

- [1] Stepanov A.V. // Z.Phys. 1933. V. 81. № 7-8. P. 560-564.
 [2] Тяпунина Н.А., Белозерова Э.П. // УФН. 1988. Т. 156. № 4. С. 683-717.
 [3] Альшиц В.И., Даринская Е.В., Перекалина Т.М., Урусовская А.А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 467-471.
 [4] Альшиц В.И., Даринская Е.В., Гектина И.В., Лаврентьев Ф.Ф. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 4. С. 1014-1016.
 [5] Альшиц В.И., Даринская Е.В., Петржик Е.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1990. В. 10. С. 85-87.
 [6] Альшиц В.И., Даринская Е.В., Петржик Е.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 3001-3010.
 [7] Альшиц В.И., Даринская Е.В., Петржик Е.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 1. С. 155-158.
 [8] Парийский В.Б., Ландау А.И., Старцев В.И. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 5. С. 1377-1385.

Институт кристаллографии РАН
 Москва

Поступило в Редакцию
 24 декабря 1992 г.

© Физика твердого тела, том 35, № 5, 1993
 Solid State Physics, vol. 35, N 5, 1993

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА $K_4LiH_3(SO_4)_4$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.К.Раджабов, И.К.Рахимов, Е.В.Чарная

Кристаллы $K_4LiH_3(SO_4)_4$ (KLHS), принадлежащие к соединениям с общей химической формулой $Me_4LiH_3(AO_4)_4$, где $Me = R, Rb$, $A = S, Se$ синтезированы сравнительно недавно [1]. Кристаллы этого семейства при комнатной температуре имеют изоморфную структуру с тетрагональной симметрией [2-4]. Относительно их принадлежности к конкретному классу симметрии в литературе имеются разногласия. На основании ЭПР исследований в [2] был сделан вывод, что наиболее вероятной является точечная группа $4/m$. Однако позднее [3] в KLHS был обнаружен пьезоэффект, что позволяет отнести KLHS к группе 4 или $4mm$ [3-9].

В работе [9] сообщалось, что, по данным метода дифференциальной калориметрии, кристаллы KLHS претерпевают три фазовых превращения при температурах 411, 440 и 447 К, сходных с фазовыми переходами в $Rb_4LiH_3(SO_4)_4$. Других данных о высокотемпературных переходах в KLHS в литературе не имеется.

В настоящей работе представлены результаты исследований акустических свойств кристаллов KLHS в температурном диапазоне 290-470 К (верхний предел ограничивался структурным разложением кристалла, происходящим около 490 К [9]). При этом предполагалось получить информацию о природе высокотемпературных фазовых переходов. Ранее упругие свойства кристаллов KLHS изучались в [3] только при температурах ниже комнатной.

1. Методика эксперимента и образцы

Исследуемые бесцветные, прозрачные кристаллы были выращены из раствора при постоянной температуре 310 К. Состав полученных кристаллов контролировался с помощью химического анализа. Образцы для

Значения скорости звука при комнатной температуре $v_{\alpha\beta}$ и коэффициентов $K_{\alpha\beta}$ (индексы α и β соответствуют направлениям распространения и поляризации звука).

Точность измерения скорости 5 м/с для продольных волн и 10 м/с для поперечных волн. Точность измерения $K_{\alpha\beta}$ для продольных волн 10^{-7} град $^{-1}$, для поперечных волн 10^{-6} град $^{-1}$

	α, β								
	xx	yy	zz	xy	yx	xz	zx	yz	zy
$v, \text{ м/с}$	4178	4178	4290	2343	2343	1974	1972	1974	1972
$-K, 10^{-4}$ град $^{-1}$	3.477		4.089	2.20		2.23	2.21		

измерений имели вид параллелепипедов объемом около 1 см^3 с ребрами, параллельными кристаллографическим осям. Точность ориентации составляла 1° .

Измерения температурных зависимостей скорости $v_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$; первый и второй индексы относятся к направлениям распространения и поляризации соответственно) и относительного коэффициента поглощения звука производились импульсно-фазовым методом. Образцы помещались между двумя длинными звукопроводами, к внешним торцам (вынесенным за пределы термостатирующей камеры) которых приклеивались пьезопреобразователи из кварца. Контакт между исследуемым образцом и звукопроводами внутри термостата осуществлялся за счет прижима атмосферным давлением (так называемый оптический контакт). Такая конструкция обеспечивала возможность измерения коэффициента поглощения в широком интервале температур. Для продольных волн измерения производились на частоте 17 МГц, для поперечных — на частоте 10 МГц. Значения скоростей продольных волн контролировались при комнатной температуре с помощью иммерсионного метода. Температурные зависимости измерялись в режиме медленного нагрева и охлаждения со скоростью от 0.3 до 0.05 град/мин в окрестности возможных фазовых переходов. Температурный градиент в образце не превышал 0.02 град/см. Температура измерялась с точностью 0.01 град. Кроме того, дополнительно исследовалась частотная зависимость коэффициента поглощения продольной акустической волны, распространяющейся вдоль оси x кристалла, методом дифракции Брэгга света на ультразвуке $^{[10]}$ при комнатной температуре в диапазоне частот $f = 100 \div 800$ МГц.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости скоростей продольных и поперечных волн представлены на рис. 1, 2 и в таблице. Как видно из рис. 1, 2, во всем исследованном температурном диапазоне скорости всех типов ультразвуковых волн линейно уменьшались с ростом температуры.

