

Ультразвуковые исследования кристаллов $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, облученных γ -квантами и электронами

© А.У. Шелег, А.Я. Ячковский, Н.Ф. Курилович

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

E-mail: sheleg@ifttp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 27 марта 2001 г.)

Эхо-импульсным методом проведены измерения температурной зависимости скоростей продольных ультразвуковых волн (УЗВ) в кристалле $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области температур 90–300 К. Измерения проводились вдоль взаимно перпендикулярных кристаллофизических направлений X , Y , Z на необлученных образцах и образцах, облученных различными дозами γ -квантов и пучком электронов. Показано, что наблюдается анизотропия скорости V УЗВ в этом кристалле, причем $V_{YY} > V_{XX} > V_{ZZ}$. На кривых $V_{XX} = f(T)$, $V_{YY} = f(T)$ и $V_{ZZ} = f(T)$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП) при $T_{c1} = 152$ К, а также в области $T_{c2} = 218$ К обнаружены аномалии в виде изломов. Установлено, что с ростом дозы облучения кристалла температура ФП T_{c1} уменьшается, а аномалии на температурных зависимостях скоростей УЗВ размываются.

Кристалл диметиламмонийалюминийсульфата гексагидрата (ДМААС) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — представитель семейства кристаллов сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков, который в последнее время широко исследуется различными методами и интересен тем, что в нем наблюдается ряд фазовых превращений. В параэлектрической фазе этот кристалл является сегнетоэластиком. С понижением температуры при $T_{c1} = 152$ К происходит фазовый переход из сегнетоэластической фазы в сегнетоэлектрическую [1]. В работах [2,3] при исследовании температурных зависимостей двулучепреломления и пластических свойств кристаллов ДМААС обнаружены аномалии этих свойств при $T \sim 110$ и 390 К, свидетельствующие о возможных фазовых превращениях при данных температурах. Как показано в [4] и подтверждено в [5], по данным исследования диэлектрических свойств в кристалле ДМААС наблюдается низкотемпературный фазовый переход при $T \approx 75$ К, природа которого пока не установлена. Кроме того, в работе [5] обнаружено аномальное поведение диэлектрической проницаемости ϵ и $\text{tg } \delta$ в интервале температур 30–50 К, что, возможно, также связано с какими-то превращениями.

В настоящей работе представлены результаты исследования температурных зависимостей скоростей продольных ультразвуковых волн (УЗВ) V_{XX} , V_{YY} , V_{ZZ} , измеренных вдоль взаимно перпендикулярных кристаллографических осей X , Y , Z в кристалле ДМААС, в интервале температур 90–300 К и влияния на них облучения γ -квантами и пучком электронов.

Методика эксперимента и результаты исследования

Измерения скоростей продольных УЗВ проводились эхо-импульсным методом на измерителе скорости ультразвука ИС-3, где время между отраженными сигналами определялось с помощью калибрационных меток.

Возбуждение продольных УЗВ осуществлялось пьезоэлектрической кварцевой пластинкой X -среза. В качестве акустической смазки использовалась гидрофобизирующая жидкость 136-157, которая обеспечивала хороший акустический контакт образца с измерительной линией во всем исследованном интервале температур. Измерения проводились в интервале температур 90–300 К на частоте 10 kHz. Скорость изменения температуры составляла ~ 0.4 К/мин. Образцы для исследований вырезались в виде параллелепипедов размером $\sim 4.5 \times 4.5 \times 5$ мм. Поскольку кристаллы ДМААС образуют моноклинную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 6.403$ Å, $b = 10.747$ Å, $c = 11.128$ Å, $\beta = 100.47^\circ$ [6], грани образцов были ориентированы следующим образом: кристаллофизическая ось X была параллельна a , Y располагалась вдоль оси симметрии второго порядка (вдоль кристаллографической оси b), Z — направление, перпендикулярное обеим осям: X и Y . Определение температуры проводилось хромель-копелевой термопарой, прикрепленной непосредственно к образцу, находящемуся в измерительной линии. Измерение температурной зависимости скорости УЗВ проводилось в режиме квазистационарного нагревания образцов, охлажденных в парах жидкого азота. Повышение температуры осуществлялось с помощью нагревателя, смонтированного на термостатирующем экране, окружающем измерительную линию. При этом абсолютная температура определялась с точностью 0.8 К, а точность относительных измерений температуры была не хуже 0.2 К. Облучение образцов γ -квантами проводилось на γ -установке от источника Co^{60} с мощностью дозы в зоне облучения ≈ 120 R/s. Доза облучения накапливалась на одном и том же образце путем последовательных экспозиций и составляла 10^6 , 10^7 , 10^8 R. Облучение электронами общим потоком 10^{16} e/cm² проводилось на ускорителе электронов с энергией 6 MeV, причем облучались образцы, которые уже были подвергнуты γ -облучению

