

Внутреннее трение монокристалла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

© В.С. Биланич, Н.Д. Байса, В.М. Ризак, И.М. Ризак, В.М. Головей

Ужгородский национальный университет,
88000 Ужгород, Украина

E-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию 26 марта 2002 г.)

Приведены результаты измерений внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G в монокристалле $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (ЛТВ) для кристаллографических направлений [100] и [001] в интервалах температур 300–550 К и амплитуд колебаний $(2-10) \cdot 10^{-5}$ на инфранизких частотах. Аномалии Q^{-1} и G в интервале 390–410 К обусловлены термической активацией подвижности катионов лития и их миграцией из одного энергетически эквивалентного положения в другое.

В области аномалий Q^{-1} и G в кристалле ЛТВ обнаружен скачок фона внутреннего трения, величина которого зависит от кристаллографического направления.

Монокристаллы тетрабората лития $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (ЛТВ) наряду с высокой ионной проводимостью [1,2] и аномальным поведением ряда физических параметров обладают своеобразными упругими свойствами, благодаря чему являются перспективными для применения в пьезотехнике.

Ранее упругие свойства монокристаллов ЛТВ и их температурное поведение изучались преимущественно в частотном диапазоне 0.1–800 МГц [3,4]. Дополнительная информация об особенностях поведения упругих модулей и механизмах взаимодействия акустической волны с кристаллической структурой может быть получена при исследовании влияния амплитуды внешнего механического поля на диссипативные процессы.

Цель данной работы — исследование кинетики структуры монокристалла ЛТВ путем изучения температурно-частотных зависимостей внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G при различных амплитудах внешнего механического поля.

1. Методика эксперимента

Величины Q^{-1} и G для монокристалла ЛТВ при различных температурах определялись в режиме квазистатических нагрузок в области частот 10^{-3} – 10^{-1} Нз при помощи автоматизированной экспериментальной методики, в основе которой лежит использование крутильного маятника обратного типа [5].

Для нахождения величин внутреннего трения и модуля сдвига на инфранизких ($f = 10^{-3}$ – 10^{-1} Нз) частотах вынужденных крутильных колебаний проводилась запись кривых $\varepsilon = F(M_{\text{cr}})$, где M_{cr} — гармонично изменяемый скручивающий момент, под действием которого деформировался образец, ε — относительная деформация образца. Из полученных петель механического гистерезиса рассчитывались Q^{-1} и G согласно формулам

$$Q^{-1} = \text{tg } \delta = \frac{\sin \delta}{\sqrt{1 - \sin^2 \delta}}, \quad \sin \delta = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon_m}, \quad G = A \frac{M_{\text{cr}m}}{\varepsilon_m},$$

где $\Delta \varepsilon$ — остаточная деформация в тот момент времени, когда $M_{\text{cr}} = 0$, ε_m — максимальное значение деформации, $M_{\text{cr}m}$ — максимальное значение крутильного

момента, A — коэффициент, который определяется геометрическими параметрами исследуемого образца. Температурные зависимости $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ получались в режиме нагрева с постоянной скоростью $v_H = 37.5$ К/ч. Образцы для исследований в виде параллелепипедов с поперечным сечением 2×2 мм и длиной 20 мм изготавливались из объемных монокристаллов, ориентированных вдоль кристаллографических направлений [100] и [001].

