

РАСПРОСТРАНЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФОНОНОВ В КЕРАМИКАХ И КРИСТАЛЛАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

С. Н. Иванов^{а*}, Е. П. Смирнова^б, А. В. Таранов^а, Е. Н. Хазанов^а

^а Институт радиотехники и электроники Российской академии наук
103907, Москва, Россия

^б Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 9 июля 1998 г.

Экспериментально изучены процессы фононного переноса в сегнетоэлектриках керамической и монокристаллической модификаций. Показано, что в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом эффективный коэффициент диффузии фононов $D_{eff} \propto T^{-5}$ в исследованном интервале температур 1.7–3.8 К. Наблюдаемая зависимость коррелирует с областью «плато» в теплопроводности для таких материалов. Для монокристалла $BaTiO_3$ выделено рассеяние на доменных стенках, результаты количественно согласуются с расчетами.

1. ВВЕДЕНИЕ

В работе экспериментально исследуются процессы распространения слабонеровновесных фононов при $\Delta T = T_h - T_0 \ll T_0$ (T_h — температура нагревателя, T_0 — температура бани) в ряде сегнетоэлектрических материалов монокристаллической и керамических модификаций. При использовании схемы тепловых импульсов [1], когда размер образцов в направлении движения потока фононов больше, чем их диффузионная длина, движение неравновесных фононов описывается обычным уравнением теплопроводности. Температурная зависимость максимума отклика болометра позволяет сделать выводы о механизме рассеяния фононов в материале, а в случае керамики — о структуре границ между зернами [2, 3].

Исследование сегнетоэлектрических материалов представляет интерес по крайней мере по двум обстоятельствам.

1. Выделение вклада рассеяния фононов на границах доменных стенок. К настоящему времени выполнено большое количество теоретических расчетов отражения и преломления когерентного ультразвука на доменных границах [4, 5]. Однако сколько-нибудь надежных экспериментальных результатов нет прежде всего ввиду малости величины отражения когерентной ультразвуковой волны от доменных границ [6, 7]. В работах [8, 9] сделана попытка выделить вклад доменных границ в рассеяние фононов теплового импульса в виртуальных сегнетоэлектриках $SrTiO_3$, $KTaO_3$ во внешних электрических полях. Интерпретация полученных результатов оказывается достаточно сложной.

2. Установление определяющего механизма рассеяния фононов теплового импульса в керамиках и кристаллах сегнетоэлектриков, для которых характерны аномалии

*E-mail: ivanov@mail.cplire.ru

низкотемпературной теплоемкости и теплопроводности и которые интерпретированы в рамках модели стеклоподобного поведения [10]. Эта модель предполагает, что в стеклах присутствуют дополнительные по сравнению с кристаллическими системами низкоэнергетические возбуждения, ответственные за низкотемпературную термодинамику и фононную кинетику стекол. Применительно к методу тепловых импульсов температурная зависимость времени прихода максимума фононной неравновесности в таких материалах рассчитана в [3, 11].

Экспериментальное исследование рассеяния фононов на границах доменных стенок в монокристалле и зернах керамики классического сегнетоэлектрика с острым фазовым переходом BaTiO_3 и в ряде керамик (и монокристаллов) с диффузионным фазовым переходом, таких как $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN), твердые растворы на их основе и $\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{La}_x$ ($x = 0.06-0.1$) (PZTL), и является целью настоящей работы.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все используемые в наших экспериментах образцы монокристаллов и керамик сегнетоэлектриков приготавливались по стандартным технологиям. Керамики были плотноупакованными с плотностью 97–98% от плотности монокристалла при среднем размере зерна $\approx 10^{-3}$ см.

