

YAG:Nd³⁺ 单晶的二阶和三阶弹性常数

顾惠成 王汝菊 王积方

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

1993 年 3 月 1 日收到

摘要 我们采用超声“脉冲回波重合法”技术^[1], 测定了立方晶体钕铝石榴石(YAG:Nd³⁺)的二阶弹性常数, 以及它们在静水压和单轴应力条件下, 随压力变化, 获得了三阶弹性常数. 它们分别是: $C_{11} = 334.78 \text{ GPa}$, $C_{12} = 109.95 \text{ GPa}$, $C_{44} = 115.25 \text{ GPa}$, 和 $C_{111} = -3377.66 \text{ GPa}$, $C_{112} = -841.16 \text{ GPa}$, $C_{123} = -32.86 \text{ GPa}$, $C_{144} = -37.66 \text{ GPa}$, $C_{166} = -579.38 \text{ GPa}$, $C_{456} = -114.60 \text{ GPa}$. 根据这些数据, 我们还计算了 YAG:Nd³⁺ 晶体的德拜温度以及 Grüneisen 参数, 以及 YAG:Nd³⁺ 的状态方程.

The elastic behaviour of YAG:Nd³⁺ crystal under pressure

GU Huicheng WANG Ruju and WANG Jifang

(Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

Received March 1, 1993

Abstract Under normal condition, and hydrostatic pressure and uniaxial stress conditions, the different modes of longitudinal and shear wave velocities of YAG:Nd³⁺ single crystal had been measured by ultrasonic pulse echo overlape technique. Based on those data, the second-order and third-order elastic constants were derived, which are:

$C_{11} = 334.78 \text{ GPa}$, $C_{12} = 109.95 \text{ GPa}$, $C_{44} = 115.25 \text{ GPa}$ and $C_{111} = -3377.66 \text{ GPa}$, $C_{112} = -841.16 \text{ GPa}$, $C_{123} = -32.86 \text{ GPa}$, $C_{144} = -37.66 \text{ GPa}$, $C_{166} = -579.38 \text{ GPa}$, $C_{456} = -114.60 \text{ GPa}$.

From those SOEC and TOEC, the Debye temperature Θ_D , Grüneisen constant γ , and equation of state of YAG:Nd³⁺ are obtained.

引 言

YAG:Nd³⁺ 晶体为一种重要的有实用价值的激光材料, 因此对它的热学、力学、声学性能的了解是很重要的. 在常态和高压条件下, 我们通过对样品声速的测量, 能够获得其二阶、三阶

弹性常数. 根据这些常数, 我们又可得到其它一些重要的热学性质参数. 所以测量晶体的二阶、三阶弹性常数是很有意义的.

当应力、应变遵从胡克定律时, 固体弹性性质由二阶弹性常数描述; 当固体中的应力、应变之间关系出现非线性现象时, 则其弹性性质必须采用高阶弹性常数描述它们之间的关系. 固体中的非简谐性性质与高阶弹性常数密切相关.

一、实 验

测量是在 Matec 6600 型超声仪器上进行的. 基频为 10MHz 的 X 0°切和 Y 0°切石英片分别被作为产生纵波和横波的换能器, 用蜂蜜粘结到样品上, 使之在样品中产生超声波. 测量的声传播时间的精度为 10^{-4} , 灵敏度为 0.5 毫微秒. 压力用 150 吨材料试验机产生, 在圆筒活塞装置中最大测量压力至 0.5 GPa. 传压介质是变压器油和煤油的混合液 (体积比 1:1). 压力由锰铜压力计测量, 测量精度为 1%. 样品由机电部十一所贾蒲明同志提供, 分子式为: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{N}_d^{3+}$, 单晶生长方向为 [111]. 晶体取向由 x 光劳埃法测定, 取向精度为 $\pm 0.5^\circ$.

二、实验结果

1. 二阶弹性常数的测量

沿立方晶系主要晶轴方向传播的声速与二阶弹性常数间的关系^[2], 如表 1 所示.

表 1 沿立方晶系主要晶轴方向传播的声速与二阶弹性常数间的关系

Christoffel 方程的特解	声波传播方向	质点运动方向
$\rho V_1^2 = C_{11}$	[100]	[100]
$\rho V_2^2 = C_{44}$	[100]	$\perp$ [100]
$\rho V_3^2 = (C_{11} - C_{12})/2 = C'$	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]
$\rho V_4^2 = (1/2)(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) = C_L$	[110]	[110]

ρ 为样品密度 V_i 为沿不同晶轴方向传播的声速.

