

Электромеханические свойства и анизотропия распространения акустических волн в метаборате меди CuV_2O_4

© К.С. Александров, Б.П. Сорокин*, Д.А. Глушков*, Л.Н. Безматерных, С.И. Бурков*, С.В. Белущенко

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

* Красноярский государственный университет, 660041 Красноярск, Россия

E-mail: bsorokin@lan.krasu.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2002 г.)

Исследовано распространение объемных акустических волн в монокристалле метабората меди CuV_2O_4 . Вычислены упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические постоянные. Рассчитана анизотропия параметров распространения объемных акустических волн в данном кристалле.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-15-96790) и Федеральной целевой программы „Интеграция“ (проект № 69).

1. Интерес к комплексному изучению свойств монокристаллов оксиборатов меди в значительной степени возрос после недавно выполненных исследований их низкотемпературного магнетизма [1–6]. Наиболее подробные сведения, включая определение магнитной структуры методами нейтронографии [4], получены для кристалла метабората меди CuV_2O_4 . Этот тетрагональный ацентричный кристалл [7], принадлежит к пространственной группе $D_{2d}^{12} = I\bar{4}2d$, с параметрами решетки $a = 11.528 \text{ \AA}$, $c = 5.607 \text{ \AA}$, является парамагнетиком вплоть до 21 К. При более низких температурах он переходит в антиферромагнитное состояние и за счет небольшой разориентации двух связанных подрешеток имеет слабый ферромагнитный момент

порядка 0.56 emu/g [1]. Ниже 10 К имеет место второй фазовый переход в несоразмерную спиральную структуру, обусловленную, в первую очередь, антисимметричным обменным взаимодействием Дзялошинского–Мория [5]. Изучению спектров оптического поглощения в нем посвящена работа [8].

В то же время о таких свойствах кристалла, как упругость и пьезоэлектрический эффект, насколько нам известно, не сообщалось. Целью настоящей работы является измерение скоростей объемных акустических волн (ОАВ), определение упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических постоянных этого кристалла, а также расчет анизотропии параметров ОАВ.

Таблица 1. Скорости ОАВ и электромеханические константы в кристаллах симметрии $\bar{4}2m$

Направление распространения	Тип волны	Направление вектора поляризации	ρV^2
[100]	L	[100]	C_{11}^E
	S	[010]	C_{66}^E
	S	[001]	C_{44}^E
[001]	L	[001]	C_{33}^E
	S		C_{44}^E
[110]	L	[110]	$1/2 (C_{11}^E + C_{12}^E) + C_{66}^E$
	S	[001]	$C_{44}^E + \frac{e_{14}^2}{\epsilon_{11}^\eta}$
	S	$[\bar{1}10]$	$1/2 (C_{11}^E - C_{12}^E)$
[011]	S	[100]	$0.19C_{66}^E + 0.81C_{44}^E + \frac{0.16(e_{14} + e_{36})^2}{0.19\epsilon_{11}^\eta + 0.81\epsilon_{33}^\eta}$
	QS		$1/2 (0.19C_{11}^E + 0.81C_{33}^E + C_{44}^E) -$ $-1/2 \sqrt{[0.19(C_{11}^E - C_{44}^E) + 0.81(C_{44}^E - C_{33}^E)]^2 + 0.62(C_{44}^E + C_{13}^E)^2}$

Примечание. L — продольная, S — сдвиговая, QS — квазисдвиговая волны.

Монокристаллы метабората меди объемом до 10–15 см³ выращивались нами в продолжении исследований [9] из литиево-боратных растворов-расплавов, разбавленных MoO₃. В таких растворах-расплавах устойчивость гранного фронта сохраняется и при разрачивании затравки с поверхности раствора-расплава, что позволило осуществить стабильный рост по схеме Киропулоса в режиме с понижением температуры в интервале 920–850°С.

2. Распространение ОАВ в кристаллах описывается уравнением Грина–Кристоффеля [10], решая которое, можно получить скорости и векторы поляризации ОАВ, распространяющихся в определенном направлении кристалла. Выражения для скоростей ОАВ, которые в общем случае представляют собой комбинации упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических постоянных, для некоторых направлений кристаллов точечной группы симметрии $\bar{4}2m$, к которой принадлежит метаборат меди CuV₂O₄, приведены в табл. 1.