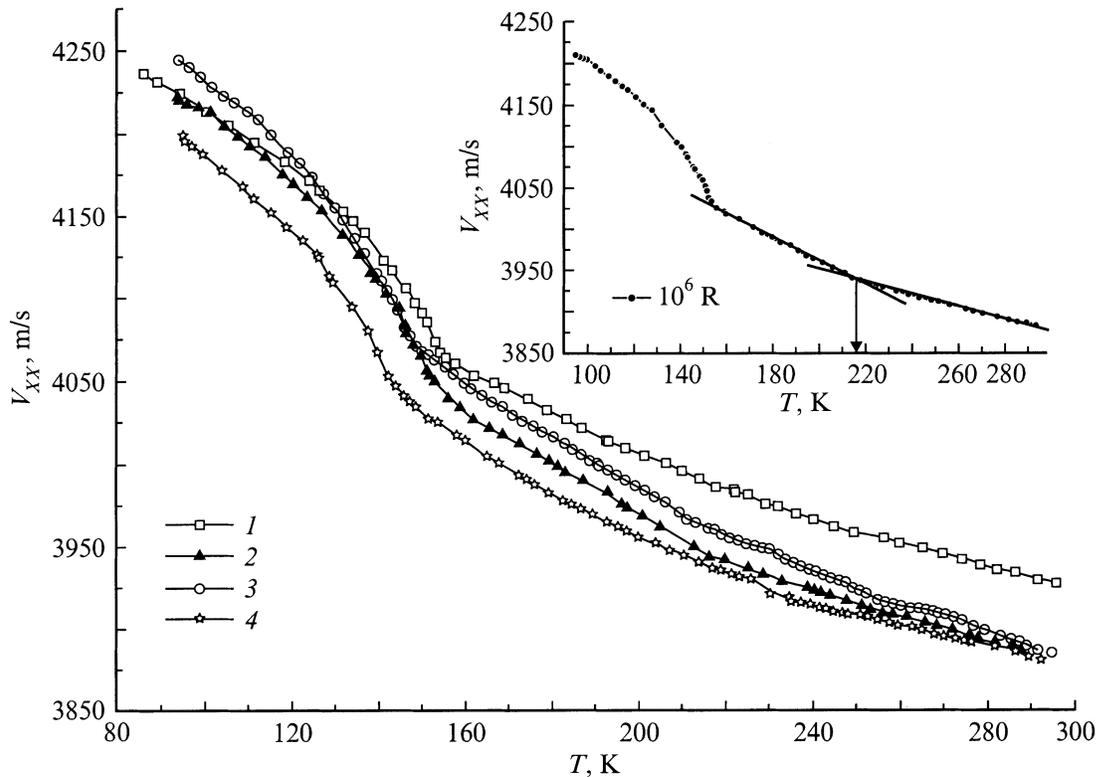


Рис. 1. Температурные зависимости скорости продольной ультразвуковой волны V_{XX} вдоль кристаллофизического направления X кристалла $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для необлученного образца (1) и образца, облученного дозами γ -квантов 10^6 R (вставка), 10^7 R (2), 10^8 R (3); пучком электронов 10^{16} e/cm² (4).