Исследование структуры поверхности (скола) образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы Joal. Полученные микрофотографии позволяли на качественном уровне дать характеристику доменной структуры монокристаллического образца или зернистости керамики и ее межзеренных границ. Кинетика фононов при гелиевых температурах исследовалась методом тепловых импульсов, подробно изложенным в [1]. Напомним, что на пластину исследуемого материала напыляется с одной стороны золотая пленка, которая нагревается коротким ($\approx 10^{-7}$ с) импульсом тока и служит инжектором неравновесных фононов в образец. На другую сторону пластины наносится болометр из Sn в форме меандра, который имеет площадь 0.3×0.25 мм². Смещение рабочей точки болометра слабым магнитным полем ($\approx 2 \cdot 10^2$ Э) позволяло получить зависимости рассеяния неравновесных фононов от температуры в исследуемом образце в интервале 1.7–3.8 К. Мощность, рассеиваемая в нагревателе, выбирается достаточно малой, так что инжектированным фононам при анализе экспериментальных результатов можно приписывать температуру термостата (бани).

Основной измеряемой величиной в эксперименте являлось время t_{max} прихода на болометр максимума сигнала фононной неравновесности. Анализировалась его зависимость от температуры и особенностей структуры исследуемого образца.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные микрофотографии поверхности образцов представлены на рис. 1. Для монокристалла BaTiO_3 характерна достаточно совершенная структура доменов α -типа (рис. 1а). Граница между доменами представляет собой пространственную неоднородность параметра порядка r_c [12], которая играет роль эффективной толщины домен-

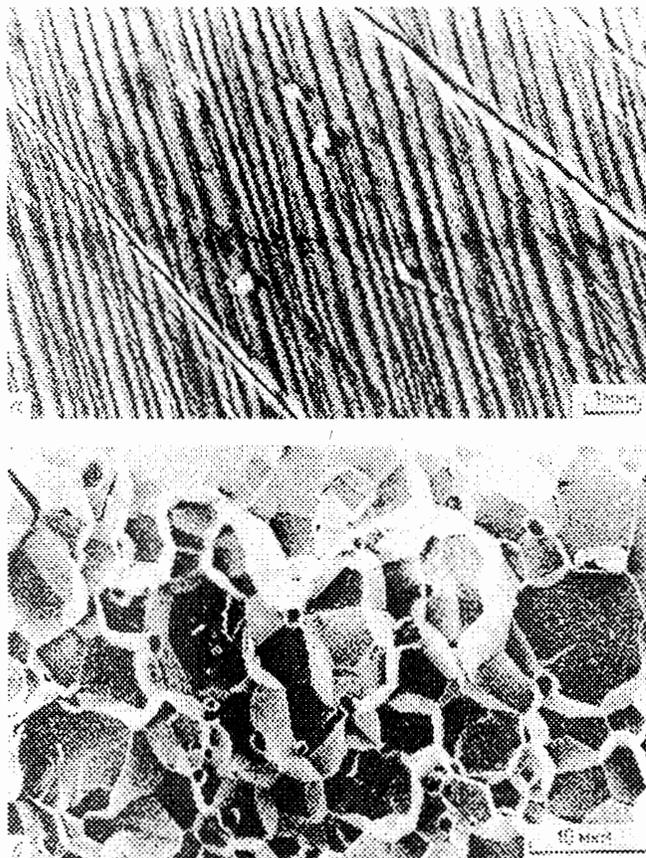


Рис. 1. Электронные фотографии *а)* полосовых доменов, лежащих в плоскости xy монокристалла $BaTiO_3$, и *б)* структуры скола образца керамики PMN, полученной методом горячего прессования

ной стенки. Можно полагать, что τ_c имеет величину нескольких постоянных решетки, т.е. $\tau_c \approx 20\text{--}30 \text{ \AA}$ для $BaTiO_3$, и всегда длина волны фононов в наших экспериментах $\lambda_{ph} \gg \tau_c$. В реальных кристаллах доменная стенка оказывается закрепленной на дефектах, неоднородностях кристалла на его границах и в области стенки, т.е. в слое толщиной $\sim \tau_c$ имеются упругие напряжения. Доменная структура определяет большинство практически важных свойств сегнетоэлектриков, и одна из целей настоящей работы — оценить ее вклад в кинетику фононов при низких температурах.

Для всех исследуемых керамик характерна плотная упаковка основной части ее зерен, большая часть которых похожа на кристаллиты (рис. 1б). Статистический анализ по большому количеству зерен позволял оценить средний размер зерна R для конкретного образца.