Исходный ЛТВ получался сплавлением окиси бора ОСЧ 12-3 и карбоната лития ОСЧ 20-2 в платиновых тиглях на воздухе. Температурные и временные параметры синтеза оптимизировались с учетом особенностей термического разложения карбоната лития, обезвоживания исходных компонентов, а также характера их взаимодействия [6]. Для компенсации потерь окиси бора вследствие инконгруэнтного испарения расплава в процессе выращивания монокристаллов к полученному продукту добавлялся избыток V_2O_3 в количестве до 0.5 mol.%. Монокристаллы выращивались методом Чохральского в кристаллографическом направлении [001] или [100]. Скорость вытягивания составляла 3–6 mm/day, скорость вращения — 4–5 min⁻¹.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a, b* приведены температурные зависимости Q^{-1} и G для монокристалла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ при различных амплитудах относительной деформации сдвига $\varepsilon = (2-10) \cdot 10^{-5}$. На полученных экспериментальных зависимостях $Q^{-1}(T)$ наблюдается максимум внутреннего трения в интервале температур 390–410 К, который сопровождается спадом значений модуля сдвига $G(T)$. По форме аномалия $G(T)$ в монокристалле $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ подобна аномалии температурной зависимости скорости продольных ультразвуковых волн на частоте 150 кГц [3]. Как следует из рис. 2, параметры вышеупомянутых аномалий зависят от амплитуды относительной деформации. При возрастании ε температура максимума внутреннего трения несколько понижается, а его амплитуда

