

УДК 621.315.592 : 534.28

© 1990

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ KCl_xBr_{1-x} Ш. А. Асраров, О. В. Дроздова, Б. Ф. Борисов, С. С. Коляго,
А. А. Кулешов, А. Н. Насыров, Е. В. Чарная

Проведены исследования акустических свойств смешанных кристаллов KCl_xBr_{1-x} для $0 \leq x \leq 1$. Концентрационные зависимости коэффициента поглощения звука интерпретируются на основе представлений о пространственных флуктуациях концентрации твердого раствора как центров рассеяния тепловых фононов. Продемонстрирована чувствительность коэффициента поглощения ультразвука к изменению характера взаимного расположения ионов компонент замещения, возникающего в результате термообработки кристаллов.

При акустических исследованиях смешанных кристаллов на концентрационной зависимости коэффициента поглощения звука, как правило, наблюдается широкий минимум в области промежуточных значений относительных концентраций x [1-4]. В отдельных случаях отмечалось наличие локального максимума [5]. Такое поведение связывается с тем, что при ахизеровском механизме поглощения звука коэффициент поглощения α прямо пропорционален времени фононной релаксации τ_f , в которую вносят вклад трехфононные столкновительные процессы и рассеяние фононов на неоднородностях структуры $\tau_f^{-1} = \tau_{ff}^{-1} + \tau_{fd}^{-1}$ [6-8]. В большинстве твердых растворов основную роль в уменьшении τ_f играет второе слагаемое τ_{fd}^{-1} , причем для сильно концентрированных растворов, когда примеси (атомы второй компоненты твердого раствора) не являются независимыми центрами рассеяния, в качестве структурных неоднородностей целесообразно рассматривать флуктуации концентрации смешанного кристалла [9, 10]. При гауссовом характере флуктуаций состава минимум τ_f , а также α должен наблюдаться при $x \simeq 0.5$ и зависимость τ_{fd} от x имеет вид $\tau_{fd}^{-1} \sim x(1-x)$. Кластеризация твердого раствора может приводить к дополнительному уменьшению τ_{fd} и α , а возникновение элементов дальнего порядка замещения компонент — к их увеличению [9].

В настоящей работе приведены результаты исследований акустических свойств (скорости и поглощения звука) в монокристаллических растворах KCl_xBr_{1-x} , используемых в лазерной технике, при $0 \leq x \leq 1$. Кристаллы выращивались из расплава методом Чохральского в платиновых тиглях из особо чистых солей и охлаждались до комнатной температуры в течение 3-4 ч. Концентрация x в атомных долях измерялась для кристаллов методом плазменной спектроскопии.

Измерения коэффициента поглощения продольного и поперечного звука, распространяющегося вдоль кубической оси кристаллов, производились при комнатной температуре методом дифракции Брэгга света на ультразвуке в диапазоне частот $\nu = 100 \div 900$ МГц. Погрешность отдельного измерения не превышала 7%. Образцы имели вид параллелепипедов, вырезанных вдоль кристаллографических осей. Ультразвуковые колебания возбуждались при помощи пластин ниобата лития. Скорость продольного звука измерялась импульсно-фазовым методом с применением иммерсионной жидкости на частоте 5 МГц в диапазоне температур 20-100 °С.

x	v_l , м/с	$-\frac{1}{v_l} \frac{\partial v_l}{\partial T}$, 10^{-4} K^{-1}
1	4540 ± 30	3.90 ± 0.05
0.95	4476 ± 7	3.92 ± 0.05
0.86	4232 ± 10	4.10 ± 0.10
0.69	4088 ± 4	4.08 ± 0.05
0.60	3975 ± 10	4.06 ± 0.10
0	3580 ± 20	4.06 ± 0.10

Исследования частотной зависимости коэффициента поглощения как продольного, так и поперечного звука во всех образцах показали, что в пределах точности измерений $\alpha \sim v^2$, что соответствует ахизеровскому механизму поглощения. (На рис. 1 в качестве примера приведены графики $\alpha_l(\nu)$ для нескольких значений x).

