

*Посвящается памяти К.С. Александрова*

## НИЗКОЧАСТОТНАЯ МЕХАНИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ CoO

© 2011 г. С. А. Гриднев

*Воронежский государственный технический университет*

*E-mail: s\_gridnev@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.07.2010 г.

В диапазоне температур от  $-180$  до  $20^\circ\text{C}$  на частотах порядка нескольких Герц изучено внутреннее трение  $Q^{-1}$  в кристаллах CoO, номинально чистых и с добавками Li. Легирование кристаллов CoO примесями Li приводит к появлению на температурной зависимости нового релаксационного максимума  $Q^{-1}$  при  $-115^\circ\text{C}$  на частоте 3 Гц. Возникновение этого максимума связывается с переориентацией упругого диполя  $\text{Co}^{3+}-\text{Li}^{1+}$  под действием внешних механических напряжений.

### ВВЕДЕНИЕ

Оксиды переходных металлов (в том числе и CoO) привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их использования в качестве модельных кристаллов для теоретических исследований [1], а также из-за наметившихся в последние годы практических применений в качестве высокотемпературных термоэлектрических материалов [2, 3]. Наибольший интерес представляют антиферромагнитные оксиды переходных металлов, легированные различными примесями, существенно изменяющими их свойства. Введение примеси (точечного дефекта) в кристалл создает локальные упругие искажения, в результате которых дефект взаимодействует с механическим напряжением, приложенным к кристаллу. Поэтому при изучении дефектов и их влияния на основные физические свойства часто используют метод внутреннего трения, который обладает высокой структурной чувствительностью и информативностью [4, 5]. Однако систематического изучения внутреннего трения  $Q^{-1}$  в антиферромагнитных оксидах подгруппы железа не проводилось, а в некоторых работах, посвященных этому вопросу, механические потери изучались только в килogerцевом диапазоне частот и в узком интервале температур в окрестности точки Нееля.

Целью данной работы являлось изучение влияния добавок Li на низкочастотное внутреннее трение  $Q^{-1}$  и модуль сдвига  $G$  в кристаллах CoO, выращенных методом электродугового переноса и полученных по керамической технологии.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Поликристаллические образцы CoO получали по обычной керамической технологии путем спекания тщательно перемешанного порошка квалификации “ч.д.а.” в воздушной среде. Монокристаллы CoO были выращены в электрической дуге постоянного тока на специально сконструированной установке. В качестве дуговых электродов использовались керамические стержни из оксида кобальта, которые предварительно отжигались в восстановительной атмосфере водорода при  $400^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч для получения электропроводности, достаточной для зажигания дуги. Рост кристалла происходит в результате сублимации вещества катода (температура горения дуги  $\sim 5000\text{ K}$ ), дальнейшего его транспорта и кристаллизации на аноде со скоростью 5–6 мм/ч. Для предотвращения растрескивания выращиваемых кристаллов ростовой объем окружен платиновым экраном. Выращенные кристаллические были диаметром 8–10 мм и длиной 30–40 мм подвергали отжигу при  $1400^\circ\text{C}$  в течение 6–8 ч для снятия термических напряжений. Плотность дислокаций в хорошо отожженных кристаллах, выявленная методом избирательного травления, составляла величину  $\sim 10^5\text{ см}^{-2}$ . Согласно данным спектрального анализа, концентрация примесей Ti, Ni, Si и Mg в образцах CoO не превышала  $10^{-2}$  мас. %.