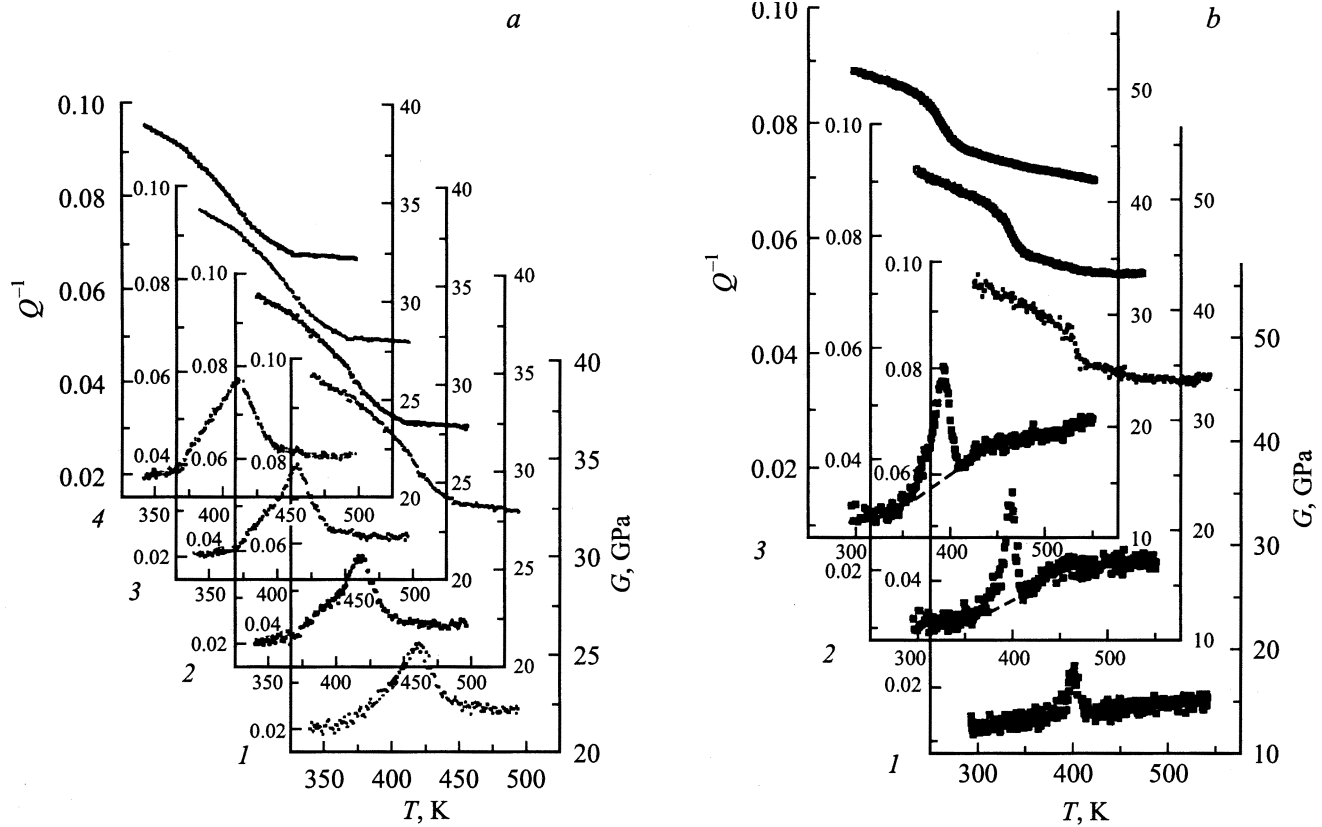


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G монокристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на частоте 30 мГц, для направления [100] (а) и [001] (б) при различных амплитудах относительной деформации ε , 10^{-5} : а) 1 — 4, 2 — 6, 3 — 8, 4 — 10; б) 1 — 2, 2 — 6, 3 — 10.

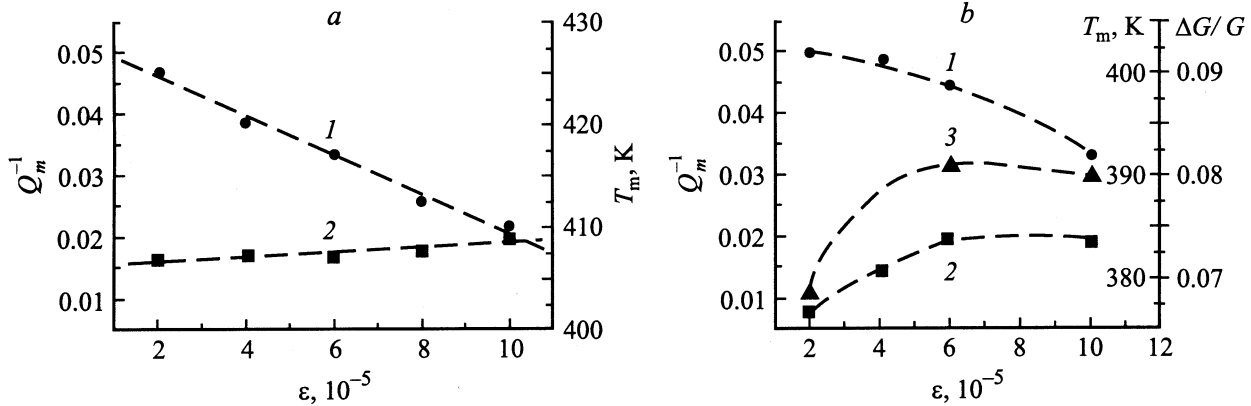


Рис. 2. Зависимости параметров диссипативного процесса T_m (1), Q_m^{-1} (2) и $\frac{\Delta G}{G}$ (3) от величины относительной деформации ε монокристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ для направлений [100] (а) и [001] (б).

да, полуширина и дефект модуля сдвига возрастают и при $\varepsilon = 10 \cdot 10^{-5}$ для направления [100] составляют $T_m = 410$ К, $Q_m^{-1} = 20 \cdot 10^{-3}$, $\Delta T_{1/2} = 33$ К, $\frac{\Delta G}{G} = 0.12$, а для направления [001] $T_m = 392$ К, $Q_m^{-1} = 20 \cdot 10^{-3}$, $\Delta T_{1/2} = 21$ К, $\frac{\Delta G}{G} = 0.08$, где $\Delta G = G_0 - G_\infty$, G_0 — значения модуля сдвига до аномалии, а G_∞ — после нее.

Кроме пика на зависимости $Q^{-1}(T)$ наблюдается также различие фона внутреннего трения Q_f^{-1} до аномалии

и после нее. При $T < T_m$ $Q_f^{-1} \approx 10 \cdot 10^{-3}$, при $T > T_m$ фоновое значение Q_f^{-1} возрастает на $12 \cdot 10^{-3}$ для направления [001] и на $4 \cdot 10^{-3}$ для направления [100].

Вышеупомянутые особенности поведения $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ при различных значениях ε свидетельствуют о том, что внутреннее трение в монокристалле тетрабората лития в данном диапазоне частот и температур является амплитудозависимым.

