

## УПРУГИЕ МОДУЛИ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА

© Н.П.Кобелев, Я.М.Соифер

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия  
(Поступила в Редакцию 30 мая 1996 г.)

На основе измерений скоростей продольных и поперечных ультразвуковых волн (частота измерений 5 МГц) в различных кристаллографических направлениях рассчитаны упругие модули  $C_{ij}$  и  $S_{ij}$  в кристалле  $PbWO_4$ .

Вольфрамат свинца  $PbWO_4$  является весьма перспективным материалом для применения его в скинтилляционной технике, и поэтому его физические свойства в последнее время интенсивно исследуются. Настоящая работа посвящена определению упругих модулей кристаллического  $PbWO_4$ , данные о которых в литературе отсутствовали. Между тем, знание упругих характеристик, которые отражают межатомные взаимодействия в кристалле, необходимо при анализе его тепловых и механических свойств, при расчете различных фундаментальных характеристик кристалла. Кроме того, знание упругих модулей важно и при решении сугубо практических задач, связанных с выращиванием монокристаллического  $PbWO_4$ , его механической обработкой и прогнозированием механической стабильности изделий из этого материала.

Для экспериментального определения упругих модулей в работе использовался акустический метод, т. е. упругие модели определялись из измерений скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн в различных кристаллографических направлениях.

Вольфрамат свинца имеет структуру шеелита и относится к классу кристаллов с низшей тетрагональной симметрией ( $4/m$ ). Матрица упругих модулей для таких материалов имеет вид

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & -C_{16} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16} & -C_{16} & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

г. е. содержит семь независимых модулей упругости. Реализованная в работе схема выбора кристаллографических направлений, необходимых для определения всего набора упругих постоянных, была следующей.

1) М о д у л и  $C_{33}$  и  $C_{44}$ . Два этих модуля,  $C_{33}$  и  $C_{44}$ , определялись непосредственно из измерений скоростей продольной и поперечной звуковых волн, распространяющихся вдоль оси  $Z$  кристалла (кристаллографическое направление  $[001]$ ).

$$V_{lZ} = (C_{33}/\rho)^{1/2}, \quad (1)$$

$$V_{tZ} = (C_{44}/\rho)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность кристалла.

2) М о д у л и  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{66}$  и  $C_{16}$ . Для определения модулей  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{66}$  и  $C_{16}$  необходимы измерения скоростей звука по крайней мере в трех различных кристаллографических направлениях. Существуют различные варианты выбора этих направлений (см., например,  $[1,2]$ ). В данной работе в качестве двух из них были выбраны направления распространения чистых мод в плоскости  $XY$  (плоскость  $\{001\}$  кристалла). Обозначим эти направления  $A$  и  $B$ . Угол между осями  $A$  и  $B$  составляет  $45^\circ$ , а углы  $\alpha$  между осью  $X$  и  $A$  или  $B$  определяются соотношением

$$\operatorname{tg}(4\alpha) = 4C_{16}/(C_{11} - C_{12} - 2C_{66}). \quad (3)$$

Скорости продольных волн вдоль направлений  $A$  и  $B$  определяются выражениями

$$\begin{aligned} \rho V_{lA}^2 &= (C_{11} + C_{66})/2 + \{4C_{16}^2 + (C_{11} - C_{66})^2/2 + (C_{12} + C_{66})^2/2 + \\ &+ (C_{11} + C_{12}) [16C_{16}^2 + (C_{11} - C_{12} - 2C_{66})^2]^{1/2} / 2\}^{1/2} / 2, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \rho V_{lB}^2 &= (C_{11} + C_{66})/2 + \{4C_{16}^2 + (C_{11} - C_{66})^2/2 + (C_{12} + C_{66})^2/2 - \\ &- (C_{11} + C_{12}) [16C_{16}^2 + (C_{11} - C_{12} - 2C_{66})^2]^{1/2} / 2\}^{1/2} / 2. \end{aligned} \quad (5)$$