Для измерения скоростей ОАВ в кристалле CuV₂O₄ использовался импульсный ультразвуковой метод (30 МГц) [10], основанный на измерении времени прохождения ультразвукового импульса в образце. Этот метод позволяет проводить абсолютные измерения с точностью не хуже 10⁻⁴ и относительные измерения с чувствительностью 10⁻⁶. Исследуемые образцы CuV₂O₄ в виде прямоугольных параллелепипедов с полированными гранями имели линейные размеры ≈ 1 см и были изготовлены из одной були. Ориентировка кристаллографических направлений в образцах контролировалась с помощью рентгеновского дифрактометра с точностью не хуже ±3'. Ориентация образцов показаны на рис. 1. Результаты измерений скоростей ОАВ приведены в табл. 2.

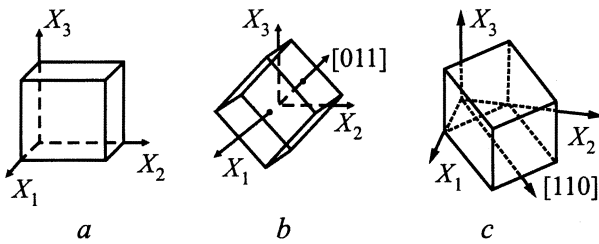


Рис. 1. Ориентация образцов: *a* — образец № 1; *b* — образец № 2; *c* — образец № 3.

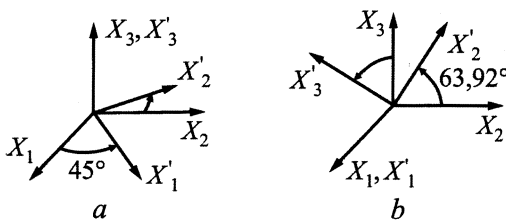


Рис. 2. „Повернутые“ системы координат: *a* — для образца № 3; *b* — для образца № 2.

Таблица 2. Скорости ОАВ в монокристалле CuV₂O₄ (20°С)

Направление распространения	Тип волны	Направление вектора поляризации	Скорость, м/с
[100]	<i>L</i>	[100]	9917.6 ± 0.1
	<i>S</i>	[010]	4867.7 ± 0.1
	<i>S</i>	[001]	5307.0 ± 0.5
[001]	<i>L</i>	[001]	8882.5 ± 1.2
	<i>S</i>		5307.0 ± 0.5
[110]	<i>L</i>	[110]	9227.3 ± 1.4
	<i>S</i>	[001]	5317.3 ± 0.3
	<i>S</i>	[$\bar{1}$ 10]	6073.4 ± 0.2
[011]	<i>S</i>	[100]	5234.9 ± 1.1
	<i>QS</i>		5471.9 ± 1.3

Значения диэлектрических проницаемостей механически свободных образцов ϵ_{11}^s и ϵ_{33}^s получены из измерений емкости плоских конденсаторов, изготовленных из пластинок *X*- и *Z*-срезов, при помощи точного полуавтоматического моста *E8–4* (1 кГц). С помощью этих данных из скоростей ОАВ были вычислены значения упругих и пьезоэлектрических постоянных CuV₂O₄.

3. Как следует из табл. 1, исходя из скоростей ОАВ, невозможно определить знаки пьезоэлектрических постоянных e_{14} и e_{36} . Необходимо, используя тот или иной сторонний метод, выяснить относительный знак этих констант. Здесь следует указать, что для кристаллов, принадлежащих точечной группе симметрии $\bar{4}2m$, возможно существование двух неэквивалентных наборов кристаллографических систем координат (КФСК). Для выбора КФСК мы пользовались правилами, предложенными авторами [11], согласно которым „рабочей“ КФСК будет такая, относительно которой выполняется условие для пьезомодуля $d_{36} > 0$. Поэтому для выбора „рабочей“ КФСК и анализа знаков пьезоконстант был применен метод статического прямого пьезоэффекта.

