

УДК 534.28:539.219.2

Ю.О. Семеренко<sup>1</sup>, В.Д. Нацик<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>ФТНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України, пр. Леніна, 47, 61103, Харків

e-mail: semerenko@ilt.kharkov.ua

<sup>2</sup>ХНУ ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, 61022, Харків

e-mail: natsik@ilt.kharkov.ua

## СПЕКТРОСКОПІЯ КРИСТАЛІВ З ВИПАДКОВИМ РОЗПОДІЛОМ СТРУКТУРНИХ ДЕФЕКТІВ (СПОТВОРЕНЬ) ДЛЯ ВИПАДКУ РЕЛАКСАЦІЙ ДЕБАЯ ТА КОІВИ-ХАСІГУТІ

Для отримання інформації стосовно фізичних механізмів релаксації в твердих тілах зручні методи динамічної спектроскопії, що полягають в реєстрації піків поглинання, та їх аналізі з метою отримання параметрів релаксаторів. Аналіз термічно активованих релаксаційних процесів в реальних кристалах ускладнюється наявністю випадкових локальних спотворень, які призводять до статистичного розкиду параметрів релаксаторів та суттєво змінюють як положення, так і форму піків релаксаційного поглинання.

Запропоновано новий метод аналізу таких піків, що дозволяє отримати емпіричні оцінки для параметрів релаксації, який ґрунтується на аналізі форми та положення піків поглинання при одному значенні частоти.

**Ключові слова:** спектроскопія, релаксація Дебая, релаксація Коїви-Хасігуті, структурний дефект, релаксаційний пік поглинання.

### Вступ

При збудженні твердих тіл зовнішніми полями порушена рівновага спонтанно відновлюється, однак цей релаксаційний процес відстає за часом від зміни параметра, що характеризує зовнішній вплив. Тривалість процесу у найпростіших випадках характеризується деяким часом релаксації  $\tau$ , а у більш складних випадках – безліччю часів релаксації. Збудження може здійснюватися прикладанням механічного напруження, магнітного або електричного поля, а релаксація називається відповідно механічною, магнітною, діелектричною. Для отримання інформації стосовно фізичних механізмів релаксації в твердих тілах зручними є методи динамічної спектроскопії, що використовують малоамплітудні гармонічні збудження з періодом близько часу релаксації  $\tau$ . В цих експериментах на тіло, що досліджується діє збудження  $\alpha = \alpha_0 e^{i\omega t}$  з амплітудою  $\alpha_0$ , круговою частотою  $\omega$  та реєструється його відгук  $\beta = \beta_0 e^{i(\omega t - \varphi)}$ , де  $\beta_0 = \beta_0(\omega)$  - амплітуда

відгуку, а  $\varphi = \varphi(\omega)$  - зсув по фазі відгуку від зовнішнього збудження. Лінійність відгуку та його періодичність з частотою  $\omega$  забезпечується малою амплітудою  $\alpha_0$ . Співвідношення

$\frac{\beta}{\alpha} = M^*(\omega) = M_1(\omega) - iM_2(\omega)$  називається комплексною сприйнятливістю матеріалу. Для коливань конкретного фізичного типу  $M_1(\omega)$  має зміст динамічного модуля пружності, динамічної магнітної або діелектричної сприйнятливості. Відношення  $\frac{M_2(\omega)}{M_1(\omega)} = \text{tg}\varphi(\omega)$  характеризує дисипацію

енергії відповідного коливального процесу, що обумовлена релаксацією.

### Аналіз піків релаксаційного поглинання в реальних кристалах

При описі динамічного збудження реальних матеріалів як макроскопічні характеристики релаксації зручно використовувати дефект сприйнятливості

(модуля)  $\frac{\Delta M(\omega)}{M_\infty}$ , де  $M_\infty$  - нерелаксована сприйнятливність та зворотна добротність  $Q^{-1}(\omega)$ , що характеризує поглинання.

