

# Электромеханические свойства и анизотропия распространения акустических волн в метаборате меди $\text{CuB}_2\text{O}_4$

© 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  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . 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  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . 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  $0.56 \text{ emu/g}$  [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	$\rho V^2$
[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 см<sup>3</sup> выращивались нами в продолжении исследований [9] из литиево-боратных растворов-расплавов, разбавленных MoO<sub>3</sub>. 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°C.

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 CuV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, приведены в табл. 1.

Для измерения скоростей ОАВ в кристалле CuV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sup>-4</sup> и относительные измерения с чувствительностью 10<sup>-6</sup>. Исследуемые образцы CuV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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.

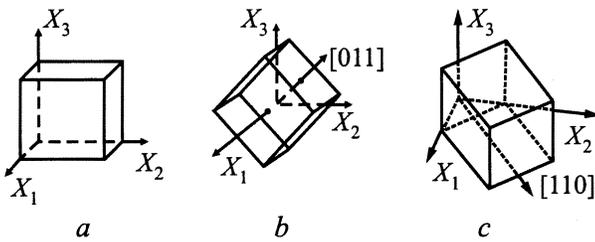


Рис. 1. Ориентация образцов: а — образец № 1; б — образец № 2; с — образец № 3.

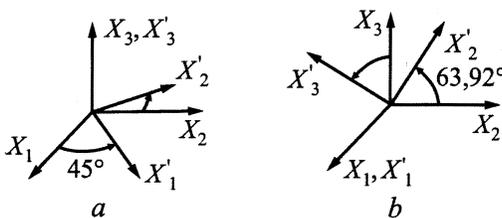


Рис. 2. „Повернутые“ системы координат: а — для образца № 3; б — для образца № 2.

Таблица 2. Скорости ОАВ в монокристалле CuV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (20°C)

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

Значения диэлектрических проницаемостей механически свободных образцов  $\epsilon_{11}^s$  и  $\epsilon_{33}^s$  получены из измерений емкости плоских конденсаторов, изготовленных из пластинок X- и Z-срезов, при помощи точного полуавтоматического моста E8–4 (1 kHz). С помощью этих данных из скоростей ОАВ были вычислены значения упругих и пьезоэлектрических постоянных CuV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

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, с 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, а). 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  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  ( $20^\circ\text{C}$ )

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

— 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,

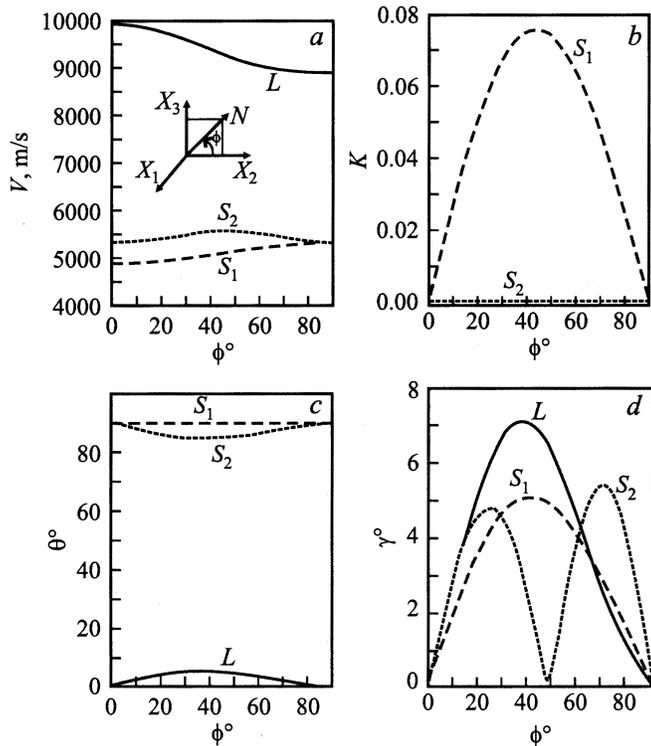


Рис. 3. Анизотропия параметров распространения ОАВ в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в плоскости (100): фазовые скорости ОАВ (а); коэффициенты электромеханической связи (б); углы между вектором поляризации и направлением распространения ОАВ (с); углы отклонения потока энергии ОАВ (д);  $\mathbf{N}$  — вектор 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