Внутреннее трение  $Q^{-1}$  и модуль сдвига  $G$  кристалла измеряли методом обращенного крутильного маятника [6] при амплитуде деформации образца  $10^{-5}$  в диапазоне температур от  $-180$  до  $20^\circ\text{C}$ . Величины  $Q^{-1}$  и  $G$  оценивали по измеренным в эксперименте значениям декремента затухания и резонансной частоты маятниковой си-

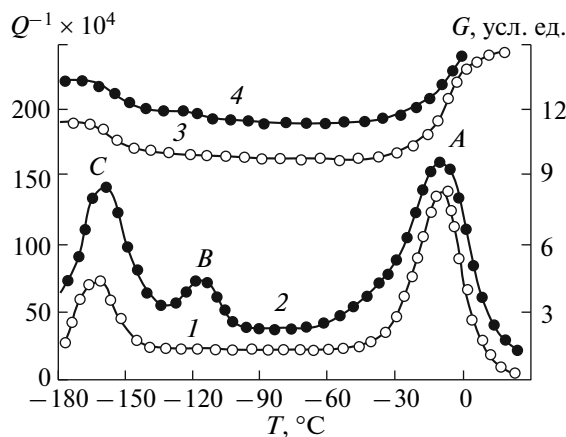


Рис. 1. Температурные зависимости  $Q^{-1}$  (1, 2) и  $G$  (3, 4) для поликристаллических образцов CoO без добавок (1, 3) и с добавкой 0.1 мас. % Li (2, 4). Частота 3 Гц.

стемы с погрешностями 10 и 5% соответственно. Образцы для исследований  $Q^{-1}$  и  $G$  имели вид прямоугольных брусков размером  $2 \times 2 \times 30$  мм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На температурной зависимости  $Q^{-1}$ , измеренной для номинально чистого поликристаллического CoO на частоте  $\sim 3$  Гц, наблюдаются два пика, обозначенные буквами A и C при температурах  $-164$  и  $-20^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 1, кривая 1). Температурная зависимость  $G$  в области пика A обнаруживает резкий рост с повышением температуры (кривая 3), что связано со структурным фазовым переходом, а в области пика C имеет характерный для релаксационных процессов вид уступа. Введение в керамику добавки 0.1 мас. % Li приводит к появлению при  $-115^\circ\text{C}$  еще одного пика внутреннего трения, обозначенного на рисунке буквой B (кривая 2), чему соответствует ступенчатое изменение модуля сдвига  $G$  (кривая 4). Таким образом, температурный спектр механических потерь в легированном CoO имеет сложный вид. Не обсуждая природу пиков A и C, остановимся на вопросах, связанных с возможными физическими процессами, ответственными за пик B.

Прежде всего отметим, что возникновение пика B связано с введением в кристалл CoO добавки Li, так как в кристаллах без добавок такая аномалия  $Q^{-1}$  отсутствует. Пик B является релаксационным, об этом свидетельствует его смещение в сторону более высоких температур при увеличении частоты. Энергия активации релаксационного процесса, определенная по температурному смещению пика  $Q^{-1}$  при изменении частоты, составила  $0.3 \pm 0.1$  эВ, а предэкспоненциальный мно-

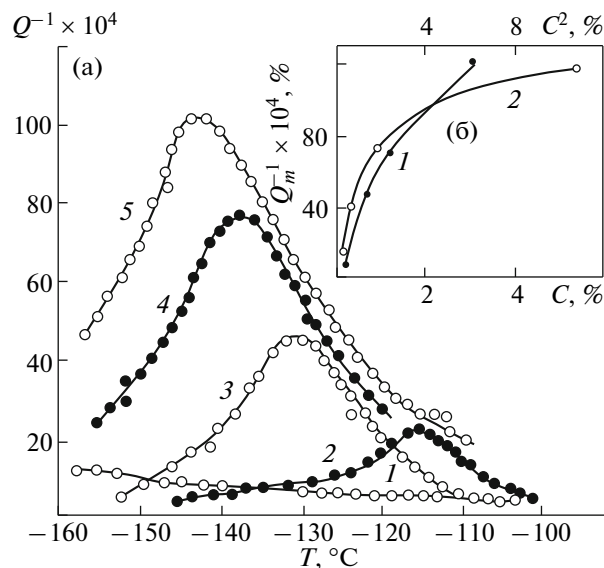


Рис. 2. Температурные зависимости  $Q^{-1}$  в CoO при разном содержании добавки Li, мас. % (а): 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 3.0. Частота 3 Гц. На врезке (б): Зависимость высоты пика  $Q_m^{-1}$  от концентрации (1) и квадрата концентрации (2) добавки Li.