На температурній залежності зворотної добротності  $Q^{-1}(T)$  в кристалічних матеріалах дуже часто спостерігаються піки, що обумовлені резонансною взаємодією зовнішнього впливу з термічно активованими релаксаторами (точковими дефектами, сегментами дислокаційних ліній, вакансіями і т.п.), для яких час релаксації  $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right)$ , де  $\tau_0$  та  $U_0$  - період спроб та енергія активації елементарного релаксатора,  $k$  - постійна Больцмана,  $T$  - температура. В цьому випадку температурно-частотна залежність зворотної добротності описується відомими співвідношеннями [1, 2]:  $Q^{-1}(T, \omega) = C_r \Delta_0 \cdot f(\omega\tau)$ ; де  $\Delta_0$  та  $C_r$  - вклад окремого релаксатора та їх концентрація,  $\omega$  - частота коливань, а  $f(\omega\tau)$  - позитивна функція з гострим максимумом в області  $\omega\tau \approx 1$ . Конкретний вид цієї функції та точне положення її максимуму залежить від фізичної природи релаксаторів. Більшість відомих релаксаторів можливо розділити на два класи [2]: **1.** Релаксатори Дебая, для яких термічна активація відбувається одночасно як в прямому, так і в зворотному напрямку по відношенню до збуджуючого впливу; **2.** Релаксатори Коїви-Хасігуті, для яких термічна активація стимулює переходи тільки в прямому напрямку. Відповідні аналітичні співвідношення для функції  $f(\omega\tau)$  мають вигляд:

$$f_D(\omega\tau) = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2},$$

$$f_{K-H}(\omega\tau) = \frac{\omega^2\tau^2}{2(1 + \omega^2\tau^2)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2\pi}{\omega\tau}\right) \right] \quad (1)$$

При фіксованому значенні кругової частоти  $\omega$  системі однакових релаксаторів відповідає пік поглинання з температурою  $T_p^{(0)} = \frac{U_0}{k\alpha}$ , де параметр  $\alpha$  має значення:

$$\alpha_D = -\ln \Omega, \quad \alpha_{K-H} = \ln 2.67 - \ln \Omega, \quad \Omega = \omega\tau_0.$$

Стандартний метод аналізу таких піків, що дозволяє отримати емпіричні оцінки для параметрів  $\tau_0$  та  $U_0$ , потребує реєстрації в експерименті зсуву  $T_p^{(0)}$  при зміні частоти  $\omega$ , що пов'язано з низкою методичних ускладнень та не забезпечує достатньо високу точність оцінок. Більш того, аналіз піків ускладнюється наявністю в структурі реальних кристалів випадкових локальних дефектів (спотворень), які призводять до статистичного розкиду параметрів  $\tau_0$  та  $U_0$ , а також суттєво змінюють як  $T_p \neq T_p^{(0)}$ , так і форму піків поглинання (див. рис. 1). В області низьких температур  $kT \ll U_0$  головну роль відіграють випадкові відхилення енергії активації  $U \neq U_0$  [3].

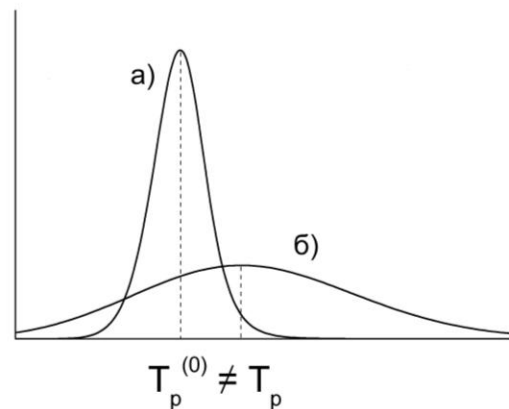


Рис. 1. Еволюція піка релаксаційного поглинання в кристалі з випадково розподіленими спотвореннями структури (дефектами): а) ідеальна модель з єдиним часом релаксації; б) реальний кристал з випадковим розподілом спотворень структури та часів релаксації.

Вплив статистичного розкиду значень енергії активації  $U$  поблизу затравочного значення  $U_0$  будемо описувати за допомогою функції розподілу [3, 4]

$$P(U) = \left( \frac{U}{U_0 D \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[ - \left( \frac{U - U_0}{D \sqrt{2}} \right)^2 \right], \quad (2)$$

$D \ll U_0$

якій відповідає усереднене значення зворотної добротності:

$$\bar{Q}^{-1}(T, \omega) = C_r \Delta_0 \cdot \bar{f}(T, \omega),$$

$$\bar{f}(T, \omega) = \int_0^{\infty} f(T, \omega) P(U) dU, \quad (3)$$

Як головні характеристики піка розглянемо його температуру  $T_p$ , висоту  $\bar{Q}^{-1}(T_p)$ , а також точки перегинів  $T_k^{(-)}$  і  $T_k^{(+)}$  на залежностях  $\bar{Q}^{-1}(T)$  зліва та справа від вершини піка релаксаційного поглинання (див. рис. 2).