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости коэффициентов поглощения продольной и сдвиговой волн $\alpha_l(x)$ и $\alpha_s(x)$, отнесенных к

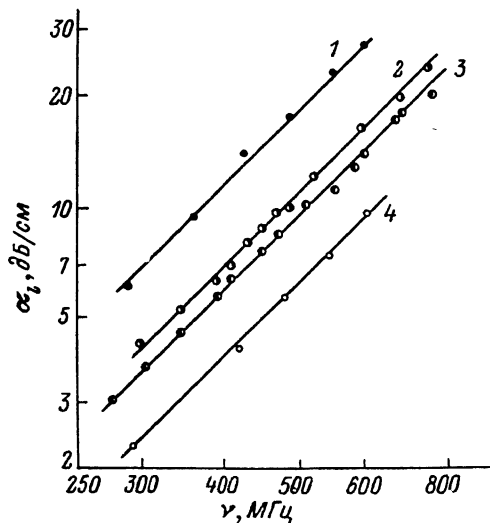


Рис. 1. Частотная зависимость коэффициента поглощения продольного ультразвука для образцов KCl_xBr_{1-x} .
 x : 1 — 0, 2 — 0.95, 3 — 0.92, 4 — 0.77.

квадрату частоты, т. е. $\alpha_l(x)/\nu^2$ и $\alpha_s(x)/\nu^2$. Значения $\alpha_{l,s}(x)/\nu^2$ и показанных на рис. 2 погрешностей рассчитывались по измерениям поглощения на разных частотах и в различных участках исследуемых образцов. Из рис. 2 видно, что коэффициенты α_l и α_s в смешанных кристаллах существенно меньше, чем в чистых составах KCl и KBr , причем относительное уменьшение α_l и α_s приблизительно одинаковое. В рамках существующих теорий это возможно, если основную роль в уменьшении α играет уменьшение времени τ_{ff} за счет усиления ангармонизма решетки или если основную роль играет слагаемое τ_{fd} и энергия фононов преимущественно зависит от ориентации волнового вектора [11], а не от его модуля. Информацию о концентрационной зависимости константы Грюнайзена можно получить из измерений температурного коэффициента скорости (ТКС) звука, так как он в значительной степени определяется ангармонизмом решетки. Данные по ТКС приведены в таблице наряду со значениями скорости v_l вдоль кубической оси при комнатной температуре. Зависимость v_l от x близка к линейной, а величина ТКС изменяется для разных составов не более чем на 5 %, что свидетельствует о слабой зависимости решеточного ангармонизма от состава смешанных кристаллов. Таким образом, следует предположить, что в уменьшении α_l и α_s основную роль играет рассеяние фононов на несовершенствах кристаллической решетки, т. е. τ_{fd} , при соответствующих дисперсионных свойствах фононной подсистемы.

В этом случае можно рассчитать ход концентрационной зависимости $\alpha_{l,s}/\nu^2$ для полностью неупорядоченного равновесного твердого раствора

пропорционально $x(1-x)$ (штриховые кривые на рис. 2). Как видно из рис. 2, экспериментальные значения $\alpha_{1,s}/v^2$ не согласуются с указанной закономерностью и, следовательно, в твердых растворах KCl_xVr_{1-x} имеются элементы порядка в относительном расположении ионов Cl и Vr. Минимумы $\alpha_{1,s}(x)$ смещены в сторону $x \approx 0.8$, что в рамках модели [9, 10] соответствует максимуму амплитуд микрофлуктуаций концентраций для этих x . Вблизи минимумов коэффициентов поглощения наблюдается также существенный

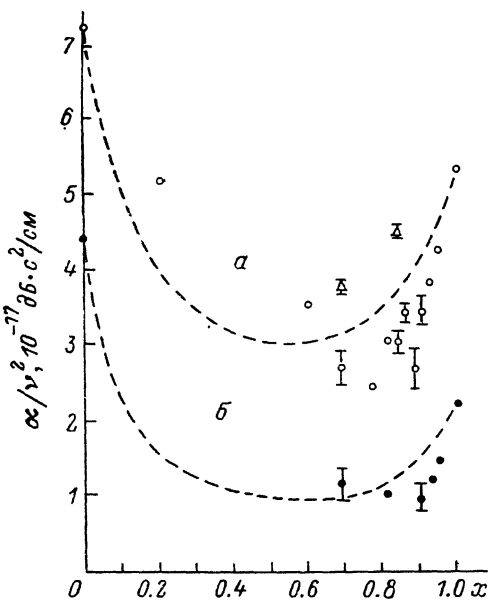


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов поглощения продольного α_1 (а) и сдвигового α_s (б) ультразвука, отнесенных к квадрату частоты, в кристаллах KCl_xVr_{1-x} .

Погрешности указаны для тех случаев, когда они превышают размеры точек. Δ — значения α_1/v^2 после термообработки с «медленным» охлаждением.