Переходя к анализу распространения неравновесных фононов, рассмотрим вначале характеристики, которые были общими для всех исследованных образцов сегнетоэлектриков. Так, для всех образцов кривые сигнала на болометре имели характерную

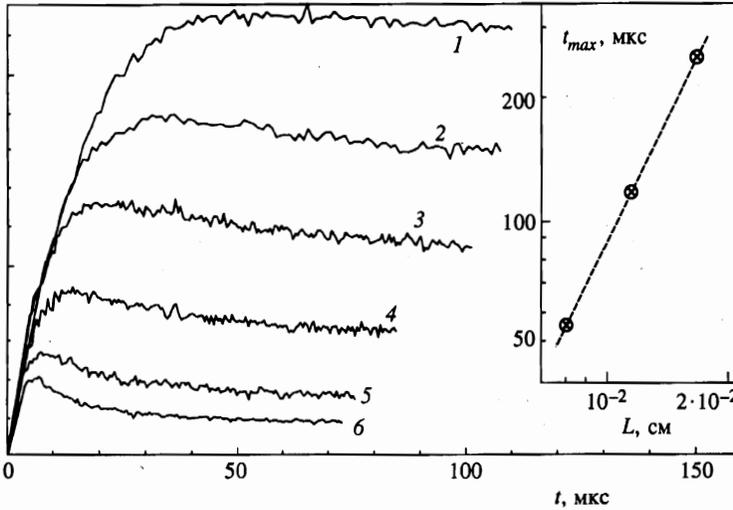


Рис. 2. Сигналы фононной неравновесности в образце керамики PMN, $L = 0.0085$ см: 1 — $T = 3.82$ К; 2 — 3.46 К; 3 — 3.15 К; 4 — 2.81 К; 5 — 2.46 К; 6 — 2.22 К. На вставке приведена зависимость t_{max} от длины образца керамики PMN, $T = 3.8$ К

для диффузионного распространения колоколообразную форму с хорошо выраженным максимумом. Серия кривых распространения теплового импульса для одного из материалов в образцах разной длины и серии температур представлена на рис. 2. Время t_{max} прихода максимума сигнала фононной неравновесности на болометр с хорошей точностью пропорционально L^2 , где L — размер исследуемой пластины в направлении потока фононов (см. вставку на рис. 2).

Знание величины t_{max} позволяет оценить эффективный коэффициент диффузии доминантной группы фононов: $D_{eff} \approx L^2/t_{max}$ [2]. Для большинства исследуемых нами материалов известны величины теплопроводности κ и теплоемкости C_v в области гелиевых температур. Это позволяет с помощью стандартного соотношения $D = \kappa/C_v$ вычислить значения коэффициентов диффузии фононов и сравнить их с результатами наших экспериментов. Оказалось, что для монокристалла и керамики BaTiO_3 эти значения расходятся не более чем на 10% [10, 13]. Для керамик PMN и PZTL расхождение больше, оно достигает двух раз [10, 14–16]. Мы не считаем такое расхождение принципиальным, поскольку есть определенные ограничения модели распространения фононов в керамических материалах [2] и возможны технологические различия при синтезе образцов.

Нам представляется, что наблюдение для всех наших образцов зависимости $t_{max} \propto L^2$ (рис. 2) и получение абсолютных значений коэффициентов диффузии доминантной группы фононов, хорошо коррелирующих с данными независимых измерений, свидетельствует в пользу адекватности модели диффузии [2, 3] нашим экспериментальным результатам и позволяет перейти к анализу температурных зависимостей t_{max} для установления механизма рассеяния фононов в исследуемых сегнетоэлектриках.