дозой 10^8 R. Точность измерения изменения скорости продольных УЗВ составляла $\sim 5 \cdot 10^{-5}$. Точность абсолютных значений скоростей была не хуже чем $3 \cdot 10^{-2}$.

Результаты измерений температурных зависимостей скоростей продольных УЗВ в различных кристаллофизических направлениях X , Y , Z представлены на рис. 1–3, из которых видно, что в кристалле ДМААС наблюдается анизотропия скоростей УЗВ, причем $V_{YY} > V_{XX} > V_{ZZ}$ во всем исследуемом интервале температур. Здесь же приведены зависимости скоростей продольных УЗВ V_{XX} , V_{YY} , V_{ZZ} вдоль направлений X , Y , Z соответственно как для необлученных образцов, так и облученных различными дозами γ -квантов и пучком электронов общим потоком $1 \cdot 10^{16}$ e/cm². Видно, что с уменьшением температуры образца скорость растет, а при температуре ФП $T_{c1} = 152$ K наблюдается аномалия в виде четкого излома и изменения характера поведения кривых $V_{XX} = f(T)$, $V_{YY} = f(T)$, $V_{ZZ} = f(T)$, ниже T_{c1} . Характерно, что ниже точки ФП, т.е. в области сегнетоэлектрической фазы, температурная зависимость скоростей продольных УЗВ во всех исследуемых кристаллофизических направлениях носит нелинейный характер, в то время как выше T_{c1} , т.е. в области сегнетоэластической фазы, эта зависимость может быть представлена в виде двух линейных участков 152–218 K и 218–200 K (см. вставку на рис. 1). Таким образом, в области темпе-

ратуры 218 K также наблюдается излом. Хотя следует отметить, что на кривых $V_{XX} = f(T)$, $V_{YY} = f(T)$ и $V_{ZZ} = f(T)$ для образцов, облученных электронами, аномалии в виде изломов в этой области температур размываются. В работе [7], где проведены измерения скорости УЗВ в кристалле ДМААС только вдоль оси b , на кривой $V_{YY} = f(T)$ при температурах 152 и 218 K обнаружены такие же аномалии. Хотя природа аномалии при $T_{c2} = 218$ K пока что неизвестна, следует упомянуть, что в [8] при исследовании теплового расширения на кривых температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения вдоль основных кристаллографических осей a , b и c кристалла ДМААС в области $T \sim 220$ K обнаружены небольшие размытые минимумы. Облучению электронами подвергался образец, который уже имел дозу γ -облучения 10^8 R. Видно, что характер изменения температурной зависимости скоростей УЗВ под действием облучения во всех кристаллофизических направлениях X , Y , Z одинаков. При γ -облучении происходит смещение T_{c1} в область низких температур: так, при дозе 10^8 R $T_{c1} = 148$ K, а после электронного облучения температура ФП T_{c1} уменьшается на 10 K по сравнению с необлученным образцом (см. вставку на рис. 3). Следует отметить, что измерения проводились и на образцах, облученных дозой 10^6 R, однако, поскольку эти результаты почти не отличались от результатов