Рассмотрим поведение образца с ориентацией, показанной на рис. 1, *c* при приложении одноосного механического сжатия вдоль направления [011]. Уравнение состояния для этого случая можно записать в виде

$$D'_i = d'_{ikl} \sigma'_{kl}, \quad (1)$$

где все величины взяты относительно „повернутой“ системы координат (рис. 2, *a*). В данной системе координат тензор механических напряжений, соответствующий одноосному сжатию, будет иметь вид

$$\sigma'_{kl} = \begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Таблица 3. Материальные постоянные монокристалла CuV_2O_4 (20°C)

$C_{\lambda\mu}^E$, 10^{10} Pa	C_{11}^E	C_{12}^E	C_{13}^E	C_{33}^E	C_{44}^E	C_{66}^E
	39.54 ± 0.01	9.86 ± 0.02	10.56 ± 0.02	31.72 ± 0.01	11.32 ± 0.01	9.53 ± 0.01
ρ , kg/m^3 [7]	$e_{i\lambda}$, Coul/m^2	e_{14}	e_{36}	ϵ_{ij}^σ	ϵ_{11}^σ	ϵ_{33}^σ
4020		0.14 ± 0.01	0.22 ± 0.01		6.09 ± 0.05	6.14 ± 0.05

— в случае сжатия вдоль оси X'_1 ,

$$\sigma'_{kl} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

— в случае сжатия вдоль оси X'_2 . Давление сжатия считаем отрицательным. Тогда вектор электрической индукции будет иметь лишь одну ненулевую компоненту

$$D'_3 = -d'_{31}pX'_1 = -\frac{1}{2}d_{36}pX'_1 \quad (4)$$

либо

$$D'_3 = -d'_{32}pX'_2 = \frac{1}{2}d_{36}pX'_2. \quad (5)$$

Таким образом, измеряя знак зарядов, возникающих вследствие прямого пьезоэффекта на гранях образца,

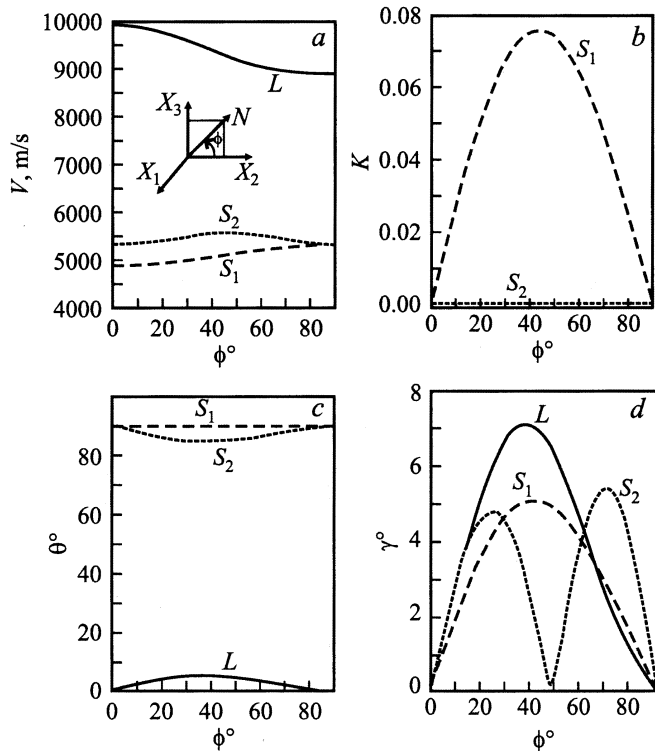


Рис. 3. Анизотропия параметров распространения ОАВ в CuV_2O_4 в плоскости (100): фазовые скорости ОАВ (а); коэффициенты электромеханической связи (б); углы между вектором поляризации и направлением распространения ОАВ (с); углы отклонения потока энергии ОАВ (д); \mathbf{N} — вектор волновой нормали.

перпендикулярных оси X'_3 , при приложении одноосных механических напряжений вдоль X'_1 или X'_2 , и принимая $d_{36} > 0$, возможно выбрать направление осей исходной системы координат в данном образце. Далее, поскольку

