

Модули упругости борокарбидов. Новый подход к технике акустических измерений

Е. А. Масалитин, В. Д. Филь, К. Р. Жеков, А. Н. Жолобенко, Т. В. Игнатова

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: fil@ilt.kharkov.ua*

Sung-Ik Lee

Department of Physics, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

Статья поступила в редакцию 15 июля 2002 г.

Предложен и осуществлен новый вариант фазового метода определения скорости звука, реализующий «нониусную» методику измерений и позволяющий добиться приемлемой точности ($\leq 1\%$) в образцах субмиллиметровых размеров. Измерены скорости звука в монокристаллах борокарбидов RNi_2B_2C ($R = Y, Lu, Ho$). Рассчитаны модули упругости и температуры Дебая.

Запропоновано та здійснено новий варіант фазового методу визначення швидкості звуку, який реалізує «ноніусну» методику вимірювань та дозволяє добитися припустимої точності ($\leq 1\%$) у зразках субміліметрових розмірів. Виміряно швидкості звуку в монокристалах борокарбідів RNi_2B_2C ($R = Y, Lu, Ho$). Розраховано модулі пружності та температури Дебая.

PACS: 43.58.+z, 62.20.+z, 74.25.Ld

1. Введение

Одна из важных задач физической акустики – получение достоверных данных о модулях упругости вновь синтезированных соединений. Эти данные, представляя самостоятельный интерес, служат также тестовыми при теоретических расчетах зонных структур, силовых постоянных и фононных спектров. Как правило, вновь синтезированные материалы доступны либо в виде продуктов твердофазного синтеза (т.е. пористых в той или иной степени керамики), либо в виде мелких монокристаллов. Объекты первой группы характеризуются значительным рассеянием упругих колебаний, что фактически делает невозможным использование различных вариантов резонансных или квазирезонансных (типа метода длинного импульса) методов для определения абсолютных значений скорости звука в них. Монокристаллы чаще всего имеют миллиметровые и субмиллиметровые размеры; в слоистых же кристаллах, кроме того, характерный размер в направлении, перпендикулярном слоям, зачастую составляет 100–200 мкм или еще меньше.

Для определения модулей упругости таких объектов был развит метод ультразвуковой резонансной спектроскопии [1], заключающийся в измерении спектра резонансных частот исследуемого образца с последующим решением обратной задачи восстановления всех компонент тензора модулей упругости. По сути метод сугубо резонансный, т.е. также применим только к объектам с малым рассеянием (затуханием), чему не всегда возможно удовлетворить даже в небольших монокристаллах, например, вблизи точек фазовых превращений. Кроме того, его можно реализовать только в образцах строго определенной простой геометрической формы (прямоугольный параллелепипед). Сложность математической обработки в значительной степени лишает метод наглядности, затрудняя контроль возможных ошибок.

Нами реализован новый вариант фазового метода измерения скоростей звука, применимый как в керамических образцах с сильным рассеянием, так и в монокристаллах субмиллиметровых размеров. Реализуя своего рода «нониусную» процедуру измерений, метод позволяет в обоих случаях добиться при-

емлемой (как правило, лучше 1%) точности. При его использовании измерены скорости звука в поликристаллах MgB_2 [2] и слоистых монокристаллах VSe_2 [3]. Кроме того, будучи полностью независимой (в отличие от резонансных методов) от природы анализируемых сигналов, приборная реализация метода позволяет изучать изменение амплитуды и фазы любых импульсных высокочастотных сигналов. В частности, с ее помощью измерены характеристики электрического поля, сопровождающего в металле продольную звуковую волну [4].

Второй раздел работы посвящен описанию основных принципов реализации «нониусного» метода фазовых измерений скорости звука. В третьем — приведены результаты измерений модулей упругости в монокристаллах борокарбидов RNi_2B_2C ($R = Y, Lu, Ho$).