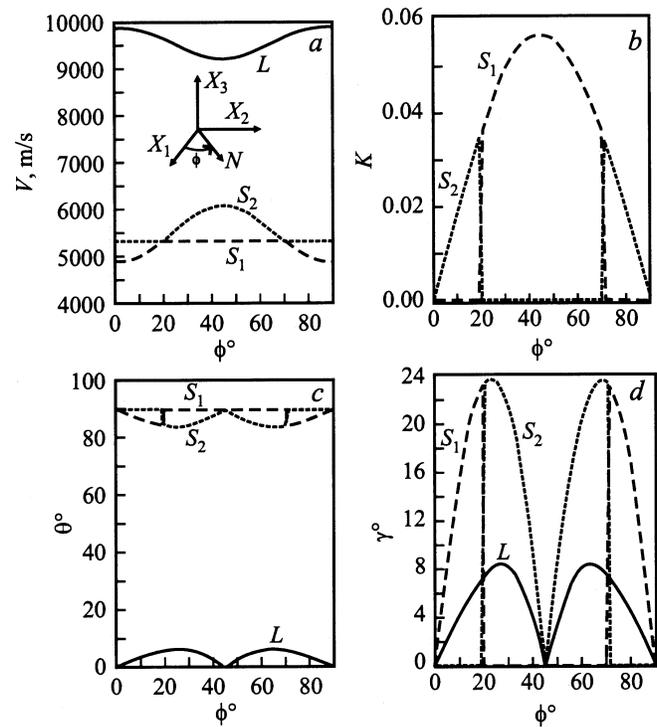
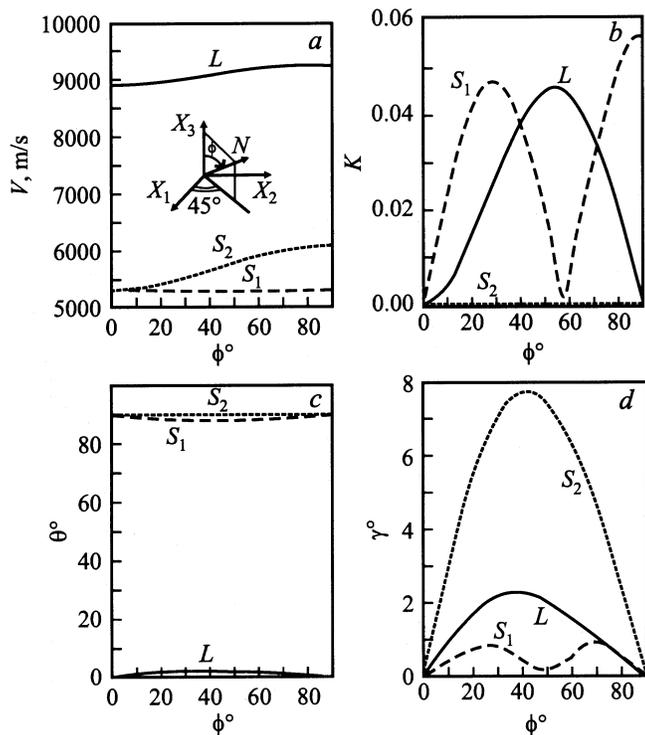


Рис. 4. Анизотропия параметров распространения ОАВ в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в плоскости (001): фазовые скорости ОАВ (а); коэффициенты электромеханической связи (б); углы между вектором поляризации и направлением распространения ОАВ (с); углы отклонения потока энергии ОАВ (д);  $\mathbf{N}$  — вектор 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  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  в плоскости  $(1\bar{1}0)$ : фазовые скорости ОАВ (а); коэффициенты электромеханической связи (б); углы между вектором поляризации и направлением распространения ОАВ (с); углы отклонения потока энергии ОАВ (д);  $N$  — вектор волновой нормали.

ветвствии с соотношениями (4)–(6) показали, что для  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  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  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . Результаты приведены на рис. 3–5. Так, на рис. 3, а 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, б 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, с показаны углы поляризации ОАВ, руководствуясь которыми, можно отыскать направления „чистых“ мод. В данной плоскости „чистые“ моды распространяются вдоль кристаллографических осей. На рис. 3, д 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  $70^\circ$ . При переходе через акустическую ось происходит характерный „обмен решениями“ — поворот поляризаций сдвиговых волн на  $90^\circ$ . 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).