Зависимости t_{max} от температуры для исследованных образцов можно, следуя методологии, предложенной в [10], разделить на две группы: 1) сегнетоэлектрики с диффузионным (размытым) фазовым переходом и, соответственно, стеклоподобными ки-

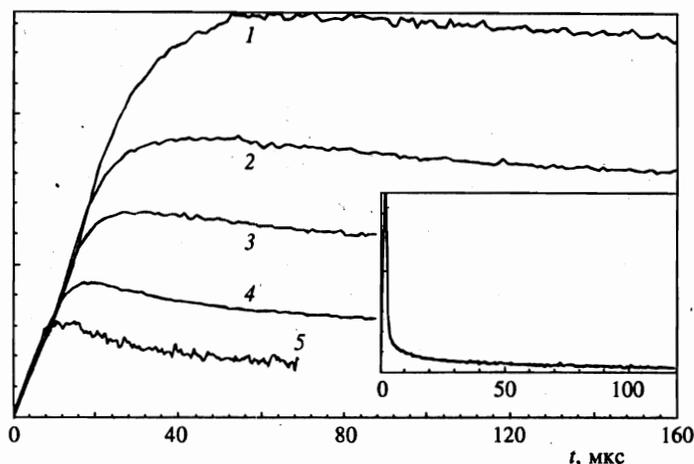


Рис. 3. Сигналы фоновой неравновесности в образце керамики PZTL, $L = 0.008$ см: 1 — $T = 3.81$ К; 2 — 3.43 К; 3 — 3.17 К; 4 — 2.8 К; 5 — 2.49 К. Вставка — сигнал фоновой неравновесности в образце керамики PZL, $L = 0.1$ см, $T = 3.82$ К

нетическими свойствами; 2) сегнетоэлектрики с резким переходом и кристаллическими кинетическими свойствами.

На рис. 3 представлены кривые распространения теплового импульса для ряда температур в типичном сегнетоэлектрике первой группы — в керамике $\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{La}_x$ ($x = 0.08$), в которой из-за введения примеси La появляется сильное ионное разупорядочение и нарушение трансляционной симметрии [10], а кинетические свойства становятся стеклоподобными. Для кривых на рис. 3 зависимость $t_{max} \propto T^5$ полностью соответствует теоретическим оценкам [3, 11] для области плато теплопроводности для стеклоподобных сегнетоэлектриков.

На вставке к рис. 3 представлены сигналы фоновой неравновесности для чистой керамики PZT без примеси Lu. Времена распространения заметно уменьшаются и равны единицам микросекунд. Можно использовать термин квазибаллистическое распространение. Напомним, что в керамике этого состава переход резкий, а кинетические свойства кристаллического типа [11].

Рассеяние фононов на низкоэнергетических колебательных возбуждениях, характерных для диэлектрических стекол, наблюдается для образцов твердых растворов керамик $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. Зависимости t_{max} от температуры для всех составов пропорциональны T^5 .

В целом анализ данных по сегнетоэлектрикам со стеклоподобными кинетическими свойствами позволяет утверждать, что метод тепловых импульсов четко регистрирует эти свойства в исследованном интервале температур 2–3.8 К по зависимости времени максимума сигнала фоновой неравновесности от температуры, $t_{max} \propto T^5$. На рис. 4 представлены кривые зависимости теплопроводности керамик PZTL, PMN, а также стекла SiO_2 из [10] от температуры с характерным участком плато в области ≈ 10 К. Там же приведены зависимости эффективных коэффициентов диффузии, полученные в наших экспериментах для исследованных материалов. Температурные интервалы областей плато и зависимости $D_{eff} \propto T^{-5}$ хорошо коррелируют между собой.

В пользу того что рассеяние на границах зерен мало и не проявляется в керамиках

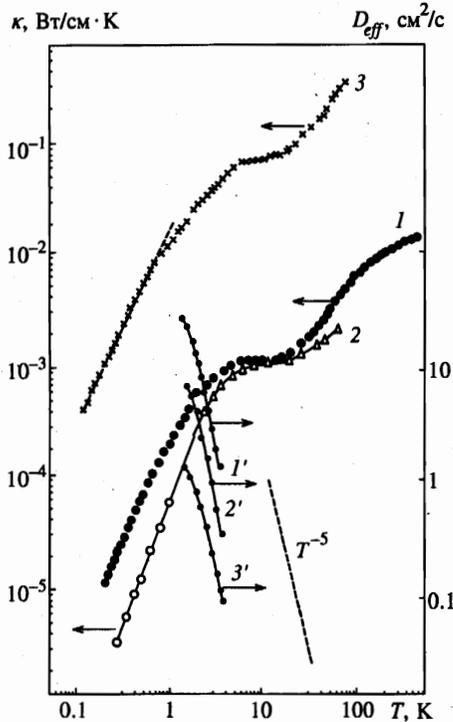


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности ряда керамик и стекла (1 — SiO_2 ; 2 — PMN; 3 — PZTL) и коэффициентов диффузии $D_{\text{eff}} = L^2/t_{\text{max}}$ (1' — SiO_2 ; 2' — PMN; 3' — PZTL) из экспериментов настоящей работы