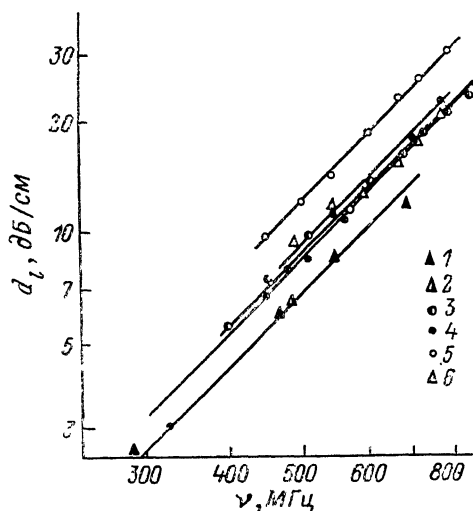


Рис. 3. Частотная зависимость α_1 для образцов KCl_xVr_{1-x} .

x : 1—3 — 0.69, 4—6 — 0.84. 1, 4 — первоначальные измерения; 3, 5 — после медленно 1 охлаждения; 2, 6 — после закалки.

разброс величин $\alpha_{1,s}$, найденных для разных образцов и различных участков образцов, что отражено в погрешностях (рис. 2). Такие результаты коррелируют с измерениями диаграммы состояний, полученной в кинетическом режиме при росте кристаллов KCl_xVr_{1-x} , согласно которой для $x \approx 0.7 \div 0.9$ можно ожидать существования метастабильного состояния распада твердого раствора. На начальной стадии распада, когда области распадавания не превышают нескольких постоянных решеток, этот процесс приводит к значительному усилению рассеяния фононов и уменьшению α по сравнению с полностью неупорядоченным раствором.

Если в смешанных кристаллах имеется тенденция к распадаванию, то на амплитуде флуктуаций концентраций должны сильно сказываться режимы термообработки кристаллов, в частности скорость охлаждения от температур, близких к плавлению [12]. Для проверки такого предположения два образца с $x=0.84$ и 0.69 нагревались до 600°C , выдерживались при этой температуре в течение 2 ч, а затем охлаждались до 20°C в двух режимах: медленно в течение 24 ч в печи и с закалкой на воздухе. Влияние температурной обработки изучалось только относительно α_1 . Медленное охлаждение приводило к увеличению коэффициента поглощения звука при сохранении квадратичной частотной зависимости (рис. 2, 3). Последующая закалка вызывала уменьшение поглощения (рис. 3) практически до первоначальных значений.

Увеличение α_1 при медленном охлаждении и уменьшение α_1 при закалке противоположны по характеру влиянию дислокаций, микротрещин и других дефектов, предположительно возникающих при термообработке образцов. Объяснить такое поведение α_1 можно, если считать, что при медленном охлаждении происходит уменьшение слагаемого τ_{1d}^{-1} . Это возможно вследствие нескольких процессов: при возникновении элементов сверхструктуры из-за стремления ионов одной компоненты окружать себя ионами другой компоненты, что приводит к уменьшению флуктуаций состава; за счет усиления расслоения кристалла, при котором размеры областей, обедненных и обогащенных второй компонентой, становятся сравнимыми с длиной свободного пробега фонона в монокомпонентных составах: при уменьшении расслоения и приближении смешанного кристалла к равновесному неупорядоченному раствору. Учитывая характер термообработки, результаты акустических исследований и вид диаграммы состояний, следует принять вторую возможность.

Таким образом, проведенные исследования показывают перспективность акустических методов для диагностики структуры смешанных диэлектрических кристаллов аналогично тому, как измерения электропроводности дают информацию о структурном упорядочении или расслоении в сплавах.

В заключение авторы выражают глубокую признательность Б. Л. Тиману за детальное обсуждение результатов проводимых исследований.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Леманов В. В., Авдонин В. Я., Петров А. В. // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12. № 11. С. 515—518.
- [2] Гуляев Ю. В., Иванов С. Н., Козорезов А. Г. и др. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 2. С. 672—678.
- [3] Григорович Г. М., Илизавский Ю. В., Рувинский М. А., Щетинин В. П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3671—3679.
- [4] Белоусов А. П., Лисицкий И. С., Салахитдинов Ф. и др. // Акуст. журн. 1986. Т. 32. № 5. С. 656—658.
- [5] Иванов С. Н., Медведь В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 275—277.
- [6] Гуревич Л. Э., Шкловский Б. И. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 5. С. 1726—1734.
- [7] Maris H. J. // Phys. Rev. 1968. V. 175. N 3. P. 1077—1081.
- [8] Гуляев Ю. В., Козорезов А. Г. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. № 5. С. 1551—1561.
- [9] Ефиценко П. Ю., Чарная Е. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 214—217.
- [10] Стржалковский М. Е., Чарная Е. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2436—2440.
- [11] Логачев Ю. В. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 11. С. 3454—3455.
- [12] Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М., 1983. 280 с.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию
11 марта 1990 г.