Для скоростей поперечных звуковых волн (с поляризацией, перпендикулярной оси  $Z$ ) в направлениях  $A$  и  $B$  соответствующие соотношения имеют вид

$$\begin{aligned} \rho V_{tA}^2 &= (C_{11} + C_{66})/2 - \{4C_{16}^2 + (C_{11} - C_{66})^2/2 + (C_{12} + C_{66})^2/2 + \\ &+ (C_{11} + C_{12}) [16C_{16}^2 + (C_{11} - C_{12} - 2C_{66})^2]^{1/2} / 2\}^{1/2} / 2, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \rho V_{tB}^2 &= (C_{11} + C_{12})/2 - \{4C_{16}^2 + (C_{11} - C_{66})^2/2 + (C_{12} + C_{66})^2/2 - \\ &- (C_{11} + C_{12}) [16C_{16}^2 + (C_{11} - C_{12} - 2C_{66})^2]^{1/2} / 2\}^{1/2} / 2. \end{aligned} \quad (7)$$

Скорости поперечных волн с поляризацией, параллельной оси  $Z$ , определяются модулем  $C_{44}$  и описываются (2), как и в случае распространения звука вдоль оси  $Z$ .

В качестве третьего направления, необходимого для определения упругих модулей из измерений скорости звука, было взято направление вдоль оси  $X$  кристалла (кристаллографическое направление  $[100]$ ). В этом случае скорости соответствующих квазипродольной и квазипоперечной упругих волн связаны с модулями упругости соотношениями

$$\rho V_{lX}^2 = (C_{11} + C_{66})/2 + \{4C_{16}^2 + (C_{11} - C_{66})^2\}^{1/2} / 2, \quad (8)$$

$$\rho V_{tX}^2 = (C_{11} + C_{66})/2 - \{4C_{16}^2 + (C_{11} - C_{66})^2\}^{1/2} / 2. \quad (9)$$

Из измеренных в эксперименте величин скоростей  $V_{lA}$ ,  $V_{tA}$ ,  $V_{lB}$ ,  $V_{tB}$ ,  $V_{lX}$  и  $V_{tX}$  можно рассчитать четыре упругих модуля, пользуясь соотношениями

$$(C_{16}/\rho)^2 = [S_4^2 - (S_3 - 2S_2)^2] [S_3 - (S_3^2 - S_4^2)^{1/2}] / (16S_4^2), \quad (10)$$

$$S_{11}/\rho = S_{1/2} + \left\{ S_2 - [S_4^2 - (S_3 - 2S_2)^2] [S_3 - (S_3^2 - S_4^2)^{1/2}] / (4S_4^2) \right\}^{1/2} / 2, \quad (11)$$

$$C_{66}/\rho = S_{1/2} - \left\{ S_2 - [S_4^2 - (S_3 - 2S_2)^2] [S_3 - (S_3^2 - S_4^2)^{1/2}] / (4S_4^2) \right\}^{1/2} / 2, \quad (12)$$

$$C_{12}/\rho = \left\{ S_3 - S_2 - [S_4^2 - (S_3 - 2S_2)^2] [S_3 - (S_3^2 - S_4^2)^{1/2}] / (4S_4^2) \right\}^{1/2} - C_{66}/\rho, \quad (13)$$

где  $S_1 = V_{lX}^2 + V_{tX}^2$ ,  $S_2 = (V_{lX}^2 - V_{tX}^2)^2$ ,  $S_3 = (V_{lA}^2 - V_{tA}^2)^2 + (V_{lB}^2 - V_{tB}^2)^2$ ,  $S_4 = (V_{lA}^2 - V_{tA}^2)^2 - (V_{lB}^2 - V_{tB}^2)^2$ .

