов поглощения α_1^z мало отличаются для образцов с концентрацией 0.1 и 0.3 мол. % Na в шихте (рис. 3), что, по-видимому, отражает концентрационную зависимость коэффициента вхождения примеси при росте кристаллов. При комнатной температуре коэффициенты

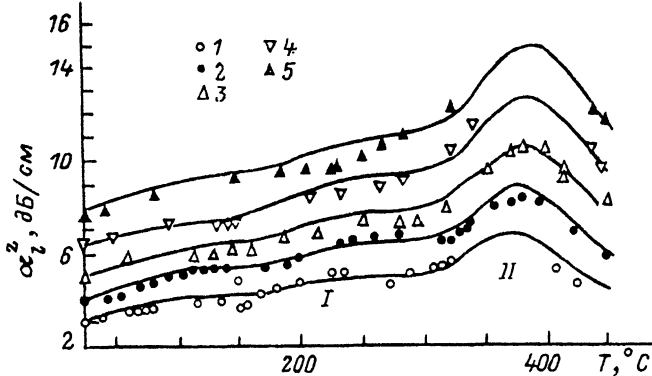


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента α_z^ω в кристаллах PbMoO_4 , легированных натрием до концентрации 0.3 мол.%, для частот ультразвука: 1 — 450, 2 — 510, 3 — 570, 4 — 630, 5 — 690 МГц.

Цифрами I и II обозначены номера релаксационных пиков. Сплошные кривые — теоретический расчет.

α_z^ω совпадают для легированных и номинально чистых образцов (рис. 3). Рост поглощения при более высоких температурах для легированных образцов можно объяснить проявлением ионной подвижности вдоль оси z аналогично [1-5]. Однако в отличие от большинства известных результатов для кристаллов с подвижной ионной подсистемой [1, 3-5] для легированных натрием образцов PbMoO_4 , как и в стеклах с ионной проводимостью [2, 6], наблюдается наложение нескольких релаксационных пиков, приводящее к усложнению температурной зависимости коэффициента поглощения звука. Основываясь на данных рис. 1, можно выделить два релаксационных процесса, дающих пики поглощения (I, II).

Если считать, что эти релаксационные пики обусловлены акустоионным взаимодействием через деформационный потенциал, поскольку кристаллы PbMoO_4 не являются пьезоэлектриками [3], то можно построить теоретические зависимости коэффициента поглощения от температуры, используя для каждого из пиков выражение

$$\Delta\alpha = \frac{NB^2\omega^2\tau}{2\rho v^3 k_B T (1 + \omega^2\tau^2)} = \frac{C\omega^2\tau}{T(1 + \omega^2\tau^2)}, \quad (1)$$

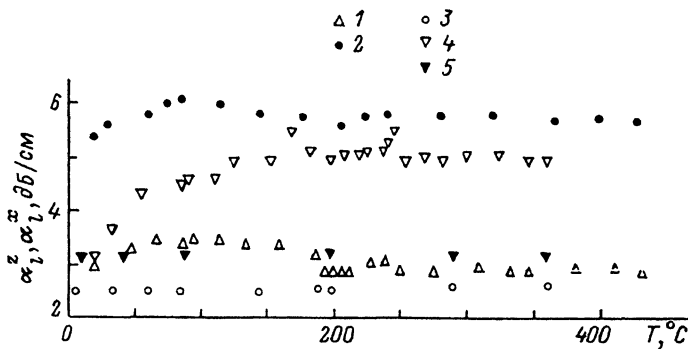
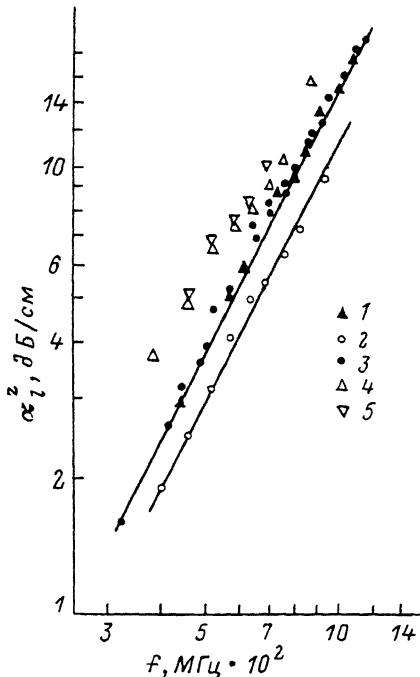