我们通过声速的测量求得了二阶弹性常数, 列于表 2.

表 2 YAG 的二阶弹性常数 (室温, 单位: $\times 10^2 \text{ GPa}$)

C_{ij}	Spencer et al (1963) (YAG)	Saunders et al (1980) (YAG)	本 工 作 (YAG:N ³⁺)
C_{11}	3.332	3.281	3.348
C_{12}	1.107	1.064	1.099
C_{44}	1.15	1.137	1.153
$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	1.11	1.108	1.124

$B_s = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = 184.89 \text{ GPa}$ (B_s 表达式参见 [3])

2. 三阶弹性常数的测量

我们通过测量声速随压力的变化, 得到二阶弹性常数随静水压变化曲线(如图 1 所示). 随单轴压力变化曲线(如图 2 所示), 利用最小二乘法多项式拟合, 分别得到 $C_{ij}-p$ 曲线在 $p=0$ 处的斜率, 如表 3 所示.

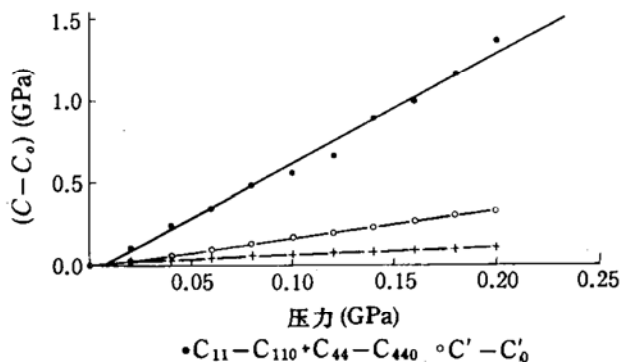


图 1 YAG:Nd³⁺ 二阶弹性常数的压力依赖关系

表 3 二阶弹性常数和体弹模量的压力导数

材 料	$\partial C_{11}/\partial P$	$\partial C_{44}/\partial P$	$\partial C'/\partial P$	$(\partial C_{11}/\partial P)$ 单轴	$(\partial C_{44}/\partial P)$ 单 轴极化[110]	$(\partial C_{44}/\partial P)$ 单 轴极化[110]	$\partial B/\partial P$
YAG (Sander et al 1980)	6.31 ± 0.05	0.62 ± 0.02	1.41 ± 0.01	—	—	—	—
YAG:Nd ³⁺ (本工作)	6.92 ± 0.23	0.74 ± 0.019	1.51 ± 0.02	-0.13 ± 0.009	0.0057 ± 0.0032	0.011 ± 0.001	4.31 ± 0.24

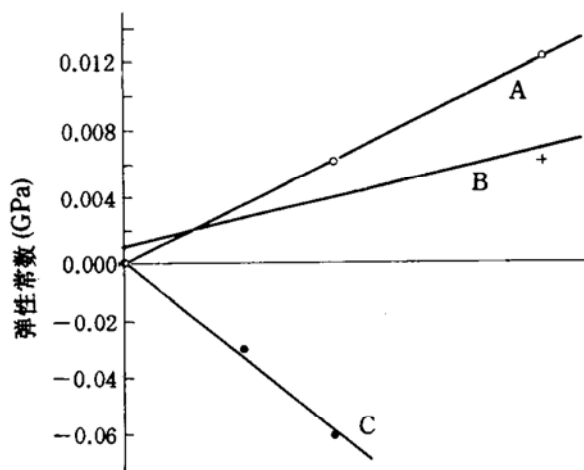


图 2 单轴应力[110]方向;横座标:单轴应力(GPa)

模 A: $N[001], U[1\bar{1}0]$;
模 B: $N[001], U[110]$;
模 C: $N[001], U[001]$.

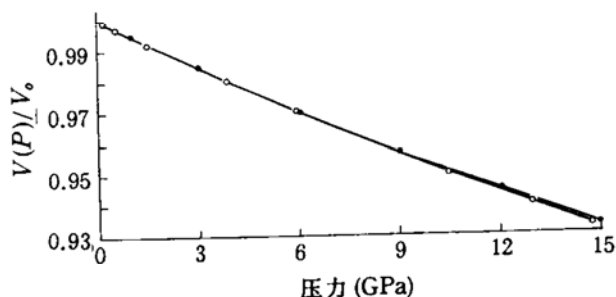


图 3 YAG:Nd³⁺ 的压缩率(用 Murnaghan 和 Brich-Murnaghan 状态方程外推至 15GPa)
—●—Brich-Murnaghan;
—○—Murnaghan.