2. «Нониусный» метод измерения скорости звука. Принципы и приборная реализация

Блок-схема установки, реализующей обсуждаемую методику, представлена на рис. 1. По существу она представляет стандартную компенсационную, либо мостовую схему, в зависимости от алгоритма обработки импульсных сигналов, задаваемого блоком импульсно-кодовой модуляции. В режиме моста сигнал, прошедший канал образца, складывается в противофазе с равным ему по амплитуде сигналом сравнения. Амплитуду и фазу последнего регулирует приемник, использующийся в качестве нуля-органа. Разделение сигнала разбаланса на амплитудную и

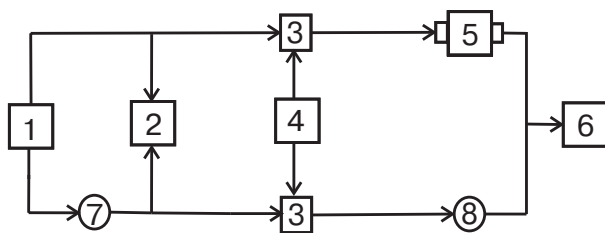


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки: 1 — синтезатор частоты; 2 — фазометр; 3 — ключи; 4 — блок импульсно-кодовой модуляции; 5 — образец с пьезопреобразователями; 6 — приемник; 7 — электронно-перестраиваемый фазовращатель; 8 — плавный аттенюатор.

фазовую компоненты осуществляется высокочастотными синхронными детекторами [5]. В компенсационном режиме с помощью устройств выборки — хранения приемник выравнивает амплитуды сигналов, пришедших на его вход в

разные моменты времени. В этом случае сигналы компенсации по амплитуде и фазе вырабатываются за счет специальной кодовой модуляции импульсных последовательностей сигналов в обоих каналах. В любом варианте регистрируемыми величинами, вводимыми в компьютер, являются показания аттенюатора (амплитуда сигнала сравнения) и фазометра (разность фаз анализируемого сигнала и сигнала сравнения).

Две оригинальные разработки, примененные при реализации этой общепринятой схемы, существенно расширили ее эксплуатационные характеристики: электронно-управляемый (линейный) фазовращатель с практически неограниченным диапазоном перестройки и новый алгоритм обработки информации, поддерживающий сдвиг фаз между анализируемыми сигналами 120° (или 240°). Преимущества нового фазовращателя достаточно очевидны. В частности, при относительных измерениях такой фазовращатель обеспечивает практически неограниченный динамический диапазон при сохранении предельно высокой точности измерений, фактически определяемой разрешением фазометра (при отношении сигнал — шум ≥ 5). На второй разработке остановимся несколько более подробно. В мостовом режиме алгоритм работы схемы заключается в поддержании на входе приемника нулевого сигнала при изменении в образце скорости звука и затухания. В неоднородных образцах (например, поликристаллах) внутренние переотражения и взаимная конверсия различных мод на неоднородностях приводят к непостоянству фазы сигнала на длительности огибающей радиоимпульса. Такая же ситуация наблюдается и в коротких монокристаллах из-за наложения вторичных отражений. В этом случае длительность временного интервала, в течение которого сумма двух сигналов имеет нулевую амплитуду, оказывается малой ($\leq 10^{-7}$ с). Для анализа столь узких особенностей приемная система должна иметь достаточно широкую полосу пропускания и не допускать каких-либо выбросов при воспроизведении крутых сигнальных фронтов.

При 120° -алгоритме сумма двух одинаковых по амплитуде сигналов (это равенство поддерживается независимым каналом) равна амплитуде каждого из сигналов (равносторонний треугольник). При этом на входе приемника в моменты выборки — запоминания отсутствуют резкие перепады амплитуды, что существенно улучшает работу системы в целом. Заметным преимуществом 120° -алгоритма является отсутствие необходимости частотной (фазовой) модуляции задающего генератора для получения разнополярных сигналов разбаланса при переходе через точку компенсации, необходимых для самобалансировки схемы. Кроме того, применяемое в 120° -алгоритме обычное амплитудное детектирование позволяет использовать в качестве сиг-

налов обоих каналов любые два отражения, прошедшие в образце разные расстояния.