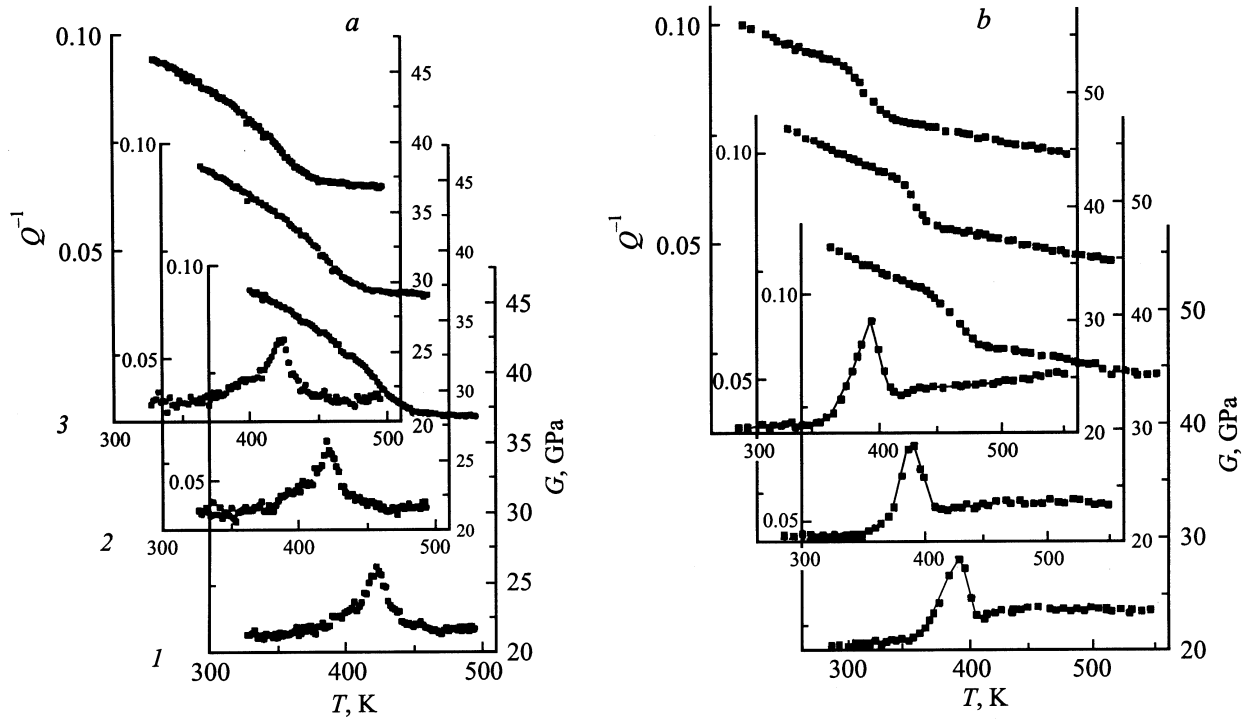


Рис. 3. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G монокристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на различных инфранизких частотах для направлений $[100]$ (a) и $[001]$ (b). f , mHz: a) 1 — 30, 2 — 50, 3 — 80; b) 1 — 10, 2 — 50, 3 — 100.

Как известно [7,8], для интерпретации амплитудозависимых эффектов внутреннего трения в кристаллических материалах часто используют представление о термически активированном перемещении некоторой диффундирующей частицы в многоступенчатом потенциальном рельефе, который является суперпозицией последовательности потенциальных ям одинаковой глубины. Тогда при гармонично переменном деформировании кристалла можно рассматривать движение ансамбля кинетических структурных единиц вдоль потенциального рельефа высотой H , наклон которого меняется с частотой f . Скорость движения такой кинетической частицы в однородном периодическом потенциальном поле задается выражением [7]