3) М о д у л ь  $C_{13}$ . Для определения седьмого модуля упругости,  $C_{13}$ , было выбрано направление  $C$ , составляющее угол  $45^\circ$  с осями  $A$  и  $Z$ . Скорость распространения чистой поперечной моды колебаний вдоль этого направления (с поляризацией, перпендикулярной осям  $A$  и  $Z$ ) не связана с модулем  $C_{13}$  и определяется выражением

$$\rho V_{Ct}^2 = C_{44}/2 + G_A/2, \quad (14)$$

где  $G_A = \rho V_{tA}^2$  и выражается через упругие модули в соответствии с ф. (6). Скорости двух других мод колебаний, квазипродольной и квазипоперечной, связаны с модулем  $C_{13}$  соотношениями

$$\rho V_{lC}^2 = \left\{ 2C_{44} + C_{33} + C_A + [(C_{33} + C_A)^2 + 4(C_{44} + C_{13})^2]^{1/2} \right\} / 4, \quad (15)$$

$$\rho V_{tC}^2 = \left\{ 2C_{44} + C_{33} + C_A - [(C_{33} + C_A)^2 + 4(C_{44} + C_{13})^2]^{1/2} \right\} / 4, \quad (16)$$

где  $C_A = \rho V_{lA}^2$  и описывается (4).

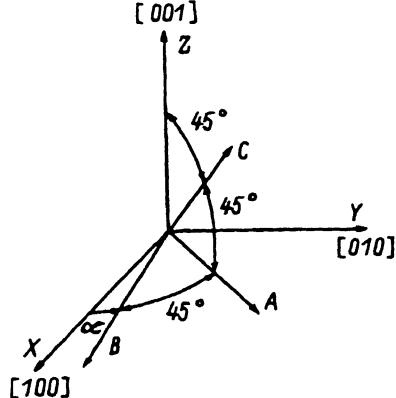


Схема расположения в кристалле направлений, вдоль которых проводились измерения скоростей звука.

Определенная в эксперименте величина угла  $\alpha$  составляла  $12.5^\circ$ .

Величину модуля  $C_{13}$  можно рассчитать из экспериментальных данных, пользуясь, например, формулой

$$C_{13}/\rho = \left\{ (V_{iC}^2 - V_{iC}^2)^2 - (V_{iA}^2 - V_{iZ}^2)^2 / 4 \right\}^{1/2} - V_{iZ}^2. \quad (17)$$

Схема взаимного расположения направлений, вдоль которых проводились измерения скоростей звука, используемые при расчете упругих модулей, показана на рисунке.

## 1. Методика эксперимента

Все измерения были выполнены на одном монокристалле  $PbWO_4$ , выращенном по методу Чохральского. Плотность образца, определенная методом гидростатического взвешивания, составляла  $8.36 \text{ g/cm}^3$ . Измерения скорости звука проводились на частоте  $5 \text{ MHz}$  стандартным эхо-импульсным методом в схеме на отражение. Толщина образца в направлении распространения звуковых колебаний составляла от 2 до 4 см. Инструментальная точность измерения скоростей звука была не менее  $0.1\%$ .

Эксперимент проводился следующим образом. Большой монокристалл вольфрамата свинца был вырезан в виде параллелепипеда с плоскостями, параллельными кристаллографическим плоскостям (100) и (001). Ориентация плоскостей определялась рентгенографически с точностью  $1^\circ$ . Были измерены скорости продольных и поперечных волн в направлениях, перпендикулярных плоскостям образца (табл. 1). Направления осей  $A$  и  $B$  кристалла (направлений распространения чистых мод колебаний) определялись экспериментально. Для этого снимались ориентационные зависимости скоростей звука в плоскости (001) кристалла (плоскость  $XY$ ), для чего в образце последовательно выводились (с точностью не хуже  $0.5^\circ$ ) плоскости, развернутые на различные углы от плоскости (100) и перпендикулярные плоскости (001). Направления осей  $A$  и  $B$  определялись по положению максимумов и минимумов скоростей звука на ориентационных зависимостях. Найденные экспериментально углы между осями  $A$  и  $B$  и осью  $X$  составили:  $12.5^\circ$  для оси  $B$  и  $57.5^\circ$  для оси  $A$ . Величины скоростей звука в