житель в уравнении Аррениуса  $\tau_0 = 10^{-12}$  с. Высота  $Q_m^{-1}$  пика B растет при увеличении концентрации добавки Li до 3 мас. %, одновременно пик  $Q^{-1}$  смещается вниз по шкале температур (рис. 2а).

В поликристаллических образцах твердых растворов механические потери можно рассматривать на основе модели Вагнера, согласно которой потери обусловлены перестройкой межзеренной структуры, возникшей в процессе спекания керамических образцов. Однако в наших экспериментах пик B присутствует на температурной зависимости  $Q^{-1}$ , снятой не только для керамических образцов, но и для монокристаллов CoO с добавкой 0.1 мас. % Li. При этом энергия активации и  $\tau_0$  имеют те же значения, что были получены для керамических образцов. Этот факт свидетельствует о том, что релаксационный процесс, ответственный за пик B, не связан с зернограничной релаксацией.

По-видимому, природа обсуждаемого пика B не является дислокационной, поскольку изменение плотности дислокаций почти на два порядка путем предварительного пластического деформирования кристалла практически не повлияла на высоту максимума  $Q^{-1}$  (рис. 3).

Пик внутреннего трения в кристаллах CoO: Li (пик B) не изменяется в результате воздействия на кристалл статического механического напряжения величиной до  $5 \times 10^6$  Н/м<sup>2</sup>, что делает маловероятным доменный механизм потерь, так как за-

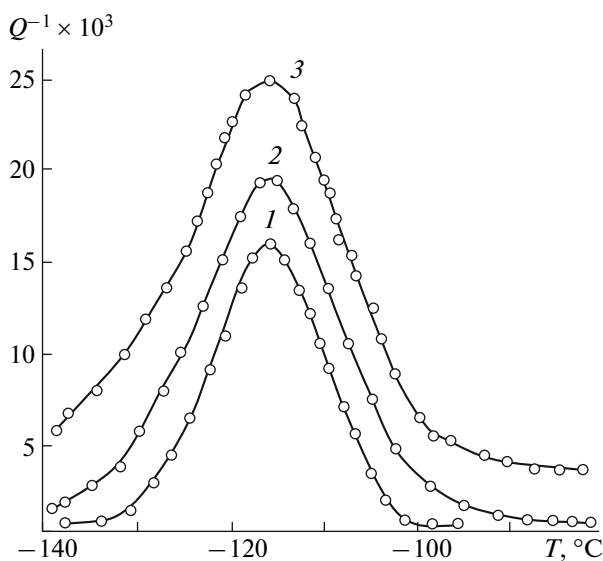


Рис. 3. Температурные зависимости  $Q^{-1}$  в окрестности пика  $B$  для монокристалла  $\text{CoO} + 0.1 \text{ мас. \% Li}$  при разной плотности дислокаций: 1 –  $5 \times 10^5$ ; 2 –  $5 \times 10^6$ ; 3 –  $5 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Частота 3 Гц.

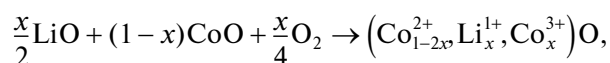
метная перестройка доменной структуры происходит уже при напряжении  $10^5 \text{ Н/м}^2$  [7].

Рентгеновский анализ образцов твердого раствора  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  показал, что растворимость Li сохраняется вплоть до  $x = 0.2$ , т.е. исследованные в работе образцы были однофазными, и особенности обнаруженной механической релаксации нельзя объяснить явлениями, происходящими в другой фазе.

Проанализируем возможные виды неупругой релаксации, обусловленной точечными дефектами, которые могут возникнуть в кристаллической решетке  $\text{CoO}$  при добавлении в нее инородного атома. В качестве таких дефектов могут выступать атомы внедрения, атомы замещения и вакансии, поэтому надо выяснить, какой тип дефектов создают атомы Li, введенные в решетку  $\text{CoO}$ .