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов α_z^ω (1, 2) и α_z^ω (3—5) в номинально чистом слабо окрашенном образце для частот 450 (1) и 570 МГц (2), в бесцветном чистом образце для частот 450 (3) и 510 МГц (5) и в образце, легированном Na до концентрации 0.3 мол.%, для частоты 510 МГц (4).

Рис. 3. Частотные зависимости коэффициентов α_1^z (1, 3—5) и α_1^x (2) при комнатной температуре (1—3) и при 250 °С (4, 5) в образцах PbMoO_4 .

1 — слабо окрашенном чистом; 2 — бесцветном чистом; 3, 5 — легированном натрием до 0.3 мол.%; 4 — легированном натрием до 0.1 мол.%. Прямые линии — квадратичная зависимость.



где N — число подвижных ионов, участвующих в данном релаксационном процессе; B — деформационный потенциал; ρ — плотность кристалла; V — скорость соответствующей акустической волны; $\omega = 2\pi f$; f — частота ультразвука; τ — время между двумя последовательными перескоками. Для термоактивационного ионного движения $\tau = \exp(H/k_B T) / (2\nu_0)$, где H — энтальпия активации, ν_0 — эффективная частота попыток, включающая в себя энтропийный множитель [8]. Полное поглощение представляет собой сумму акустоионного вклада $\Delta\alpha$ и решеточного ахиезеровского вклада. Для определения величины решеточного поглощения измерялись температурные зависимости коэффициента поглощения $\alpha_1^z(T)$ в чистых образцах при тех же частотах, что и в легированных образцах. На рис. 1 сплошными линиями показаны результаты расчета общего коэффициента поглощения как суммы вкладов I и II релаксационных процессов и механизма Ахиезера. Подгоночные параметры S , H и ν_0 для пика I принимались равными: $H_1 = (0.4 \pm 0.1)$ эВ, $\nu_0^{(1)} = 1.1 \cdot 10^{13}$ Гц и $S_1 = 5 \cdot 10^{-7}$ с · К · м⁻¹; для пика II : $H_2 = (1.0 \pm 0.1)$ эВ, $\nu_0^{(2)} = 8 \cdot 10^{16}$ Гц и $S_2 = 1.4 \cdot 10^{26}$ с · К · м⁻¹.

Как видно из рис 1, согласие в пределах погрешности представляется удовлетворительным. Однако значение $\nu_0^{(2)}$ существенно выше, чем возможные частоты колебательного движения ионов в узлах кристаллической решетки, с которыми обычно соотносят частоту попыток. Вероятно, значительный вклад в $\nu_0^{(2)}$ вносит энтропийный фактор. Действительно, эффективная частота ν_0 включает в себя произведение $\nu \exp(S/k_B)$, где ν — собственно частота попыток, S — активационная энтропия. В [8] обсуждаются различные способы численных оценок S . В наибольшей степени с экспериментальными данными в различных веществах согласуется соотношение $S = H/T_{пл}$, где $T_{пл}$ температура плавления. Воспользовавшись этим соотношением, нетрудно получить для релаксационного процесса II $\exp(S_2/k_B) 2.8 \cdot 10^4$ и $\nu^{(2)} 2.9 \cdot 10^{12}$ Гц, что коррелирует со значениями частот колебаний ионов в положении равновесия, имеющих порядок 10^{12} — 10^{13} Гц. Аналогичная процедура для релаксационного процесса I приводит к $\nu^{(1)} 3.4 \cdot 10^{11}$ Гц.