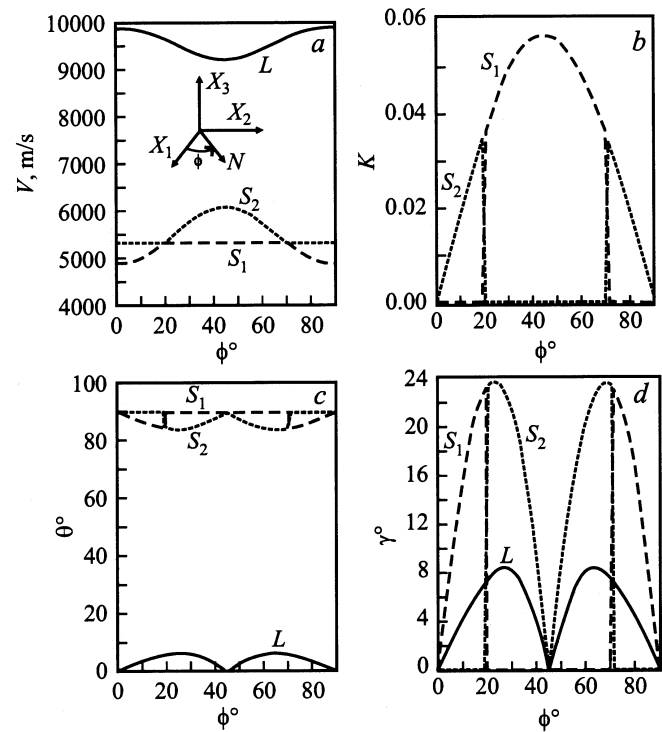


Рис. 4. Анизотропия параметров распространения ОАВ в CuV_2O_4 в плоскости (001): фазовые скорости ОАВ (а); коэффициенты электромеханической связи (б); углы между вектором поляризации и направлением распространения ОАВ (с); углы отклонения потока энергии ОАВ (д); \mathbf{N} — вектор волновой нормали.

все образцы были изготовлены из одной булы и известна их взаимная ориентация, устанавливаем расположение осей исходной КФС в образце № 2 (рис. 1, б). Проводя аналогичные рассуждения, находим, что ненулевая компонента вектора электрической индукции в случае приложения одноосного механического сжатия образца № 2 вдоль оси X'_2 (рис. 2, б) будет равна

$$D'_1 = -kd_{14}pX'_2, \quad (6)$$

где k — положительный коэффициент, зависящий от угла поворота системы координат. Измерения в соот-

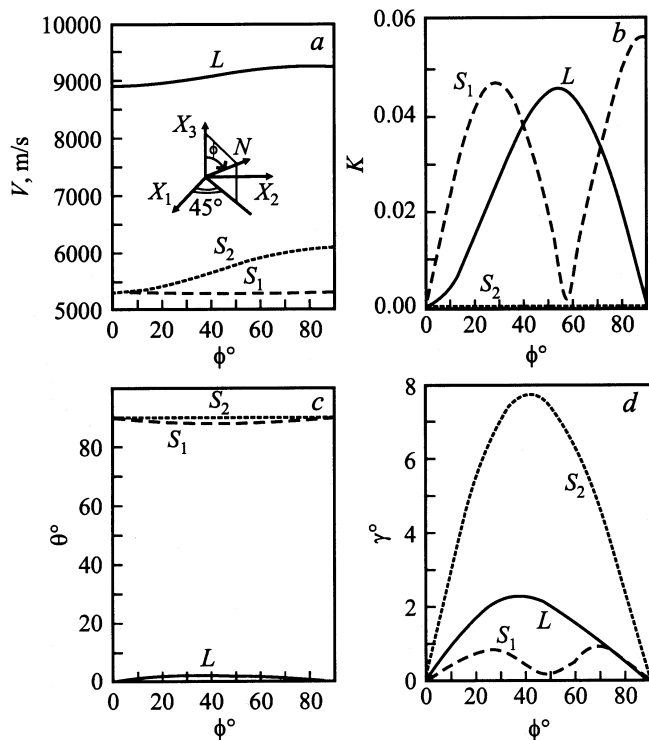


Рис. 5. Анизотропия параметров распространения ОАВ в CuB_2O_4 в плоскости $(1\bar{1}0)$: фазовые скорости ОАВ (*a*); коэффициенты электромеханической связи (*b*); углы между вектором поляризации и направлением распространения ОАВ (*c*); углы отклонения потока энергии ОАВ (*d*); N — вектор волновой нормали.

ветвствии с соотношениями (4)–(6) показали, что для CuB_2O_4 при $d_{36} > 0$ выполняется неравенство $d_{14} > 0$.

Связь между пьезоконстантами и пьезомодулями приведена в [11] и для нашего случая имеет вид

$$e_{14} = d_{14}C_{44}^E, \quad (7)$$

$$e_{36} = d_{36}C_{66}^E. \quad (8)$$

Поскольку упругие константы $C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$ (табл. 1, 2) пьезоконстанты $e_{14} > 0$, $e_{36} > 0$.