со стеклоподобными свойствами в области низких температур, свидетельствуют прямые измерения коэффициента диффузии неравновесных фононов в монокристалле PMN, полученном методом горячего прессования (рис. 1б). При температуре $T = 3.8$ К в пределах ошибки измерений $D_{\text{eff}} = 2.5$ $\text{cm}^2/\text{с}$ как для монокристалла, так и для керамического образца.

Рассмотрим теперь поведение кривых фононной неравновесности для сегнетоэлектриков с острым фазовым переходом. Мы уже обращали внимание на то, что в образцах $\text{PbZn}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ без La распространение теплового импульса является квазибаллистическим (см. рис. 2). Результаты для классического сегнетоэлектрика BaTiO_3 представлены на рис. 5. Основная серия кривых относится к керамическому образцу толщиной $L = 1$ мм. Главный результат $\partial t_{\text{max}}/\partial T < 0$ является характерным для рассеяния при баллистическом движении фононов внутри зерна на тонком неупорядоченном интерфейсе между зернами, имеющем низкий акустический импеданс (малая плотность, много микропор на границе). В этом случае прохождение фононов через границу будет тем эффективнее, чем выше частота фононов или (в нашем случае) температура образца [17]. В нашем эксперименте оказалось $t_{\text{max}} \propto T^k$, где $k \approx -1$.

На вставке к рис. 5 представлены кривые фононной неравновесности для монокристалла BaTiO_3 , из которой следует, что $t_{\text{max}} \propto T^m$, где $m \approx 2$. Для монокристалла эффективный коэффициент диффузии фононов увеличивается в 10–20 раз, но главное,

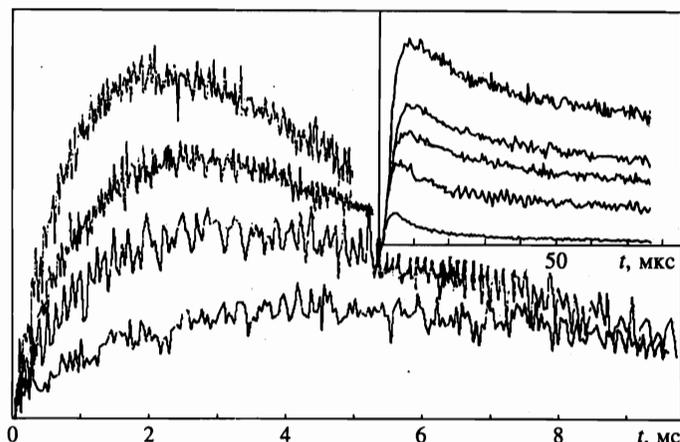


Рис. 5. Сигналы фоновой неравновесности в образце керамики BaTiO_3 , $L = 0.1$ см. На вставке приведены сигналы фоновой неравновесности в монокристаллическом образце BaTiO_3 , $L = 0.043$ см

меняется характер его зависимости от температуры.

Полученный результат позволяет однозначно утверждать, что в керамике BaTiO_3 вклад доменных границ в рассеяние фононов минимален и не проявляется в наших экспериментах. В монокристалле BaTiO_3 рассеяние фононов контролируется границами доменных стенок. Проведем некоторые количественные оценки. В модели диффузии неравновесных фононов [2, 3] величина t_{max} связана с эффективной длиной свободного пробега фононов простым соотношением

$$t_{max} = \frac{3}{2} \frac{L^2}{l_{eff} \bar{v}_s}, \quad (1)$$

где \bar{v}_s — средняя скорость фононов в образце. Используя данные образца (рис. 5), получаем l_{eff} (3.8 K) $\approx 10^{-3}$ см; с понижением температуры l_{eff} увеличивается.