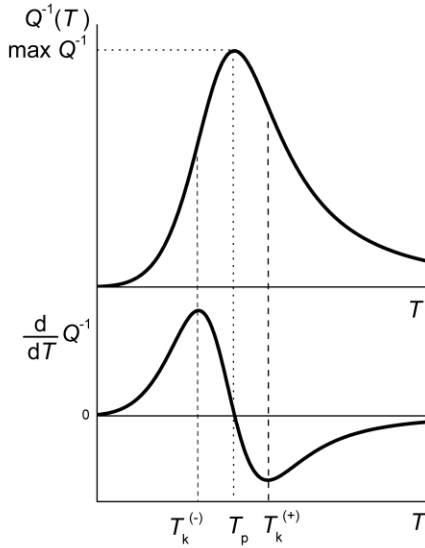


Рис. 2. Параметри піка релаксації, що зручно вимірювати експериментально: температура локалізації  $T_p$ , висота  $\bar{Q}^{-1}(T_p)$ , точки перегинів  $T_k^{(-)}$  і  $T_k^{(+)}$  на залежностях  $\bar{Q}^{-1}(T)$  зліва та справа від вершини піка.

### Релаксація Дебая

У випадку релаксації Дебая статистичне усереднення призводить до функції

$$\bar{f}_D(T, \omega) = \frac{\Theta^2 \Omega}{\alpha_D^2 d \sqrt{\pi}} \times$$

$$\times \int_1^{\infty} \exp \left[ - \left( \frac{\Theta \ln x - \alpha_D}{\alpha_D d} \right)^2 \right] \cdot \frac{\ln x}{1 + \Omega^2 x^2} \cdot dx, \quad (4)$$

де  $\ln x = \frac{U}{kT}$ ,  $\Theta = \frac{kT \alpha_D}{U_0} = \frac{T}{T_p^{(0)}}$ ,  $d = \frac{D \sqrt{2}}{U_0}$ .

Чисельний аналіз (4) дозволив отримати аналітичні апроксимації:

$$T_p = T_p^{(0)} (1 + 0.2 \cdot d),$$

$$T_p - T_k^{(-)} = T_p^{(0)} \left( \frac{1}{\alpha_D} + 0.55 \cdot d \right),$$

$$T_k^{(+)} - T_p = T_p^{(0)} \left( \frac{7}{8\alpha_D} + 0.55 \cdot d \right),$$

$$\max \bar{f}_D(T, \omega) = 0.5 \cdot \exp \left( - \frac{0.3d \cdot \alpha_D}{1 + 1.9d} \right) \quad (5)$$

Формули (5) еквівалентні співвідношенням:

$$U_0 = \frac{k\theta_1^2}{968\theta_2}, \quad D = \frac{\sqrt{2}k\theta_1\theta_3}{48.4\theta_2}, \quad \ln \omega \tau_0 = - \frac{\theta_1}{88\theta_2},$$

$$C_r \Delta_0 = 2\bar{Q}^{-1}(T_p) \exp \left( \frac{3\theta_1\theta_3}{44\theta_2(\theta_1 + 38\theta_3)} \right), \quad (6)$$

де

$$\theta_1 = 71T_p - 32T_k^{(+)} - 28T_k^{(-)},$$

$$\theta_2 = 2T_p - T_k^{(+)} - T_k^{(-)},$$

$$\theta_3 = 8T_k^{(+)} + 7T_k^{(-)} - 15T_p$$

Встановлено, що параметр

$$K = - \frac{\max \frac{\partial \bar{Q}^{-1}(T, \omega)}{\partial T}}{\min \frac{\partial \bar{Q}^{-1}(T, \omega)}{\partial T}}, \quad (7)$$

який характеризує форму піка поглинання, суттєво залежить від  $\omega \tau_0$ , але практично не залежить від дисперсії  $D$  та може бути аналітично апроксимований залежністю (див. рис. 4):

$$K_D(\omega \tau_0) = 1 + \frac{10}{(-\ln \omega \tau_0)^{1.35}} \quad (8)$$

Це дозволяє знаходити  $\tau_0$  виходячи з аналізу тільки форми піка поглинання не застосовуючи експерименти зі зміною частоти коливань  $\omega$ .