Наличие двух релаксационных пиков с сильно отличающимися энтальпиями активации свидетельствуют о существовании по крайней мере двух неэквивалентных позиций Na^+ в решетке молибдата свинца. Можно предположить, что меньшая энтальпия соответствует междоузельному расположению примеси, а большая — замещению ионами натрия ионов свинца. Вклад в поглощение продольной волны, распространяющейся вдоль оси z , релаксационных процессов, обусловленных прыжковым движением ионов натрия, отражается и на частотной зависимости α_1^z . При комнатной температуре $\alpha_1^z \sim f^2$

(рис. 3), что совпадает с результатами [9], тогда как при более высоких температурах вид кривых $\alpha_j^z(f)$ усложняется. На рис. 3 в качестве примера приведен график $\alpha_j^z(f)$ при температуре 250 °С для образцов PbMoO_4 , легированных до концентрации 0.1 и 0.3 мол. %.

На температурных зависимостях коэффициента поглощения α_j^z продольной волны, распространяющейся вдоль оси x , отсутствуют отчетливые аномалии, хотя величина поглощения в окрашенных кристаллах несколько выше, чем в чистом бесцветном образце (рис. 2). С этим коррелирует и квадратичная частотная зависимость α_j^x в легированных образцах. Полученные данные свидетельствуют о том, что движение ионов натрия имеет квазиодномерный характер и направлено преимущественно вдоль кристаллографической оси z . Такой результат не противоречит структуре кристаллов PbMoO_4 , представляющих собой изолированные тетраэдры MoO_4 , соединяющиеся посредством восьмивершинников PbO_8 по боковым ребрам в спирали вокруг параллельных направлению z винтовых осей четвертого порядка [7].

По величине релаксационных максимумов поглощения можно оценить число участвующих в прыжковом движении ионов натрия. Учитывая, что измеренная в настоящей работе скорость продольной волны, распространяющейся вдоль оси z , равна $V_j^z = 3720$ м/с (что, как и значения скоростей других акустических волн, совпадает с данными [10] и не изменяется при легировании), а $\rho = 6.95$ г/см³ [10], нетрудно, используя выражение (1), получить для концентрации подвижных ионов, участвующих в релаксационном процессе I , $N_1 = 2\rho \times (V_j^z)^3 k_B C_1 / B_1^2 = 5 \cdot 10^{-15} / B_1^2$ и $N_2 = 1.4 \cdot 10^{-14} / B_2^2$. Величина деформационного потенциала для PbMoO_4 неизвестна, однако для ее оценки можно воспользоваться средним значением деформационного потенциала, характерного для кристаллов: $B_{1,2} \sim 0.5$ эВ, откуда $N_1 \sim 8 \cdot 10^{23}$ и $N_2 \sim 2 \cdot 10^{24}$ м⁻³, что согласуется с концентрацией примесей.

Таким образом, акустические исследования кристаллов PbMoO_4 , легированных натрием, позволили выявить спектр термоактивационных прыжковых движений ионов натрия, направленных вдоль кристаллографической оси z .

Список литературы

- [1] Мэзон У. // Физическая акустика / Под. ред. У. Мэсона. М.: Мир, 1968. Т. III. Б. С. 285—343.
- [2] Almond D. P., West A. R. // Sol. State Ionics. 1988. V. 26. P. 265—278.
- [3] Воробьев В. В., Чарная Е. В. // Электрохимия. 1990. Т. 26. В. 11. С. 1365—1372.
- [4] Воробьев В. В., Кулешов А. А., Чарная Е. В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 33—38.
- [5] Воробьев В. В., Чарная Е. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1455—1461.
- [6] Илсавский Ю. В., Кулакова Л. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 2981—2991.
- [7] Leciejewicz J. // Z. Krist. 1965. Bd 121. S. 158—164.
- [8] Almond D. P., West A. R. // Sol. State Ionics. 1987. V. 23. P. 27—35.
- [9] Pinnow D. A., Van Uitern L. G., Warner A. W. et al. // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 15. N 1. P. 83—85.
- [10] Coquin G. A., Pinnow D. A., Warner A. W. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 6. P. 2162—2168.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
3 марта 1992 г.