По данным температурных измерений были рассчитаны значения температурного коэффициента скорости (ТКС) (см. таблицу)

$$K_{\alpha\beta} = \frac{1}{v_{\alpha\beta}(T = 300 \text{ К})} \frac{v_{\alpha\beta}(T) - v_{\alpha\beta}(T = 300 \text{ К})}{T - 300}$$

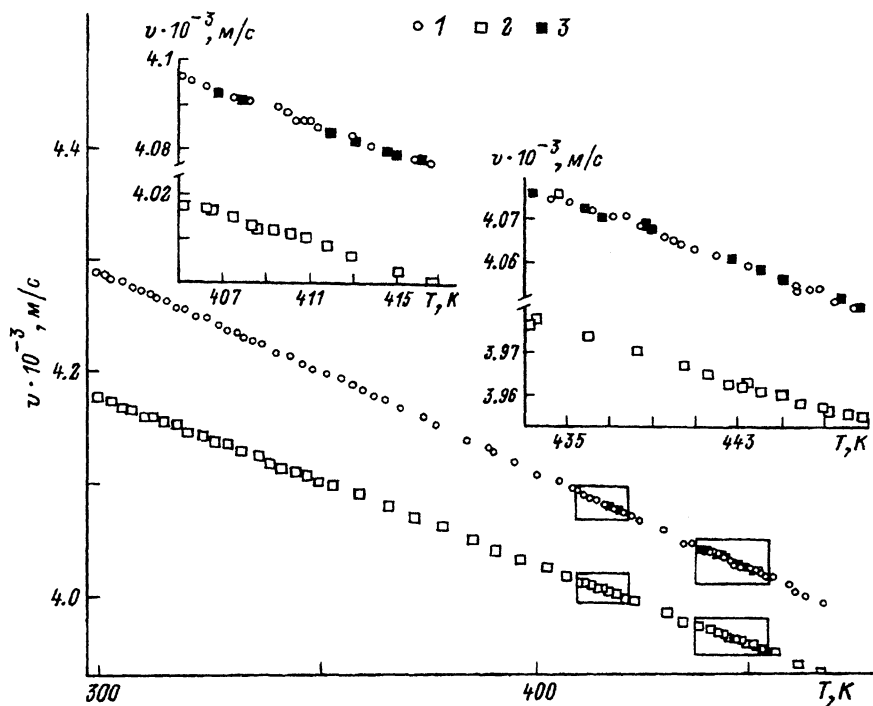


Рис. 1. Температурные зависимости скоростей продольных ультразвуковых волн. 1, 2 — v_{zz} в режимах нагрева и охлаждения; 3 — v_{zz} в режиме нагрева.

В пределах точности измерений никаких аномалий скоростей звука в области возможных фазовых переходов не было обнаружено. Не наблюдалось также никаких аномалий коэффициентов поглощения ультразвука для всех типов волн во всем исследованном диапазоне температур. При этом поглощение незначительно возрастало с температурой. Полученные результаты дают основание предположить, что наблюдавшиеся методом ДТА [9] сигналы вблизи 411, 440 и 447 К являлись следствием несовершенства структуры конкретных образцов.

По данным для скоростей были вычислены модули упругости или их комбинации для кристалла KLHS. В расчетах использовалось значение плотности $\rho = 2.31 \text{ г/см}^2$, измеренное при комнатной температуре. Если принять, что KLHS имеет симметрию $4mm$, то четыре независимых модуля упругости для него равны (в единицах 10^{-10} Н/м^2): $c_{11} = 4.032 \pm 0.010$, $c_{66} = 1.268 \mp 0.012$, $c_{44}^E = 0.898 \pm 0.010$, $c_{44}^D = 0.900 \pm 0.010$ и $c_{33}^D = 4.251 \pm 0.010$. Если считать, что KLHS относится к группе 4, то имеющихся данных достаточно только для расчета двух модулей c_{44} и c_{33} , равных соответствующим величинам для группы $4mm$. Кроме того, можно получить значения двух комбинаций модулей

$$1/2 \left\{ c_{11} + c_{66} \pm \sqrt{(c_{11} \pm c_{66})^2 + 4c_{16}^2} \right\},$$