### Релаксація Коїви-Хасігуті

Для релаксаторів цього класу статистичне усереднення призводить до

виразу:

$$\bar{f}_{K-H}(T, \omega) = \frac{\Theta^2 \Omega^2}{2\alpha_{K-H}^2 d \sqrt{\pi}} \times \int_1^{\infty} \exp \left[ - \left( \frac{\Theta \ln x - \alpha_{K-H}}{\alpha_{K-H} d} \right)^2 \right] \cdot \frac{x \ln x}{1 + \Omega^2 x^2} \cdot \left( 1 - \exp \left[ - \frac{2\pi}{\Omega x} \right] \right) dx, \quad (9)$$

де  $\ln x = \frac{U}{kT}$ ,  $\Theta = \frac{kT\alpha_{K-H}}{U_0} = \frac{T}{T_p^{(0)}}$ ,  $d = \frac{D\sqrt{2}}{U_0}$

Чисельний аналіз (9) дозволяє отримати аналітичні апроксимації:

$$\begin{aligned} T_p &= T_p^{(0)} (1 + 0.2 \cdot d), \\ T_p - T_k^{(-)} &= T_p^{(0)} \left( \frac{10}{8\alpha_{K-H}} + 0.55 \cdot d \right), \\ T_k^{(+)} - T_p &= T_p^{(0)} \left( \frac{9}{8\alpha_{K-H}} + 0.55 \cdot d \right), \\ \max \bar{f}_{K-H}(T, \omega) &= 0.397 \times \exp \left( - \frac{0.7d \cdot \alpha_{K-H}}{5.6d + 2} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Формули (10) еквівалентні співвідношенням:

$$\begin{aligned} U_0 &= \frac{k\theta_1^2}{968\theta_2}, \quad D = \frac{\sqrt{2}k\theta_1\theta_3}{48.4\theta_2}, \\ \ln \left( \frac{\omega\tau_0}{2.67} \right) &= - \frac{\theta_1}{88\theta_2}, \\ C_r \Delta_0 &= 2.5 \bar{Q}^{-1}(T_p) \times \exp \left( \frac{3.5 \cdot \theta_1 \theta_3}{44\theta_2 (\theta_1 + 28\theta_3)} \right), \end{aligned} \quad (11)$$

де  $\theta_1 = 87T_p - 40T_k^{(+)} - 36T_k^{(-)}$ ,  
 $\theta_2 = 2T_p - T_k^{(+)} - T_k^{(-)}$ ,  
 $\theta_3 = 10T_k^{(+)} + 9T_k^{(-)} - 19T_p$ .

Встановлено, що параметр (7), який характеризує форму піка поглинання,

суттєво залежить від  $\omega\tau_0$ , але практично не залежить від дисперсії  $D$  та може бути аналітично апроксимований залежністю (див. рис. 4):

$$K_{K-H}(\omega\tau_0) = 0.7 + \frac{10}{(-\ln \omega\tau_0)^{1.43}}. \quad (12)$$

Це дозволяє знаходити  $\tau_0$  виходячи з аналізу тільки форми піка поглинання не застосовуючи експерименти зі зміною частоти коливань  $\omega$ .

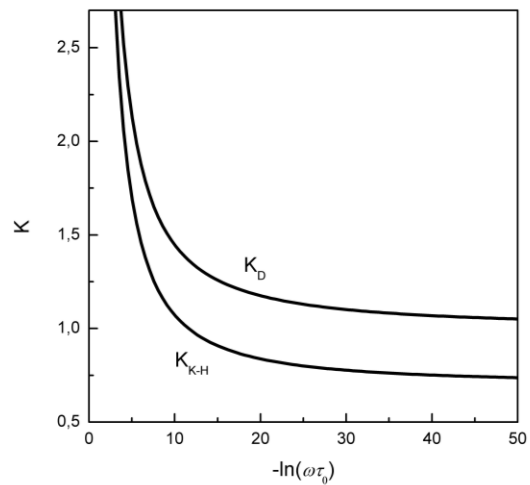


Рис. 4. Залежність параметра  $K$ , що характеризує форму піка поглинання від  $-\ln(\omega\tau_0)$  у випадку релаксації Дебая та релаксації Коїви-Хасігуті.