Алгоритм измерений частично напоминает предложенный ранее [6]. В фиксированных частотных точках измеряется фазочастотная характеристика (ФЧХ) акустического тракта, составленного из двух линий задержки (шаг 1). Далее при той же температуре измеряется ФЧХ сэндвича (шаг 2), составленного из тех же линий задержки с образцом между ними (рис. 2).*

Каждая из этих характеристик из-за наличия в сигнальных трактах элементов, способных резонировать (пьезопреобразователи, не полностью согласованные фидеры), не обязательно представляет прямую линию. Однако их разность, т.е. ФЧХ образца, при отсутствии в последнем интерференционных искажений, должна изображаться строго прямой линией, наклон которой определяет фазовую скорость звука

$$v = \frac{360L}{S}, \quad (1)$$

где v — скорость звука (см/с), L — толщина образца (см), S — наклон разностной ФЧХ (град/Гц). Прямым расчетом нетрудно также убедиться, что при аппроксимации ФЧХ 1 и 2

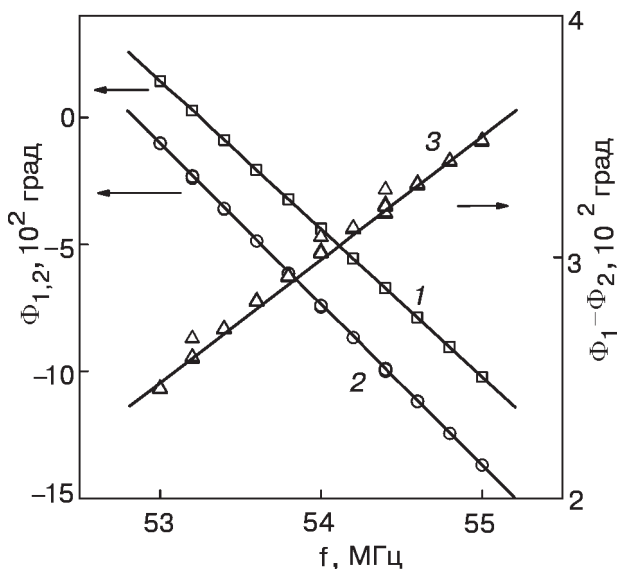


Рис. 2. Фазочастотные характеристики линий задержки (1); сэндвича: образец ($\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [100]$, $L = 0,835$ мм) — линии задержки (2) и разностная зависимость, т.е. ФЧХ образца (3). Обращаем внимание на отличие в масштабах по осям ординат.

* При использованных нами частотах масштаб изменений фазы сигнала намного превышает 360° . Фазометр, конечно же, измеряет разность фаз в интервале $0-360^\circ$, и отсутствие на рис. 2 разрывов (скачков на 360°) достигается программно.

прямыми линиями методом наименьших квадратов (наклоны соответственно S_1 и S_2)

$$S = S_2 - S_1 \quad (2)$$

при любом отклонении ФЧХ 1 и 2 от прямых линий. Последнее справедливо только в случае совпадения частотных точек, в которых измерены ФЧХ 1 и 2. В [6] по существу была использована именно такая процедура определения S , но поскольку примененная там методика принципиально не обеспечивала требуемого совпадения, то могли вноситься дополнительные погрешности.

Если S сравнимо с S_1 (0,3 и более), то в однородных материалах измерения могут быть ограничены этим этапом, обеспечивая вполне приемлемую точность (0,3% и лучше).

Однако в однородных, но достаточно тонких образцах наложение вторичных отражений искажает основную часть измерительного сигнала. Вследствие этого для измерений приходится использовать участки импульса, совпадающие с передним фронтом. Аналогичную процедуру, как правило, следует применять по уже упоминавшимся причинам и в неоднородных материалах, несмотря на то что длина акустического пути в них может быть сравнительно большой.

