

Пьезоэлектрические и упругие свойства монокристаллов $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (SNGS)

© А.В. Сотников^{*,**}, R. Kunze^{**}, H. Schmidt^{**}, M. Weihnacht^{***}, M. Hengst^{****}, J. Götze^{****}

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

** Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden,

Dresden, Germany

*** InnoXacs, Dippoldiswalde, Germany

**** Department of Mineralogy, Freiberg University of Mining and Technology,

Freiberg, Germany

(Поступила в Редакцию 26 мая 2008 г.)

Измерены упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические постоянные новых пьезоэлектрических кристаллов $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (SNGS). Упругие модули C_{11} , C_{66} и пьезоэлектрический коэффициент e_{11} определены в широком температурном диапазоне. Показано, что пьезоэлектрическая активность кристалла сохраняется вплоть до самых высоких температур (900°C).

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 07-02-91563-ННИО), DFG (WE 2065/8-1) и BMBF 031P610. Монокристаллы SNGS выращены при финансовой поддержке DFG в рамках проекта GO 677/8-1.

PACS: 62.65.+k, 77.65.-j, 62.20.de, 77.84.-s

1. Введение

Пьезоэлектрические кристаллы из семейства материалов, изоморфных галлогерманату кальция $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (CGG), принадлежащие к классу симметрии 32 (т.е. к тому же классу, что и пьезокварц), представляют большой интерес для современных акустики, акустоэлектроники и пьезотехники. Известным представителем этого семейства является лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (LGS), впервые синтезированный и изученный в России в 80-х годах XX века [1–4]. Лангасит существенно превосходит кварц по величине пьезоэлектрических коэффициентов (и соответственно коэффициентов электромеханической связи), обладает термостабильными срезами для распространения объемных и поверхностных акустических волн. Монокристаллы LGS большого размера, выращенные методом Чохральского, уже применяются для изготовления резонаторов, фильтров и датчиков различных физических величин, работающих на объемных и поверхностных акустических волнах [5]. Однако оказалось, что затухание высокочастотных акустических волн в лангасите заметно больше, чем в кварце, что, как предполагается, связано с неупорядоченной структурой LGS из-за дефицита ионов Ga^{3+} и Si^{4+} , возникающего непосредственно в процессе роста монокристаллов [2]. Последующие усилия, направленные на улучшение электромеханических и упругих свойств кристаллов, привели к появлению более упорядоченных материалов типа $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN) и $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT), а совсем недавно — и нового семейства кристаллов в составе $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (SNGS), $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS), $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS) и $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (STGS), обладающих, как ожидается, улучшенными по сравнению с LGS характеристиками. Эти кристаллы интенсивно исследуются в настоящее время [6–10]. Отметим также принципиальную

возможность всех перечисленных выше кристаллов сохранять свои пьезоэлектрические свойства вплоть до очень высоких температур (больше 1000°C) в отличие от пьезокварца, для которого температурный диапазон ограничивается наличием α – β -перехода при 573°C , и сильных пьезоэлектриков ниобата и танталата лития, в которых, несмотря на высокие температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов ($\sim 1200^\circ\text{C}$ для LiNbO_3 и $\sim 650^\circ\text{C}$ для LiTaO_3), рабочий температурный диапазон ограничивается примерно 450°C из-за значительного роста проводимости, увеличения затухания упругих волн и сильного пирозффекта.

Целью настоящей работы является экспериментальная проверка наличия пьезоэлектрического отклика у монокристаллов SNGS при самых высоких температурах (вплоть до 900°C) и измерение упругих и пьезоэлектрических коэффициентов в широком диапазоне температур. Такие данные представляют собой не только чисто академический интерес, но важны также и для возможного применения новых пьезоэлектрических материалов в акустоэлектронике.

2. Методика эксперимента

Высококачественные монокристаллы $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ были выращены методом Чохральского. Прозрачные были светло-желтого цвета достигали в длину более 60 mm при диаметре от 15 до 18 mm.

Упругие и пьезоэлектрические постоянные определялись как из измерения скоростей объемных акустических волн, распространяющихся в определенных кристаллографических направлениях кристалла (табл. 1), так и методом пьезоэлектрического резонанса-антирезонанса на пластинках с нанесенными металлическими электродами. Так, для ультразвуковых измерений применялись образцы с размерами пример-

Таблица 1. Соотношения между скоростями объемных упругих волн и материальными постоянными для кристаллов, принадлежащих к классу симметрии 32