Твердость по Моосу метабората меди составляет более 7 единиц (монокристалл оставляет царапину на кварце). В сочетании с насыщенной синей окраской, химической устойчивостью, однородностью и достаточно большими размерами кристалл может представлять интерес как материал для ювелирной промышленности; его показатели преломления $N_o = 1.69$, $N_e = 1.582$ определены в [12].

4. На основе полученных значений материальных постоянных (табл. 3) рассчитана анизотропия параметров ОАВ в некоторых плоскостях кристалла CuB_2O_4 . Результаты приведены на рис. 3–5. Так, на рис. 3, *a* показана анизотропия скоростей ОАВ, распространяющихся в направлениях, лежащих в плоскости (100) . Скорости продольных волн достигают в этой плоскости максимальное

и сравнительно высокое значение (около 10 000 м/с) в направлениях X_1 (X_2). Направление X_3 (инверсионная ось четвертого порядка) является акустической осью. На рис. 3, *b* показана анизотропия коэффициента электромеханической связи (КЭМС). Продольно пьезоактивной волной является только медленная сдвиговая волна, поляризованная вдоль направления $[100]$. Для этой моды с направлением распространения под углом $\phi \approx 44^\circ$ КЭМС достигает максимального значения $k \approx 7.6\%$. Данная величина позволяет охарактеризовать метаборат меди как слабый пьезоэлектрик. На рис. 3, *c* показаны углы поляризации ОАВ, руководствуясь которыми, можно отыскать направления „чистых“ мод. В данной плоскости „чистые“ моды распространяются вдоль кристаллографических осей. На рис. 3, *d* представлены углы отклонения потоков энергии ОАВ. На рис. 4 показаны аналогичные результаты расчетов для плоскости (001) . Следует отметить наличие акустических осей, не совпадающих с кристаллографическими направлениями и лежащих под углами $\phi \approx 20$ и 70° . При переходе через акустическую ось происходит характерный „обмен решениями“ — поворот поляризации сдвиговых волн на 90° . Сдвиговая волна с поляризацией вдоль $[001]$ является упруго-изотропной. Из рис. 5 (плоскость $(1\bar{1}0)$) следует, что, помимо медленной сдвиговой волны, продольно пьезоактивной является и продольная мода.

Список литературы

- [1] G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinov, A. Balaev, K. Sablina, A. Amato, B. Boessli, J. Scherfer, U. Staub. *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 105 (1999).
- [2] Г.А. Петраковский, А.Д. Балаев, А.М. Воротынов. *ФТТ* **42**, 2, 313 (2000).
- [3] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, Н.В. Волков, А.Ф. Бовина. *Кристаллография* **45**, 5, 926 (2000).
- [4] B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, M. Boehm, U. Staub, A. Vorotinov, L. Bezmaternikh. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 9, 1885 (2001).
- [5] Г.А. Петраковский, М.А. Попов, Б. Россли, Б. Уладиаф. *ЖЭТФ* **120**, 4 (10), 926 (2001).
- [6] H. Kageyama, K. Onizuka, T. Yamauchi, Y. Ueda. *J. Of Cryst. Growth* **206**, 65 (1999).
- [7] M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco. *Acta Cryst.* **B27**, 677 (1971).
- [8] Л.Н. Безматерных, А.М. Поцелуйко, Е.А. Ерлыкова, И.С. Эдельман. *ФТТ* **43**, 2, 297 (2001).
- [9] Л.Н. Безматерных, А.Д. Васильев, И.А. Гудим, Е.А. Ерлыкова, В.Л. Темеров. Тез. докл. IX Национальной конференции по росту кристаллов. М. (2000). С. 457.
- [10] М.П. Зайцева, Ю.И. Кокорин, Ю.М. Сандлер, В.М. Зражевский, Б.П. Сорокин, А.М. Сысоев. *Нелинейные электромеханические свойства ацентричных кристаллов*. Наука, Новосибирск (1986).
- [11] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики*. Наука, М. (1979).
- [12] Г.К. Авдулаев, П.Ф. Рза-Заде, С.Х. Мамедов. *ЖНХ* **27**, 7, 1837 (1982).