В результате протекания различного рода переходных процессов, скорость которых зависит от частоты заполнения импульсов, наклоны ФЧХ 1 и 2 становятся функциями от временного положения считывающего строб-импульса на переднем фронте измерительного сигнала. Изменение $S_{1,2}$ в зависимости от типа пьезопреобразователей составляет 2–4% (для сравнения — в протяженных образцах на установившейся части импульса вариации $S_{1,2}$ находились на уровне 0,1%). Это означает, что при переходе от шага 1 к шагу 2 считывающий импульс должен быть передвинут в точности на время звуковой задержки τ_0 в образце. Поскольку последнее изначально неизвестно, а также из-за дискретности шага временного сдвига строб-сигнала (в наших экспериментах $5 \cdot 10^{-8}$ с), удовлетворить этому условию практически было невозможно. Для нахождения τ_0 (а значит, и скорости звука) была применена следующая интерполяционная процедура.

Для каждой серии измерений с определенной модой (продольной или поперечной) были прокалиброваны зависимости S_1 от временного положения считывающего импульса t_x . Затем для конкретного

образца измерялась S_2 при каком-то известном положении считывающего импульса t_c на переднем фронте сигнала. Из (1), (2) нетрудно убедиться, что τ_0 является решением уравнения $S(x) = 360x$, где $x \equiv t_c - t_x$ — временной сдвиг считывающего импульса между набором калибровочных измерений S_1 и измерения с образцом S_2 . Пример графического решения интерполяционного уравнения для нескольких значений t_c приведен на рис. 3. Независимо от выбора t_c результаты интерполяции (значение τ_0) совпадают.

На этом этапе процедура «грубого» определения скорости звука заканчивается. Для уточнения ее величины использован «нониусный» прием. Пусть фаза сигнала, регистрируемая при какой-то определенной частоте f_0 фазометром на шаге 1, равна Φ_1 . На шаге 2 на той же частоте фаза сигнала будет Φ_2 . Полная фаза, вносимая образцом, $\Phi_0 = 360n + (\Phi_2 - \Phi_1)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$. Поскольку $\Phi_0 = 360f_0L/v$, то, перебирая значения n , находим уточненное значение v , ближайшее к «грубой» оценке.

В изложенных выше соображениях молчаливо предполагалось, что при переходе от шага 1 к шагу 2 фаза сигнала изменяется только лишь за счет добавления образца. На самом деле кроме образца на шаге 2 у нас появляется также дополнительный слой замазки. При измерениях в очень тонких образцах его вклад может стать заметным. В наших экспериментах в качестве связующего использовано силиконовое масло ГКЖ-94, образующее между притертыми поверхностями слой $\sim 1-2$ мкм. Прохождение

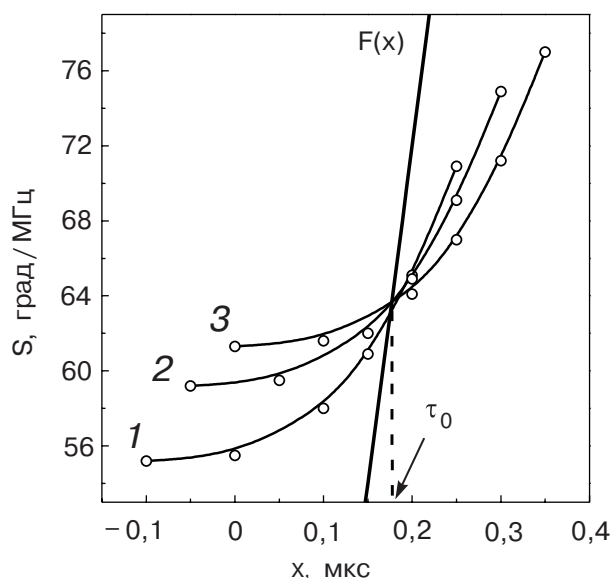


Рис. 3. Пример интерполяционной процедуры нахождения задержки звука τ_0 . Образец $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($q \parallel [100]$, $u \parallel [010]$, $L = 0,885$ мм) при нескольких значениях t_c (см. текст). При $x = 0$ t_c увеличивается снизу вверх с шагом $5 \cdot 10^{-8}$ с. Линейная функция $F(x) = 360x$

упругой волны через столь тонкий слой описывается суммированием бесконечной геометрической прогрессии со знаменателем $q = k^2 e^{-2l(\alpha+iq)}$, где k — коэффициент отражения на границе (мы полагаем близкими волновые сопротивления линии задержки и образца), l — толщина слоя замазки, α — коэффициент затухания, q — волновое число.