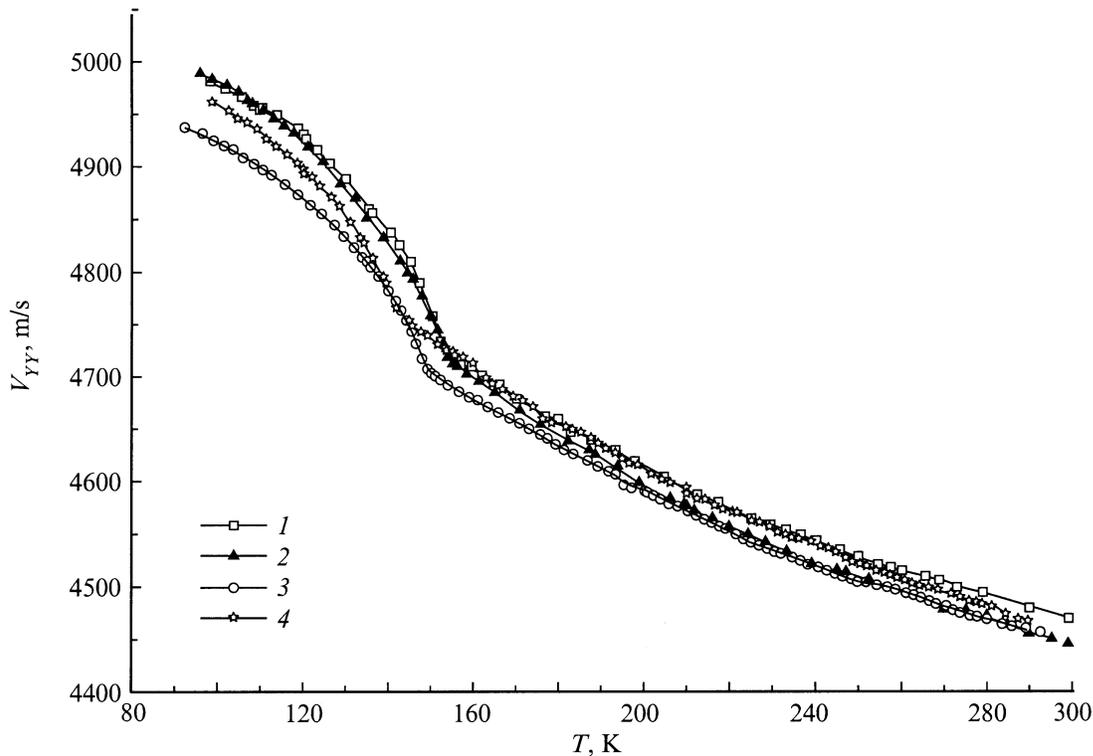


Рис. 2. Температурные зависимости скорости продольной ультразвуковой волны V_{YY} вдоль кристаллофизического направления Y кристалла $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для необлученного образца (1) и образца, облученного дозами γ -квантов 10^7 R (2), 10^8 R (3); пучком электронов 10^{16} e/cm² (4).