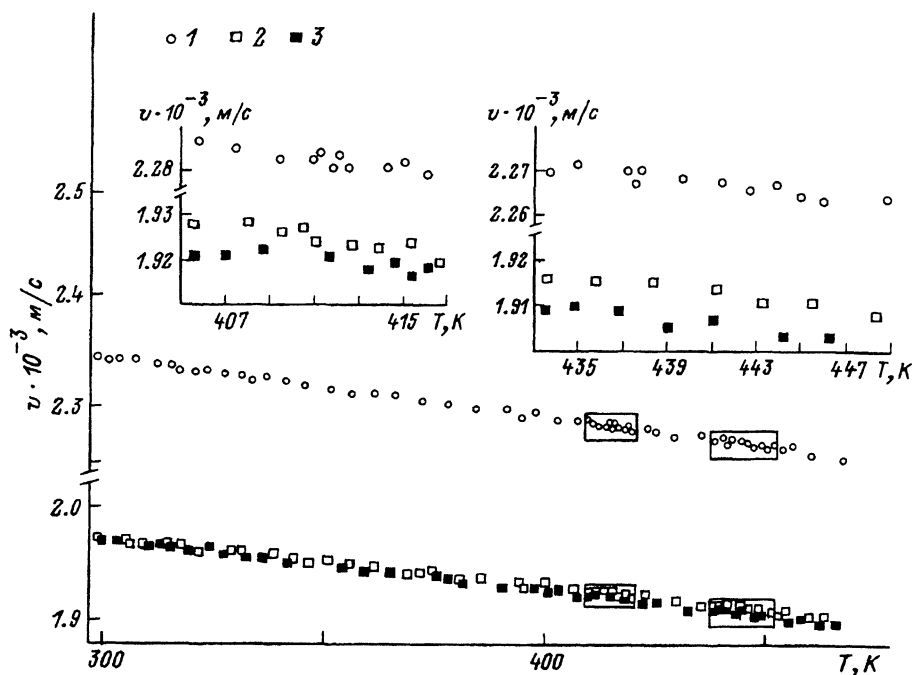


Рис. 2. Температурные зависимости скоростей поперечных ультразвуковых волн в режиме нагрева.

1 — v_{xy} , 2 — v_{xz} , 3 — v_{yz} .

равных c_{11} и c_{66} для группы $4m\bar{m}$. Поскольку в пределах погрешности модули упругости c_{44} при постоянных E и D совпадают, то можно оценить максимальную величину отношения $\epsilon_{15}^2/\epsilon_{xx} \sim 10^{-12}$ Кл²/м⁴, что соответствует малой величине пьезомодуля d_{15} согласно данным [3],

Исследование частотной зависимости поглощения продольной акустической волны, распространяющейся вдоль оси x , показало, что в пределах точности измерений коэффициент поглощения α_{xx} пропорционален квадрату частоты ультразвука в соответствии с ахиезеровским механизмом [11]. При этом величина отношения α_{xx}/f^2 , характеризующего поглощение, равнялась $(2.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-17}$ дБ · с²/см, что свойственно ионным кристаллам, не обладающим высокой ионной подвижностью.

Список литературы

- [1] Wolejko T., Piskunowicz P., Breczewski T., Krajewski T. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 81. P. 175-178.
- [2] Minge J., Krajewski T. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1988. V. 109. P. 193-198.
- [3] Mroz B., Laiho R. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1989. V. 115. P. 575-579.
- [4] Polomska M., Smutny F. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1989. V. 154. P. K103-K105.
- [5] Wolejko T., Pakulski G., Tylczynski Z. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 81. P. 179-185.
- [6] Mroz B., Kiefte H., Clouter M.J. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 82. P. 105-112.
- [7] Mroz B., Tuszyński J., Kiefte H., Clouter M.J. // *J. Phys.: Condens. Mater.* 1989. V. 1. P. 4425-4439.
- [8] Pietraszko A., Lukaszewicz K. // *Z. Krist.* 1988. V. 185. P. 564-569.

- [9] Piskunowicz P., Breczewski T., Wolejko T. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 114. P. 505-510.
[10] Воробьев В.В., Чарная Е.В. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 11. С. 1365-1372.
[11] Ахиезер А.И. // ЖЭТФ. 1938. Т. 8. № 2. С. 1328-1329.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
11 января 1993 г.