Оценка скорости распространения звука в замазке дала $v_l \sim 2,1 \cdot 10^5$ см/с, $v_t \sim 1,2 \cdot 10^5$ см/с, что соответствует коэффициентам отражения $k \sim 0,85$ для наших образцов. На рис. 4 представлена расчетная зависимость фазы проходящей через слой замазки волны от толщины для различных коэффициентов затухания. Области ql , соответствующие условиям эксперимента, также отмечены на рис. 4. При малом затухании поправка может быть достаточно большой. Мы не смогли оценить величину затухания звука в замазке — оно в толстых слоях ($\sim 0,5$ мм) было очень большим, вероятно, из-за растрескивания — но полагаем, что его значение находится на уровне 20 дБ/см или больше, т.е. фаза, вносимая слоем замазки, близка к ql . При обработке результатов измерений введена поправка на дополнительный слой замазки, равная 10° для продольного звука и 20° для поперечного. Ее влияние в тонких образцах не превышало 1%. Полагаем, что исключить эту поправку можно, проводя сравнительные измерения на двух образцах различной толщины [3]. В этом случае разность длин δL должна быть сравнима с L , иначе вклад возможных неоднородностей скорости звука на всей длине образца будет полностью отнесен к малой разности δL .

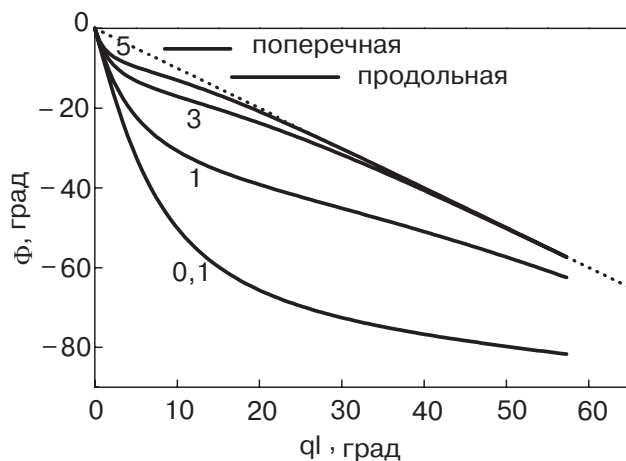


Рис. 4. К расчету дополнительного фазового сдвига, вносимого слоем замазки. Коэффициент отражения на границе замазка — образец $k = 0,85$, цифры при кривых — коэффициент затухания звука в слое замазки (неп/см). Пунктир соответствует $\Phi = -ql$. Горизонтальные линии — области реального значения параметра ql для соответствующей моды.

В заключение оценим потенциальную точность однократного измерения. Специальными исследованиями было установлено, что невозпроизводимость фазы при перемонтировании (переклейке) акустического тракта находится на уровне 20°. Неопределенность коррекции на дополнительный слой замазки мы оцениваем в 10°. Полагая, что точность «грубой» оценки скорости достаточна для определения нужного значения n , для погрешности измерений имеем (при $f_0 \sim 50$ МГц)

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{30}{\Phi_0} \approx 2 \cdot 10^{-9} \frac{v}{L}$$

3. Модули упругости борокарбидов RNi_2B_2C ($R = Y, Lu, Ho$)

Несмотря на значительный интерес к семейству сверхпроводящих борокарбидов, информации об их упругих свойствах в литературе содержится крайне мало. Нам известна всего лишь одна «акустическая» работа, посвященная YNi_2B_2C [7], в которой скорость звука измерена времяпролетным методом. Монокристаллы борокарбидов были выращены методом, описанным в [8], и имели форму пластинок с максимальным размером вдоль оси $[001] \sim 0,8$ мм ($R = Y$), $\sim 0,2$ мм ($R = Ho$) и $\sim 0,4$ мм ($R = Lu$). Они оказались достаточно хрупкими, поэтому монтаж образцов между линиями задержки производили с помощью специального поддерживающего (а также обеспечивающего устойчивость) латунного кольца, притираемого одновременно с подготовкой рабочих граней (рис. 5). Диаметр кольца выбирали больше диаметра пьезопреобразователей для исключения появления ложных сигналов.