Окись кобальта имеет кристаллическую решетку со структурой типа NaCl и плотноупакованной кислородной подрешеткой ( $a = 4.26 \text{ \AA}$ ). Все октаэдры в решетке заняты ионами  $\text{Co}^{2+}$ . Стехиометрическую  $\text{CoO}$  получить весьма сложно. Обычно она содержит определенный избыток кислорода вследствие фактического недостатка металла. В связи с необходимостью сохранения электрической нейтральности кристалла это приводит к появлению в решетке  $\text{CoO}$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  с избыточным положительным зарядом. Оценка, сделанная в [8] с учетом потенциалов ионизации Co, сродства кислорода к электрону и потенциала Маделунга, показала, что образование ионов  $\text{Co}^{3+}$  энергетически выгоднее возникновения анионов  $\text{O}^{1-}$ . Таким образом, в  $\text{CoO}$  в окта-позициях наря-

ду с ионами  $\text{Co}^{2+}$  возникают и ионы  $\text{Co}^{3+}$ . Тот факт, что нестехиометрический электронейтральный кристалл  $\text{CoO}$  характеризуется наличием катионных вакансий, подтверждается дырочной проводимостью исследуемых кристаллов и меньшим значением плотности по сравнению с теоретической плотностью [8]. Уменьшение плотности образцов твердого раствора  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  с ростом  $x$  свидетельствует о замещении в решетке тяжелых атомов Co более легкими атомами Li. Монотонное уменьшение параметра элементарной ячейки в твердом растворе  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  при увеличении концентрации добавки Li также свидетельствует в пользу того, что ионы Li (ионный радиус  $R_{\text{Li}^+} = 0.78 \text{ \AA}$ ) замещают ионы Co (ионный радиус  $R_{\text{Co}^{2+}} = 0.82 \text{ \AA}$ ), так как  $R_{\text{Li}^+} < R_{\text{Co}^{2+}}$ . Это предположение подтверждает также следующий факт. Если считать, что образование твердого раствора  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  происходит в соответствии с реакцией



т.е. если ион Li замещает Co – основной катион раствора, то в этом случае электропроводность  $\sigma$  составов с разной концентрацией примесных атомов Li должна увеличиваться пропорционально содержанию Li. В эксперименте наблюдалось именно такое поведение  $\sigma$  от  $x$ .

Таким образом, рассмотренная выше совокупность экспериментальных фактов свидетельствует о том, что Li предпочтительно замещает основной катион Co в кристаллах  $\text{CoO}$ .

Из релаксационных процессов, обусловленных точечными дефектами в кристаллах, наиболее хорошо изучены релаксация Сноэка, релаксация Зинера и релаксация пары “вакансия – примесь замещения” [9–11].

Релаксация Сноэка [9, 11] обусловлена примесными атомами внедрения (обычно менее 0.1 ат. %), растворенными в ОЦК-решетке кристаллов и действующими как упругие диполи тетрагональной симметрии. Внедренный атом примеси совершает термически активируемые скачки в соседние положения, при этом ось диполя каждый раз переориентируется на  $90^\circ$ , что сопровождается механическими потерями. Высота релаксационного пика  $Q^{-1}$  изменяется линейно с концентрацией, а энергия активации пика  $Q^{-1}$  является энергией активации миграции примесных атомов внедрения. Поскольку исследуемый твердый раствор  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  представляет собой твердый раствор замещения, а не внедрения, то интерпретация закономерностей низкочастотного пика  $Q^{-1}$  в рамках механизма Сноэка маловероятна.

В твердых растворах замещения может наблюдаться релаксация, связанная с изменением отно-

сительного расположения атомов в сплаве под действием внешних напряжений — так называемая релаксация Зинера [9, 10]. При низких концентрациях примеси высота релаксационного пика  $Q^{-1}$ , согласно этому механизму, пропорциональна квадрату концентрации растворенных атомов, а энергия активации представляет собой энергию активации диффузии примесных атомов. Релаксационный пик  $B$  внутреннего трения в низкотемпературной фазе кристалла CoO, легированного Li, по-видимому, не является зинеровским, поскольку, во-первых, высота пика  $Q_m^{-1}$  не пропорциональна квадрату концентрации легирующей добавки Li (рис. 2б, кривая 2), а во-вторых, энергия активации пика  $B$  (равная 0.3 эВ) гораздо меньше энергии активации диффузии атомов Li в CoO, которая, согласно [8], составляет 1.2 эВ.