Скорости звука в кристалле  $\text{PbWO}_4$  в различных направлениях

Направление распространения	Тип волны	Обозначение	Скорость, $10^5$ см/с
<i>Z</i>	Продольная	$V_{1Z}$	3.355
<i>Z</i>	Поперечная	$V_{1Z}$	1.732
<i>X</i>	Квазипродольная	$V_{1X}$	3.621
<i>X</i>	Квазипоперечная	$V_{1X}$	2.145
<i>A</i>	Продольная	$V_{1A}$	4.013
<i>A</i>	Поперечная	$V_{1A}$	1.264
<i>B</i>	Продольная	$V_{1B}$	3.497
<i>B</i>	Поперечная	$V_{1B}$	2.345
<i>C</i>	Квазипродольная	$V_{1C}$	3.582
<i>C</i>	Квазипоперечная	$V_{1C}$	1.908
<i>C</i>	Поперечная	$V_{1C}$	1.514

этих направлениях приведены в табл. 1. Затем в образце было выведено направление под углом  $45^\circ$  между осями *A* и *Z* и измерены скорости звука в этом направлении (табл. 1).

## 2. Результаты

По измеренным в эксперименте величинам скоростей звука по (1), (2), (10)–(13), (17) были рассчитаны значения модулей упругости. Эти результаты приведены в табл. 2. Знак модуля  $C_{16}$  выбирался в соответствии с принятым соглашением [3]. Средняя точность определения упругих модулей оценивается нами примерно в 1%. Из полученных значений упругих модулей были рассчитаны также (по (3)) углы разворота направлений чистых мод (осей *A* и *B*) от оси *X* кристалла. Расчетные значения составили  $11.9^\circ$  и  $56.9^\circ$ , что хорошо согласуется с экспериментальными величинами.

В работе также была рассчитана, исходя из полученных значений упругих модулей, матрица упругой податливости  $S_{ij}$ , значения которых приведены в табл. 3.

Таблица 2

Величины упругих модулей  $C_{ij}$  (GPa)  $\text{PbWO}_4$ 

$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{16}$
107.7	93.7	25.0	40.6	70.1	49.1	-12.0

Таблица 3

Модули упругой податливости  $S_{ij}$  (ГПа $^{-1}$ )  $\text{PbWO}_4$ 

$S_{11}$	$S_{33}$	$S_{44}$	$S_{66}$	$S_{12}$	$S_{13}$	$S_{16}$
20.4	15.0	39.9	30.4	-12.5	-4.15	9.7

Полученные значения упругих модулей близки по величинам к упругим модулям других кристаллов этого класса (молибдаты кальция, стронция и свинца, вольфрамат кальция [4]). Можно также отметить, что среди этого набора материалов вольфрамат свинца обладает достаточно большой анизотропией упругих свойств, сравнимой только с молибдатом свинца. Для примера, максимальное изменение модуля сдвига для вольфрамата свинца в зависимости от направления составляет примерно 3.5 раза, а модуля Юнга — 2.5 раза. Такая большая величина анизотропии может оказаться существенной при анализе механических свойств этого материала.

#### Список литературы

- [1] W.J. Alton, A.J. Barlow. *J. Appl. Phys.* **38**, 3817 (1967).
- [2] D.Y. Chung, Y. Li. *Phys. Stat. Sol. (a)* **5**, 669 (1971).
- [3] J.M. Farley, C.A. Saunders, D.Y. Chung. *J. Phys.* **C8**, 780 (1975).
- [4] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. V.III/11. Springer-Verlag. Berlin (1979). P. 61.