Все измерения проделаны при температуре жидкого азота. Результаты приведены в табл. 1. Она содержит «избыточные» данные, отмеченные символом (*). Например, для S_{44} достаточно было бы единственного измерения $q \parallel [100]$, $u \parallel [001]$ (u – вектор поляризации упругой волны). Мы, одна-

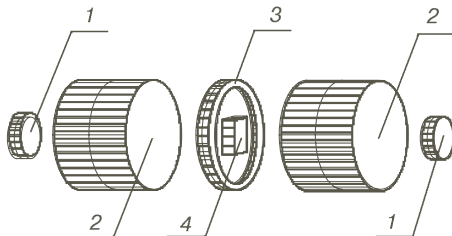


Рис. 5. Схема монтажа образца: 1 – пьезопреобразователи, 2 – линии задержки, 3 – поддерживающее латунное кольцо, 4 – образец.

ко, полагаем, что «избыточность» позволяет в данном случае получить представление о точности измерений.

Таблица 1

Скорости звука в монокристаллах борокарбидов ($T = 77$ К)

Поляризация		$v, 10^5$ см/с		
$q \parallel$	$u \parallel$	YNi_2B_2C	$LuNi_2B_2C$	$HoNi_2B_2C$
[100]	[100]	6,78 (0,885)	5,88 (0,8)	6,04 (0,606)
	[001]	3,25 (0,885)	2,65 (0,8)	2,73 (0,606)
	[010]	4,80 (0,885)	4,30 (0,8)	4,33 (0,606)
[110]	[110]*	7,55 (0,59)	6,64 (0,988)	6,86 (0,525)
	[001]*	3,26 (0,59)	2,64 (0,988)	–
	$[1\bar{1}0]$	3,34 (0,59)	2,77 (0,988)	2,83 (0,525)
[001]	[001]	6,49 (0,84)	6,01 (0,4)	5,91 (0,23)
	[100]*	3,26 (0,84)	2,70 (0,4)	2,81 (0,23)
	[010]*	3,28 (0,84)	2,70 (0,4)	2,83 (0,23)
45° от оси [001] в плоскости (110)	QL*	7,28 (0,303)	–	–
	QT	3,18 (0,465)	–	–
	[110]*	3,31 (0,303)	–	–
45° от оси [001] в плоскости (100)	QT	–	2,01 (0,27)	–

Примечание. «Избыточные» данные отмечены символом (*). QL и QT – квазипродольная и квазипоперечная моды; в скобках – толщина образца в мм

Можно также убедиться в хорошем выполнении некоторых соотношений, следующих из общей теории упругости [9]. Например, в тетрагональном кристалле постоянна сумма квадратов скоростей трех мод при повороте волнового вектора q в плоскости (001).

Модули упругости исследованных монокристаллов приведены в табл. 2. При их расчете использованы рентгеновские плотности. Для $R = Y$ соответствие с результатами [7] плохое, хотя соотношение между различными модулями в целом сохраняется. Температура Дебая была рассчитана по формуле [9]

$$\Theta_D = 1146,8 \left(\frac{\rho s}{AI} \right)^{1/3}$$

Таблица 2

Расчетные параметры для борокарбидов ($T = 77\text{K}$)

Параметры	YNi ₂ B ₂ C		LuNi ₂ B ₂ C	HoNi ₂ B ₂ C
C_{11}	27,94	22 [7]	29,39	29,47
C_{12}	14,39	9,84 [7]	16,34	16,53
C_{13}	17,81	–	23,15	–
C_{33}	25,61	21,1 [7]	30,68	28,20
C_{44}	6,43	5,42 [7]	5,97	6,02
C_{66}	14,0	13,1 [7]	15,71	15,15
B	20,16	–	20,27	23
θ_D , К	501	490 [10]	409 (360 [10])	404
ρ , г/см ³	6,08	6,05 [7]	8,5	8,08

Примечание. C_{ik} – модули упругости (в единицах 10^{11} дин/см²), θ_D – температура Дебая, B – модуль всестороннего сжатия. Для Ho модуль C_{13} не измерялся и при расчете θ_D и B он полагался 23,15 (см. текст).