В ионных кристаллах при неизоэлектронном замещении ионов наблюдаются также релаксационные процессы, обусловленные образованием пар “вакансия — примесный атом замещения” [12, 13]. Благодаря кулоновскому взаимодействию иона примеси и вакансии в таких системах возникает упругий диполь, переориентация которого под действием внешних механических напряжений и является причиной внутреннего трения. Энергия активации такого процесса должна быть близка к энергии активации диффузии атомов в кристалле, поэтому такой механизм также не может быть ответствен за релаксационный пик  $B$  в CoO: Li, энергия активации которого заметно меньше.

Особенности поведения низкочастотного внутреннего трения в CoO с добавками Li можно объяснить на основе модели перескоков носителей заряда, рассмотренной в [14]. Суть механизма релаксации заключается в следующем. Если в решетку диэлектрика ввести иновалентный атом примеси, то это приведет к появлению дырки или электрона, которые затем могут быть захвачены примесью. Таким образом, в решетке кристалла создается электрический и упругий диполь, переориентация которого под действием внешних механических напряжений приводит к релаксации, связанной с перемещением дырки или электрона.

Известно, что чистый кристалл CoO является полупроводником  $p$ -типа со структурой типа NaCl, причем, согласно оценкам, образование катионов  $Co^{3+}$  энергетически выгоднее, чем возникновение анионов  $O^{1-}$ . Добавка иона  $Li^{1+}$  приводит к появлению электрического диполя  $Li^{1+} - Co^{3+}$ . При достаточно низких температурах дырка связана с  $Li^{1+}$  силами кулоновского взаимодействия. Она может перемещаться вокруг иона  $Li^{1+}$  по ближайшим к нему ионам  $Co^{2+}$ . При этом диполь  $Li^{1+} - Co^{3+}$  изменяет свою ориентацию, что

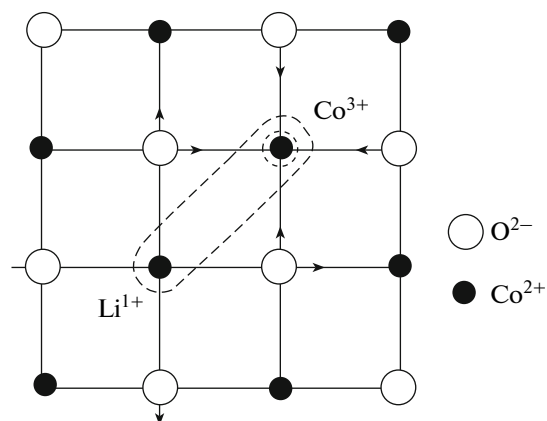


Рис. 4. Схема образования упругого диполя в кристалле CoO, легированном ионами Li.

вызывает определенные искажения решетки, так как ионы кислорода отталкиваются эффективным отрицательным зарядом иона  $Li^{1+}$  в решетке CoO и притягиваются эффективным положительным зарядом иона  $Co^{3+}$  (рис. 4). Эффект усиливается тем, что ионный радиус  $Co^{3+}$  (0.82 Å) больше, чем у  $Li^{1+}$  (0.78 Å). В результате вокруг иона  $Co^{3+}$  образуется уплотнение, а вокруг иона  $Li^{1+}$  разрежение. Поэтому пара  $Li^{1+} - Co^{3+}$  является не только электрическим, но также и механическим диполем. Переориентация диполя может осуществляться как в переменном электрическом поле, так и под действием переменных механических напряжений в результате перескоков дырки по ионам  $Co^{3+}$ , являющимися ближайшими соседями  $Li^{1+}$ . При этом максимум потерь должен наблюдаться при частоте измерительного поля, равной частоте перескока дырок.