Два соседних домена в сегнетоэлектрике представляют собой две различно ориентированные области одного и того же кристалла, связанные друг с другом одним или несколькими элементами симметрии. На их границе поток фононов может испытывать отражение. Такая задача была решена в [9] для распространения тепла в системе N плоскопараллельных слоев толщиной d . В [9] получено выражение для эффективной длины свободного пробега:

$$l_{eff} = \frac{L(1-s)}{1+sL/d}, \quad (2)$$

где $L = Nd$ — толщина образца, s — коэффициент отражения фононов от границы между слоями. Для наших образцов при комнатной температуре $d \approx 3 \cdot 10^{-5}$ см (см. рис. 1а), и мы полагаем, что величина d мало меняется при фазовых переходах, которые происходят при понижении температуры до гелиевой. Используя полученное выше экспериментальное значение $l_{eff} \approx 10^{-3}$ см, для коэффициента отражения имеем $s(3.8 \text{ K}) \approx 3 \cdot 10^{-2}$. Полученное значение представляется разумным в свете результатов работ [6, 7] и оценок коэффициента отражения потока фононов между зернами керамики корунда, $s = 2.6 \cdot 10^{-2}$ [18].

Проведенные оценки относятся к случаю, когда мы пренебрегаем рассеянием фононов на изменении упругости и плотности в самой доменной стенке. Учет отражения на флуктуациях плотности $\Delta\rho/\rho$ и упругости $\Delta c/c$ в области доменной стенки [5, 17] объясняет наблюдаемую температурную зависимость t_{max} в наших образцах. Количественные же оценки затруднены из-за незнания величин $\Delta\rho/\rho$ и $\Delta c/c$ в области доменной стенки.

В заключение отметим, что использованная техника распространения в сегнетоэлектриках неравновесных фононов позволяет уверенно выделить материалы со стеклоподобными свойствами в области гелиевых температур и количественно интерпретировать фононное рассеяние на доменных границах в монокристаллах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-0216810).

Литература

1. С. Н. Иванов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ 99, 1311 (1991).
2. S. N. Ivanov, A. G. Kozogezov, E. N. Khazanov, and A. V. Taranov, Sol. St. Comm. 83, 365 (1992).
3. V. I. Kozub, A. M. Rudin, and H. Schober, Phys. Rev. B 50, 6032 (1994).
4. Г. Г. Кессених, Д. Г. Санников, Л. А. Шувалов, Кристаллография 16, 350 (1971); 17, 345 (1972).
5. Г. Г. Кессених, Л. А. Шувалов, Изв. АН СССР, серия физ. 48, 1168 (1984).
6. С. Х. Есаян, В. В. Леманов, Г. А. Смоленский, Докл. АН СССР 217, 83 (1974).
7. В. В. Белов, О. Ю. Сердобольская, М. А. Сучкова, ФТТ 26, 556 (1984).
8. А. В. Суслов, ФТТ 34, 317 (1992).
9. В. Д. Каган, А. В. Суслов, ФТТ 36, 2672 (1994).
10. J. J. De Yoreo and R. O. Pohl, Phys. Rev. B 32, 5780 (1985).
11. В. И. Козуб, А. М. Рудин, ФТТ 38, 337 (1996).
12. Б. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Наука, Москва (1983).
13. W. N. Lawless, Phys. Rev. B 14, 134 (1976).
14. E. Fisher, W. Hassler, E. Hegenbarth, and V. I. Fritsberg, Phys. St. Sol. (a) 66, K169 (1981).
15. I. Henning, P. Frach, E. Hegenbarth, and V. I. Fritsberg, Phys. St. Sol. (a) 70, K7 (1982).
16. D. A. Ackerman, D. May, R. C. Potter, and A. C. Anderson, Phys. Rev. B 23, 3886 (1981).
17. A. G. Kozogezov, J. K. Wigmore, C. Erd et al., Phys. Rev. B 57, 7411 (1998).
18. М. Б. Мельников, А. А. Каплянский, Е. С. Феофилов, ФТТ 38, 1434 (1996).