对于立方晶系, 在不同压力条件下, 三阶弹性常数的表达式^[2], 如表 4 所示.

W 为自然声速, 表示声波在样品中传播距离不变的声速.

计算得到 YAG:Nd³⁺ 晶体的六个独立的三阶弹性常数, 如表 5 所示.

我们对 YAG:Nd³⁺ 的密度随压力变化作了修正. 常温常压下 YAG:Nd³⁺ 的实测密度为 $4.572 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$. YAG 的密度为 $4.55 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ (Spencer et al 1963). 由于 $(\partial C_{11}/\partial P)$ 单轴、 $(\partial C_{44}/\partial P)$ 单轴极化[110]、 $(\partial C_{44}/\partial P)$ 单轴极化[110] 值很小, YAG:Nd³⁺ 和 YAG 成份也不完全一样, 故本工作和 Sander et al (1980) 的三阶弹性常数值有些差异, 这是可理解的.

表4 立方晶系,在不同压力条件下,三阶弹性常数的表达式

受力方式	传播方向	极化方向	$W=(\rho V^2)_{P=0}$	$(\rho_0 W^2)'_{P=0}$
静	[100]	[100]	C_{11}	$-1-\frac{2W}{3B}-\frac{1}{3B}[C_{111}+2C_{112}]$
水	[100]	$\perp[100]$	C_{44}	$-1-\frac{2W}{3B}-\frac{1}{3B}[C_{144}+2C_{166}]$
压	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	$\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$	$-1-\frac{2W}{3B}-\frac{1}{3B}[\frac{1}{2}C_{111}-2C_{123}]$
单	[001]	[001]	C_{11}	$2WFU^0+aC_{111}+(a-b)C_{112} \quad FU^0=a$
轴			C_{44}	$2WFU^0+1/2(a-b)C_{144}+1/2C_{166}(3a-b)-2cC_{456}$
应	[001]	[110]		$FU^0=1/2(a-b-2c)$
力	[001]	[1 $\bar{1}$ 0]	C_{44}	$2WFU^0+1/2(a-b)C_{144}+1/2C_{166}(3a-b)+2cC_{456}$
[110]				$FU^0=1/2(a-b+2c)$

表中 $a=C_{12}^T/3B(C_{11}^T-C_{12}^T)$ $b=(C_{11}^T+C_{12}^T)/3B(C_{11}^T-C_{12}^T)$ $c=1/4C_{44}(C_{ij}^T$ 表示等温弹性常数) W 为自然声速,表示声波在样品中随传播距离不变的声速.

表5 YAG 的三阶弹性常数(室温,单位: $\times 10^2$ GPa)

材 料	工作者	C_{111}	C_{112}	C_{123}	C_{144}	C_{166}	C_{456}
YAG	Sounder et al (1980)	-31.1 ± 0.12	-5.86 ± 0.5	-3.98 ± 0.60	-0.82 ± 0.04	-3.85 ± 0.15	-0.62 ± 0.03
YAG:N ³⁺	本工作	-33.77 ± 0.29	-8.41 ± 0.27	-0.328 ± 0.25	-0.376 ± 0.03	-5.79 ± 0.12	-1.14 ± 0.03

三、推论和讨论

1. YAG:N³⁺ 的二阶弹性常数明显的特征是:

- (1)它们遵守勾犀(Cauchy)关系,
即 $C_{12}=C_{44}$ 所以 YAG 晶体中原子间以中心力相互作用为主.
- (2)切变各向同性关系成立,即 $2C_{44}/(C_{11}-C_{12})=A=1$
(对 YAG:N³⁺ $A=1.0282$)

2. YAG:N³⁺ 的三阶弹性常数的特点

- (1)三阶弹性常数的勾犀(Cauchy)关系为(Cousins1971):
 $C_{112}=C_{166}; C_{123}=C_{144}=C_{456}$
但对 YAG:N³⁺, 这些关系不成立.
- (2)三阶弹性常数各向同性关系为:
 $(C_{123}+2C_{144})/C_{112}=1$
 $(C_{144}+2C_{456})/C_{166}=1$
 $(C_{123}+6C_{144}+8C_{456})/C_{111}=1$
但这些关系对 YAG:N³⁺ 样品也不成立. 其它 YAG 样品,也基本不成立^[4].