где A – молекулярный вес, s – число атомов в молекуле, ρ – массовая плотность, I – сумма обратных кубов фазовых скоростей упругих волн, усредненная по всем направлениям волновой нормали. Для R = Ho из-за трудности изготовления образца нужной ориентации модуль C_{13} не был измерен, и при расчете объемного модуля и температуры Дебая он полагался равным C_{13} в лутециевом борокарбиде. Для R = Y расчетное значение θ_D близко к термодинамической оценке [10]. Для R = Lu отклонение расчетной θ_D от термодинамической, вообще говоря, превышает допустимые ошибки. Возможно, это указывает на существование в лутециевом борокарбиде низкотемпературного ферроэластического структурного перехода, сопровождаемого значительным смягчением какого-либо модуля. Наши предварительные измерения в гольмиевом борокарбиде показали, что при 4,2 К скорость C_{66} моды снижается до $\sim 3,3 \cdot 10^5$ см/с. С учетом такого смягчения для R = Ho $\theta_D = 383$ К.

Работа частично поддержана Государственным фондом фундаментальных исследований Мини-

стерства образования и науки Украины (грант № 0207/00359).

1. A. Migliori, J. L. Sarrao, W. M. Visscher, T. M. Bell, M. Lei, Z. Fisk, and R. G. Leisure, *Physica B* **183**, 1 (1993).
2. Т. В. Игнатова, Г. А. Звягина, И. Г. Колобов, Е. А. Масалитин, В. Д. Филь, Ю. Б. Падерно, А. Н. Быков, В. Н. Падерно, В. И. Ляшенко, *ФНТ* **28**, 270 (2002).
3. И. А. Господарев, А. В. Еременко, Т. В. Игнатова, Г. В. Камарчук, И. Г. Колобов, П. А. Минаев, Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьев, В. Д. Филь, А. Soreau-Leblanc, P. Molinie, E. C. Faolques, *ФНТ* (в печати).
4. Ю. А. Авраменко, Е. В. Безуглый, Н. Г. Бурма, В. М. Гохфельд, И. Г. Колобов, В. Д. Филь, О. А. Шевченко, *ФНТ* **28**, 469 (2002).
5. В. Д. Филь, П. А. Безуглый, Е. А. Масалитин, В. И. Денисенко, *ИТЭ*, №3, 210 (1973).
6. Е. В. Безуглый, Н. Г. Бурма, И. Г. Колобов, В. Д. Филь, И. М. Витебский, А. Н. Книгавко, Н. М. Лавриненко, С. Н. Барило, Д. И. Жигунов, Л. Е. Сошников, *ФНТ* **21**, 86 (1995).
7. S. Isida, A. Matsushita, H. Takeya, and M. Suzuki, *Physica C* **349**, 150 (2001).
8. M. O. Mun, S. I. Lee, W. C. Lee, P. C. Canfield, B. K. Cho, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2790 (1996).
9. Ф. И. Федоров, *Теория упругих волн в кристаллах*, Наука, Москва (1965).
10. H. Michor, T. Holubar, C. Dusek, and G. Hilscher, *Phys. Rev.* **B52**, 16165 (1995).

Elastic moduli of borocarbides. A new approach to the acoustic measuring technique

E. A. Masalitin, V. D. Fil, K. R. Zhekov, A. N. Zholobenko, T. V. Ignatova, and Sung-Ik Lee

A new version of the phase method of determining sound velocities is suggested and realized. It is a «nonius» type method that allows one to obtain an acceptable accuracy ($\leq 1\%$) in submillimeter samples. The sound velocities in borocarbide single crystals RNi_2B_2C ($R = Y, Lu, Ho$) are measured and the elastic moduli and the Debye temperatures are calculated.