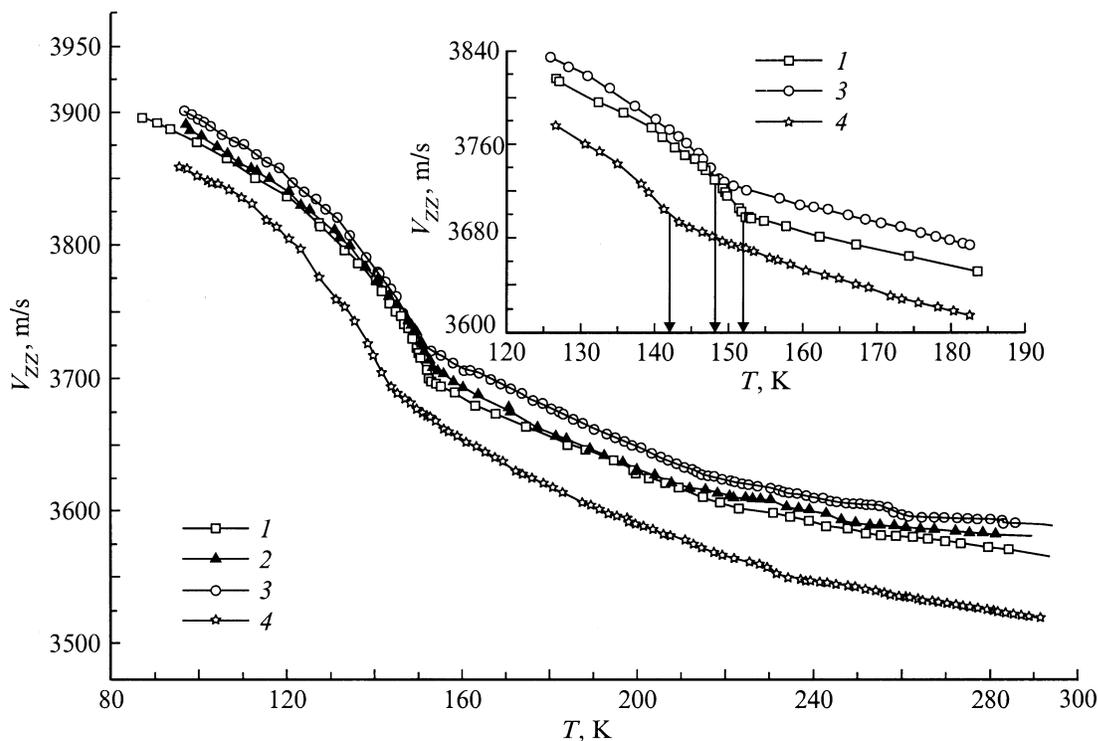


Рис. 3. Температурные зависимости скорости продольной ультразвуковой волны V_{ZZ} вдоль кристаллофизического направления Z кристалла $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для необлученного образца (1) и образца, облученного дозами γ -квантов 10^7 R (2), 10^8 R (3); пучком электронов 10^{16} e/cm² (4). На вставке стрелками показаны температуры ФП T_{c1} для необлученного образца (152 K) (1), для образца, облученного γ -квантами дозой 10^8 R (148 K) (3) и электронами (142 K) (4).

измерений на необлученных образцах, для этой дозы приведена только кривая $V_{XX} = f(T)$ (см. вставку на рис. 1).

Из рис. 1–3 видно, что под действием облучения происходит не только смещение точки ФП, но и размытие аномалии при T_{c1} , т.е. излом на кривых $V_{XX} = f(T)$, $V_{YY} = f(T)$, $V_{ZZ} = f(T)$ становится более плавным. Смещение точки ФП T_{c1} в сторону более низких температур означает сужение области существования сегнетоэлектрической фазы в кристалле ДМААС под действием облучения. Причиной этого, как показано в [9], может служить уменьшение избыточной энергии ФП, связанной с понижением концентрации сегнетоактивных диполей в результате образования дефектов и структурных искажений при облучении ДМААС.

Список литературы

- [1] Л.Ф. Кирпичникова, Е.Ф. Андреев, И.Р. Иванов, Л.Ф. Шувалов, В.М. Варикаш. Кристаллография **33**, 6, 1437 (1988).
- [2] О.Г. Влох, В.Б. Капустянык, И.И. Половинко, С.А. Свелеба, В.М. Варикаш, Е.Ф. Андреев, Л.А. Шувалов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 6, 1143 (1990).
- [3] Л.Ф. Кирпичникова, А.А. Урусовская, В.И. Мозговой, Г.А. Киоссе, И.М. Раздобреев. Кристаллография **36**, 6, 1516 (1991).
- [4] А. Петрашко, Л.Ф. Кирпичникова, Л.А. Шувалов. Кристаллография **40**, 3, 569 (1995).
- [5] Л.Ф. Кирпичникова, И. Бернарский, С. Вапляк, Л.А. Шувалов, В.В. Долбина. Кристаллография **44**, 1, 111 (1999).
- [6] A. Pietraszko, K. Łukaszewicz, L.F. Kirpichnicova. Pol. J. Chem. **67**, 1877 (1993).
- [7] S. Wöpke, G. Sorge, V. Müller, H. Hempel, L.A. Shuvalov. 19th Spring Conf. on Ferroelectricity. Martin-Luther-University, Halle-Wittenberg (April 8–12 1991). P. 121.
- [8] А.У. Шелег, Е.М. Зуб, К.Н. Семенов. ФТТ **42**, 9, 1682 (2000).
- [9] С.А. Тараскин, Б.А. Струков, В.А. Федорихин, Н.В. Белугина, В.А. Мелешина. ФТТ **19**, 10, 2936 (1977).