3. 德拜温度的计算

我们分别从声速和弹性系数两组数据出发,用两种方法来计算 YAG:N³⁺ 的德拜温度. YAG:N³⁺ 的基本参数如下:

分子式为: Y₃Al₅O₁₂:N³⁺, 晶胞为体心立方. 空间群: Ia3d (O_h¹⁰), 点阵常数: 12.003 Å (1.2003 $\pm$ 0.001nm).

(1) YAG:N³⁺ 每个晶胞有八个分子,假设每个分子中各原子振动是自由的.其振动模式为:

$$n = N/V = \frac{8 \times 20}{(12.003)^3} \times 10^{30} \text{m}^{-3} = 9.2523 \times 10^{28} \text{m}^{-3}$$

式中 N 为晶胞中的原子数, V 是晶胞的体积. 根据德拜理论, 极限频率

$$\omega_m^3 = \frac{18\pi^2 n}{1/V_1^3 + 1/V_2^3 + 1/V_3^3} = 9.34 \times 10^{41} \text{s}^{-3}$$

这里 V_1, V_2, V_3 分别是纵波和两个横波的声速. 从而得到德拜温度 Θ_D 为:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{K} \times V_0 \times \left(\frac{18\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \cong 747 \text{K}$$

(此处 $V_0 = (1/V_1^3 + 1/V_2^3 + 1/V_3^3)^{-1/3} = 3.8462 \times 10^3 \text{(m/s)}$)

(2) 如果根据“简谐级数展开”方法^[5], 可以把德拜温度表示为:

$$\Theta_D = \frac{h}{K} \left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{1/3} \rho^{-1/2} J^{-1/3}$$

(此处 $\rho = 4.572 \text{g/cm}^3, V = (12.003)^3 \times 10^{-30} \text{m}^3$)

其中 $J = 0.10878I_1 + 0.070803I_2 + 0.016184I_3 + 0.352656I_4 + 0.287712I_5 + 0.163861I_6$

$$I_1 = 2[C_{44}]^{-3/2} + [C_{11}]^{-3/2}$$

$$I_2 = [C_{44}]^{-3/2} + \left[\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})\right]^{-3/2} + \left[\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})\right]^{-3/2}$$

$$I_3 = 2\left[\frac{1}{3}(C_{44} + C_{11} - C_{12})\right]^{-3/2} + \left[\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})\right]^{-3/2}$$

$$I_4 = [C_{44}]^{-3/2} + \left[C_{44} + \frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{10}(9\alpha^2 + 16\beta^2)^{1/2}\right]^{-3/2} \\ + \left[C_{44} + \frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{10}(9\alpha^2 + 16\beta^2)^{1/2}\right]^{-3/2}$$

$$I_5 = \left[C_{44} + \frac{1}{6}(\alpha - \beta)\right]^{-3/2} + \left[C_{44} + \frac{1}{12}(9\alpha^2 + 33\beta^2 - 6\alpha\beta)^{1/2} + \frac{1}{12}(5\alpha + \beta)\right]^{-3/2} \\ + \left[C_{44} + \frac{1}{12}(5\alpha + \beta) - \frac{1}{12}(9\alpha^2 + 33\beta^2 - 6\alpha\beta)^{1/2}\right]^{-3/2}$$

$$I_6 = \left[C_{44} + \frac{4}{9}(\alpha - \beta)\right]^{-3/2} + \left[C_{44} + \frac{1}{18}(5\alpha + 4\beta) + \frac{1}{18}(9\alpha^2 + 48\beta^2 + 24\alpha\beta)^{1/2}\right]^{-3/2} \\ + \left[C_{44} + \frac{1}{18}(5\alpha + 4\beta) - \frac{1}{18}(9\alpha^2 + 48\beta^2 + 24\alpha\beta)^{1/2}\right]^{-3/2}$$

$$\alpha = C_{11} - C_{44} \quad \beta = C_{12} + C_{44}$$

代入上述 C_{11}, C_{12}, C_{44} 的值, 计算得到, $\Theta_D \cong 746 \text{K}$

以上两种方法得到的结果非常接近.