### Висновки

Виконаний нами аналіз довів, що емпіричні оцінки для параметрів релаксаторів  $U_0$ ,  $D$ ,  $\tau_0$  та  $C_r \Delta_0$  можливо отримати за допомогою формул (6) або (11), використовуючи виміри параметрів піка поглинання  $T_p$ ,  $T_k^{(-)}$ ,  $T_k^{(+)}$ , та  $\max \bar{Q}^{-1} = \bar{Q}^{-1}(T_p)$  при одному значенні частоти  $\omega$ .

Аналіз виду функціональної залежності параметра (7), що характеризує форму піка поглинання (8), (12) дозволяє визначити тип релаксаторів (релаксатори Дебая чи релаксатори Коїви-Хасігуті), що відповідальні за виникнення піка релаксційного поглинання.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. - М.: Атомиздат, 1975.
2. Koiwa M., Hasiguti R.R. A theory of internal friction peak due to thermal unpinning of dislocations and its application to P<sub>1</sub> peak in copper // Acta Met., 13, 1219-1230 (1965).
3. Нацик В.Д., Паль-Валь П.П., Паль-Валь Л.Н., Семеренко Ю.А. Влияние пластической деформации на форму и параметры низкотемпературного пика внутреннего трения в ниобии // ФНТ 25, С. 748-757 (1999).
4. Natsik V.D., Semerenko Yu.A. Analysis of low-temperature relaxation resonances in materials containing defects // Functional materials 11, 327-333 (2004).

Стаття надійшла до редакції 18.04.2013

Yu.O. Semerenko<sup>1</sup>, V.D. Natsik<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, 47 Lenin Ave., Kharkov, 61103

<sup>2</sup>V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody Sq. 4, Kharkiv 61022

## SPECTROSCOPY OF CRYSTALS WITH A RANDOM DISTRIBUTION OF STRUCTURAL DEFECTS FOR THE CASE DEBYE AND KOIWA-HASIGUTI RELAXATIONS

Dynamic spectroscopy methods based on the detection and analysis of the absorption peaks are convenient to obtain information about the physical mechanisms of relaxation in solids. Analysis of thermally activated relaxation processes in real crystals is complicated by the presence of random local defects that lead to the statistical variation of relaxators parameters and significantly change the position and shape of the absorption peaks of the relaxation. The paper proposes a new method for the analysis of such peaks, which allows to obtain empirical estimates for the relaxation parameters. This method is based on the analysis of the shape and position of the absorption peaks at the same frequency.

**Keywords:** spectroscopy, Debye relaxation, Koiwa-Hasiguti relaxation, structural defect, relaxation peak of absorption.

Ю.А. Семеренко<sup>1</sup>, В.Д. Нацик<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>ФТИНТ им. Б.И. Веркина НАН Украины, пр. Ленина, 47, 61103, Харьков

<sup>2</sup>ХНУ им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61022, Харьков, Украина

## СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ СО СЛУЧАЙНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ (ИСКАЖЕНИЙ) ДЛЯ СЛУЧАЯ РЕЛАКСАЦИЙ ДЕБАЯ И КОИВЫ-ХАСИГУТИ

Для получения информации о физических механизмах релаксации в твердых телах удобны методы динамической спектроскопии, основанные на регистрации пиков поглощения и их анализе с целью получения параметров релаксаторов. Анализ термически активированных релаксационных процессов в реальных кристаллах усложняется наличием случайных локальных искажений, которые приводят к статистическому разбросу параметров релаксаторов и существенно изменяют как положение, так и форму пиков релаксационного поглощения. Предложен новый метод анализа таких пиков, позволяющий получить эмпирические оценки для параметров релаксации, основанный на анализе формы и положения пиков поглощения при одном значении частоты.

**Ключевые слова:** спектроскопия, релаксация Дебая, релаксация Коивы-Хасигути, структурный дефект, релаксационный пик поглощения.