Очевидно, образование упругого диполя  $Me^{1+} - Co^{3+}$  возможно в тех случаях, когда  $Me^{1+}$  имеет более низкое значение электроотрицательности по сравнению с  $Co^{3+}$  и более высокую величину второго ионизационного потенциала по сравнению с третьим потенциалом ионизации  $Co^{3+}$ .

Если брать в качестве примесной добавки щелочные элементы, например, Li, Na или K, то, согласно написанному выше критерию, к образованию упругого дипольного центра в CoO (а следовательно, к релаксационному пику  $Q^{-1}$ ) должны приводить добавки Li и Na. Это связано с тем, что электроотрицательность Co (равная 1.7) больше, чем у Li (1.0) или Na (0.5), а вторые потенциалы ионизации Li (75.62 эВ) и Na (47.30 эВ) превосходят 3-й потенциал ионизации Co (33.49 эВ). Электропроводность таких твердых растворов должна увеличиваться с ростом концентрации примесной добавки, так как каждый примесный атом приводит к образованию дырки. В отличие от добавок Li и Na примесные атомы K не должны

вызывать образование дипольной пары  $K^{1+}-Co^{3+}$  по следующим соображениям. Хотя электроотрицательность К (равная 0.8) близка по величине к электроотрицательности Li и Na, но 2-й потенциал ионизации атома К (31.70 эВ) меньше 3-го потенциала ионизации атома Со [15]. Следовательно, для обеспечения условия электронейтральности атом К должен быть дважды ионизирован, в этом случае диполь не образуется.

Таким образом, полученные результаты позволяют считать, что релаксационный процесс, ответственный за пик В в СоО: Li, обусловлен переориентацией упругих диполей  $Co^{3+}-Li^{1+}$  под действием переменного внешнего напряжения. Предполагается при этом, что ион кислорода сохраняет свой двойной заряд из-за большого значения сродства к электрону, а ион лития – один положительный заряд из-за того, что имеет высокий второй ионизационный потенциал. В результате каждый акт замещения иона  $Co^{2+}$  на ион  $Li^{1+}$  сопровождается образованием одного иона  $Co^{3+}$  и одной дырки. Тогда увеличение концентрации примеси Li в решетке СоО приводит к такому же увеличению числа ионов  $Co^{3+}$ , дающих вклад в механическую релаксацию, и числа дырок, обуславливающих электрическую проводимость кристалла. По-видимому, элементарный механизм, ответственный за пик В и электропроводность, является общим, что согласуется с одинаковой зависимостью энергий активации релаксационного процесса и электропроводности от концентрации добавки лития.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-97500 р\_центр\_a).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Метфессель З., Мамтус Д.* Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972. 405 с.
2. *Fujita K., Mochida T., Nakamura K.* // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1. 2001. V. 40. P. 4644.
3. *Funahashi R., Mihara T., Mikami M. et al.* // Appl. Phys Lett. 2004. V. 85. P. 1036.
4. *Гриднев С.А., Павлов В.С., Постников В.С., Турков С.К.* // Аналитические возможности метода внутреннего трения. М.: Наука, 1973. 196 с.
5. *Gridnev S.A.* // Ferroelectrics. 1990. V. 112. P. 107.
6. *Gridnev S.A., Kosilov A.T.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 1538.
7. *Кристьян Д.* Фазовые превращения. М.: Мир, 1968. 272 с.
8. *Мень А.Н., Воробьев Ю.П., Чуфаров Г.И.* Физико-химические свойства нестехиометрических оксидов. Л.: Химия, 1973. 223 с.
9. *Новик А., Бери Б.* Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
10. *Golovin I.S., Jager S., Semin V.A. et al.* // Solid State Phenomena. 2008. V. 137. P. 69.
11. *Weller M., Wegst U.G.K.* // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 521–522. P. 39.
12. *Wachman J.B.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. № 2. P. 517.
13. *Dreyfus R.W.* // Phys. Rev. 1961. V. 121. № 6. P. 1675.
14. *Гриднев С.А.* Механизмы внутреннего трения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках. дисс.... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ЛПИ, 1983.
15. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.