4. Grüneisen 常数的计算

Grüneisen 常数是热状态方程中很关键的参数, 它描述固体的非简谐性性质, 可以直接从热力学数据中测定出来^[4], 表示为 $\gamma^{\text{th}} = \alpha V B_s / C_P$. 其中 α 为体膨胀系数, B_s 为绝热体弹性模量, C_P 为定压下的比热, V 为原子体积. 由此得到的 γ^{th} 称为热力学 Grüneisen 常数.

对于 YAG:N³⁺d, 在室温, 原子体积 $V = 130.61 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, 绝热体弹模量 B_s , 由本实验测得为 $1.8489 \times 10^2 \text{GPa}$, 等体温膨胀系数 $\alpha = 22.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 比热 $C_P = 3.712 \times 10^2 \text{Jmol}^{-1}$, 所以 $\gamma^{\text{th}} = 1.4637$.

5. 压缩率、体弹模量和状态方程

压缩率是描述材料在高压下行为的一个基本参数, 它是晶体在压力 P 时的体积 $V(P)$ 与

在常压下的体积 V_0 之比 $V(P)/V_0$. 压缩率 $V(P)/V_0$ 与 P 之间的关系, 可以通过:

(1) Murnaghn 状态方程联系起来

$$\ln\left(\frac{V(P)}{V_0}\right) = \frac{1}{B'_0} \ln\left[B'_0\left(\frac{P}{B_0}\right) + 1\right] \quad (1)$$

$$\text{而 } B(P) = -V(P)\left(\frac{\partial P}{\partial V(P)}\right)_{\text{sort}} = B_0 + B'_0 P$$

$$\text{此处 } B'_0 = \left\{\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T\right\}_{P=0}$$

根据 $B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$ 及 C_{11} 和 C_{12} 分别和压力 P 的关系, 可求出 $B-P$ 关系.

以 B_0 及 B'_0 值, 代入上述(1)方程, 即得 YAG:N³⁺ 的状态方程为:

$$V/V_0 = e^{-\frac{1}{4.31} \ln(0.0233P+1)} \quad (1')$$

(2) Brich-Murnaghan 状态方程联系起来^[6].

$$P = \frac{3}{2} B_T \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \right] \left\{ 1 - \xi \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (2)$$

其中 B_T 是等温体弹模量; $\xi = \frac{3}{4}(4 - B'_T)$;

$$B'_T = (\partial B_T / \partial P)_T.$$

为了获得 B_T 值, 使用了下列关系式^[3]:

$$B_s = B_T(1 + \alpha \gamma T) \quad (2a)$$

其中 α 是热膨胀系数^[4], γ 是 Grüneisen 常数.

$$\alpha = 22.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}, \quad \gamma = 1.4637 \text{ (见上述第4节)}$$

以 α, γ 值, 代入关系式(2a), 得到:

$$B_T = 183.08 \text{ GPa}$$

以实验值 $B'_T = (\partial B_T / \partial P) = 4.31$, 代入关系式

$$\xi = 3/4(4 - B'_T), \text{ 求得 } \xi.$$

再以 B_T, ξ 值, 代入方程(2),

$$\text{得到: } P = 274.62 \times \left[0.2325 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{9/3} + 0.535 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - 0.7675 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \right] \text{ (GPa)} \quad (2b)$$

以上两式中 V_0 和 V 分别为样品在常压和压力为 P 时的摩尔体积.

又根据以上两状态方程的表达式, 得到 YAG:N³⁺ 晶体的压缩率 $V(P)/v_0$ 随着压力(P)变化的曲线, 如图3所示. 我们从图3看到, 由状态方程(1')和(2b)所得到的压缩率随压力(P)变化的规律符合得很好.

参 考 文 献

- [1] 王积方等, “物理”, **14**(1985), No. 6, 375.
- [2] 王汝菊、王积方, “高压物理学报”, **1**(1987), No. 1, 32—37.
- [3] 王积方等, “物理学报”, **40**(1991) No. 12, 1968.
- [4] Y. K. Yagurcu etc; *J. Phys. c: Solid St. Phys.*, **13**(1980), 6585.
- [5] Alers. A. .; *Physical Acoustics: Principles and Methods*, **1**, part B(1965), 14.
- [6] K. W. Katahara etc; *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), No. 2, 438.