$$\frac{dx}{dt} = v_0 a \left\{ \exp \left[- \left(\frac{H - v\sigma}{kT} \right) \right] - \exp \left[- \left(\frac{H + v\sigma}{kT} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где v_0 — частота попыток преодоления частицей потенциального барьера, a — расстояние между барьерами, $v = -\frac{\partial H}{\partial \sigma}$ — скорость уменьшения H с увеличением механического напряжения σ (v иногда называют активационным объемом), $v\sigma$ — работа внешнего поля при перемещении частицы с эффективным активационным объемом через потенциальный барьер высотой H . Первый член в уравнении (1) характеризует скорость скачков в прямом, а второй — в обратном направлении.

При больших механических напряжениях $v\sigma \gg kT$ и выражение (1) может быть записано в виде

$$\frac{dx}{dt} = v_0 a \exp \left[- \left(\frac{H - v\sigma}{kT} \right) \right]. \quad (2)$$

В этом случае подвижность кинетической частицы будет зависеть от температуры и механического напряжения через член $v\sigma$, который содержит активационный объем. Очевидно, что приложение внешнего механического поля приведет к понижению потенциального барьера при попытках его преодоления частицей „по полю“ и повышению барьера в противоположном случае. Из приведенных соображений следует, что при возрастании механического напряжения и постоянной частоте деформирования ($f = \text{const}$) в области выполнения условия $v\sigma \gg kT$ температура максимума внутреннего трения T_m должна снижаться, что и наблюдается на рис. 1, 2. Согласно данным, приведенным на рис. 1, 2, при $\epsilon < 6 \cdot 10^{-5}$ высота максимума Q_m^{-1} с уменьшением ϵ резко падает. Следует ожидать, что при значительно меньших деформациях (порядка 10^{-6} – 10^{-7}) этот максимум может иметь более низкие значения, чем фоновые потери в образце. Аналогичным образом уменьшается и величина скачка фоновых потерь. Амплитуда аномалии при уменьшении амплитуды возбуждающего поля также заметно убывает.

Изменение частоты возбуждающего механического поля не приводит к сдвигу температуры максимума внутреннего трения и диапазона изменения $\partial G/\partial T$. Зависимости $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ при различных инфранизких частотах механических колебаний показаны на рис. 3, a, b. Как следует из этого рисунка, поведение кривой $G(T)$ в интервале температур 380–420 К подобно поведению упругих модулей при релаксационных процессах. В то же время температурный интервал

проявления и положение максимумов вышеупомянутых аномалий механических свойств очень слабо зависят от частоты, что указывает на отсутствие четко выраженной дисперсии и препятствует надежной оценке энергии активации по частотному сдвигу пиков. Такое частотное поведение механических свойств является характерным для амплитудозависимого внутреннего трения [8].

Как известно [9], в основе кристаллической структуры ЛТВ лежит анионная подрешетка, образованная трехмерной сеткой из бор-кислородных треугольников и тетраэдров, в каналах которой располагаются тетраэдрически координированные ионы лития. Они относительно слабо связаны с анионной подрешеткой и имеют несколько энергетически эквивалентных положений, поэтому при тепловом движении могут переходить из одного равновесного положения в другое. Термическая активация подвижности этих ионов в ЛТВ происходит при $T > 350$ К, что является причиной диэлектрических потерь и обуславливает наличие ионной проводимости в данных монокристаллах. Поскольку температурный интервал проявления аномалий механических свойств монокристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ при инфранизких частотах (рис. 1) практически совпадает с интервалом термической активации ионов лития, можно предположить, что обнаруженный максимум механических потерь обусловлен активацией подвижности ионов лития. В этом случае исследуемый монокристалл в температурном интервале 300–600 К можно рассматривать как две структурные подсистемы с различным температурным поведением механической жесткости. Тогда совокупность ионов лития можно принять за одну из таких подсистем. При возрастании температуры она дает пик внутреннего трения в области 390–410 К на общем фоне механических потерь в ЛТВ. Полученные результаты согласуются с данными по изучению диэлектрических свойств тетрабората лития [10–12], из которых следует, что в нем наблюдается ионная проводимость за счет подвижности Li^+ , имеющей термоактивационную природу.

Исходя из интенсивности максимума внутреннего трения $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ и его температурного положения, а также используя формулу из [13]

$$v = \left(\frac{2kT_m Q_m^{-1}}{N_0 G_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

мы оценили активационный объем и определили радиус кинетической частицы, который составил $r = 0.50$ Å. Данное значение близко по величине к классическому радиусу иона лития [14].

Как видно из рис. 1, 2, во всем исследованном температурном интервале абсолютные значения модуля сдвига, полученные на образце, ориентированном вдоль направления [001], в среднем на 25% больше, чем для ориентации [100]. Кроме того, скачок фонового значения внутреннего трения (при $T > 450$ К) в результате активации диссипативного процесса для направления [001] также значительно больше. Подобная анизотропия механических свойств свидетельствует об отличии мобильности катионной подрешетки в разных кристаллографических направлениях. Поскольку разница фоновых потерь

внутреннего трения при переходе через максимум для направления [001] больше, естественно полагать, что и подвижность катионов лития в данном направлении больше.

Таким образом, на основании результатов исследований внутреннего трения и модуля сдвига монокристалла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ в кристаллографических направлениях [100] и [001] на инфранизких частотах методом крутильных колебаний выявлены диссипативный процесс в интервале 390–410 К и анизотропия его механических свойств определены активационный объем и радиус кинетической частицы, значения которого близки к классическому радиусу иона лития.

Установлено, что максимум внутреннего трения в интервале 390–410 К обусловлен миграцией ионов лития из одного энергетически эквивалентного положения в другое под действием периодически меняющегося внешнего механического поля.

В области $T > T_m$ выявлен скачок фона внутреннего трения, обусловленный поглощением механической энергии подвижной катионной подрешеткой в интервале температур более высоких, чем температура аномалий $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$. Различная величина скачка фона Q^{-1} для кристаллографических направлений [100] и [001] может быть объяснена анизотропией подвижности катионов лития.

Список литературы

- [1] V.M. Rizak, I.M. Rizak, N.D. Baisa, V.S. Bilanich, K.V. Domoratski, V.V. Maslyuk, V.M. Holovey. Proc. IFM-10. Madrid. Spain (2001). P. 219.
- [2] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **26**, 9, 1991 (1990).
- [3] А.Э. Алиев, Р.Р. Валетов. ФТТ **34**, 10, 3061 (1992).
- [4] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, В.В. Воробьев, И.Т. Лысейко, Е.В. Чарная. ФТТ **32**, 9, 2826 (1990).
- [5] В.С. Биланич. Автореф. канд. дис. Ужгород. ун-т (1993). 24 с.
- [6] И.И. Турок, В.М. Головей, П.П. Пуга. Декларационный патент Украины № 32242, МПК⁶ С 01 В 35/12.
- [7] Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Мир, М. (1969). Т. 3. Ч. А. 579 с.
- [8] В.С. Постников. Внутреннее трение в металлах. Металлургия, М. (1969). 332 с.
- [9] С.Ф. Радаев, Л.А. Мурадян, Л.Ф. Малахова, Я.В. Бурак, В.И. Симонов. Кристаллография **34**, 6, 1400 (1989).
- [10] Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко, И.В. Гарапин. УФЖ **34**, 2, 226 (1989).
- [11] А.Э. Алиев, Р.Р. Валетов. Кристаллография **36**, 6, 1507 (1991).
- [12] М.М. Нассар, Б.Ф. Борисов, Е.В. Чарная, Я.В. Бурак, В.Т. Габриэлян. Вестн. ЛГУ. Сер. 4, 2, 82 (1991).
- [13] В.А. Берштейн, Ю.А. Емельянов, В.А. Степанов. ФТТ **22**, 2, 399 (1980).
- [14] Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. Современная кристаллография. Наука, М. (1979). Т. 2. 360 с.