Номер моды	Ориентация	Тип волны	Эффективная постоянная
1	X	Продольная (<i>L</i>)	$C_{11} + \frac{e_{11}^2}{\epsilon_{11}}$
2	X	Быстрая поперечная (<i>FS</i>)	$\frac{C_{66} + C_{44}}{2} + \frac{\sqrt{(C_{44} - C_{66})^2 + 4C_{14}^2}}{2}$
3	X	Медленная поперечная (<i>SS</i>)	$\frac{C_{66} + C_{44}}{2} - \frac{\sqrt{(C_{44} - C_{66})^2 + 4C_{14}^2}}{2}$
4	Y	Квазипродольная (<i>QL</i>)	$\frac{C_{44} + C_{11}}{2} + \frac{\sqrt{(C_{11} - C_{44})^2 + 4C_{14}^2}}{2}$
5	Y	Быстрая квазипоперечная (<i>QS</i>)	$\frac{C_{44} + C_{11}}{2} - \frac{\sqrt{(C_{11} - C_{44})^2 + 4C_{14}^2}}{2}$
6	Y	Медленная поперечная (<i>SS</i>)	$C_{66} + \frac{e_{11}^2}{\epsilon_{11}}$
7	Z	Продольная (<i>L</i>)	C_{33}
8	Z	Вырожденная поперечная (<i>DS</i>)	C_{44}
9	$-45^\circ/X$	Медленная поперечная (<i>SS</i>)	$\frac{1}{4}(C_{44} + C_{66} + 2C_{14}) + \frac{1}{2} \frac{(e_{11} - e_{14})^2}{\epsilon_{11} + \epsilon_{33}}$
10	$-45^\circ/X$	Квазипродольная (<i>QL</i>)	$\frac{1}{4}(C_{11} + 2C_{14} + 2C_{44} + C_{33}) + \frac{1}{4} \sqrt{(2C_{14} + C_{11} - C_{33})^2 + 4(C_{13} + C_{44} + C_{14})^2}$
11	$-45^\circ/X$	Быстрая квазипоперечная (<i>QS</i>)	$\frac{1}{4}(C_{11} + 2C_{14} + 2C_{44} + C_{33}) - \frac{1}{4} \sqrt{(2C_{14} + C_{11} - C_{33})^2 + 4(C_{13} + C_{44} + C_{14})^2}$

но $8 \times 8 \times 8$ mm, ориентированные как в направлениях главных осей *X*, *Y*, *Z*, так и повернутые на $\pm 45^\circ$ относительно оси *X* (табл. 1). Для резонансных измерений использовались пластинки *X*- и *Y*-срезов толщиной около 1 mm. Такие же пластинки (*X*-, *Y*- и *Z*-срезов) с электродами применялись для определения диэлектрической проницаемости. Все образцы, ориентированные с помощью рентгеновского дифрактометра, тщательно шлифовались и полировались до оптического качества.

Измерения скоростей объемных упругих волн проводились на частоте 10 MHz с помощью ультразвуковой измерительной системы Advanced Ultrasonic Measurement System RAM-5000 (RITECTM), реализующей импульсно-фазовый метод, с точностью определения скоростей звука не хуже $\pm 3 \cdot 10^{-5}$. Упругие волны возбуждались и регистрировались с помощью пьезоэлектрических преобразователей из ниобата лития $Y + 36^\circ$ - (продольные, *L*) и *X*- (поперечные, *S*) срезов. Для резонансных измерений использовался анализатор цепей HP 8753C, диэлектрическая проницаемость определялась с помощью анализатора импедансов Solartron SI 1260. Температурные измерения проводились в лабораторной печи MTF 12/25/250 (CarboliteTM), снабженной терморегулятором серии Eurotherm в режиме медленного нагревания от комнатной температуры до 900°C . Температура измерялась Pt10%Rh–Pt-термо-

парой. Плотность образцов определялась с помощью метода Архимеда.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Измерения скоростей объемных упругих волн различных типов, распространяющихся в определенных кристаллографических направлениях, позволяют получить величины всех упругих постоянных кристалла симметрии 32 (табл. 1), а при наличии данных о величинах диэлектрической проницаемости — и пьезоэлектрические коэффициенты. Так, например, изменение скорости звука моды 8 (табл. 1) немедленно дает величину упругой постоянной C_{44} , а комбинация скоростей, относящихся к модам 2 и 3, определяет $(C_{66} + C_{44})$ и соответственно C_{66} . Измерив затем скорость, соответствующую моде 6, и зная ϵ_{11} , легко определить e_{11}^2 . Аналогичным образом можно получить и значения всех остальных материальных констант. Величину e_{11} можно определить и другим способом, измерив, например, скорости звука, соответствующие модам 1, 4, 5 и 8. Отметим, что определение пьезоэлектрических коэффициентов, основанное на измерениях продольных и поперечных скоростей упругих волн, распространяющихся в раз-

Таблица 2. Уругие, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства кристаллов SNGS, LGS и SiO_2 при комнатной температуре

Материальная постоянная	SNGS	LGS [14]	SiO_2 [15]
Плотность, ρ , kg/m^3	4650	5742.4	2648.67
C_{11} , GPa	155.2	189.61	86.7997
C_{13} , GPa	82.6	96.86	11.9376
C_{14} , GPa	4.4	14.22	18.06
C_{33} , GPa	201.5	261.51	105.78
C_{44} , GPa	54.9	53.15	58.22
C_{66} , GPa	43.5	42.36	39.88
$ e_{11} $, C/m ²	0.48	0.44	0.1719
$ e_{14} $, C/m ²	0.15	0.1	0.039
ϵ_{11}/ϵ_0	12.7	18.96	4.42
ϵ_{33}/ϵ_0	20.6	50.19	4.628

личных кристаллографических направлениях кристалла, требует высокой точности измерений абсолютной скорости звука, поскольку добавка к скорости звука за счет пьезоэффекта (см., например, выражения для эффективных постоянных, соответствующих модам 1 и 6 в табл. 1) обычно мала. Как известно [11], величины уругих и пьезоэлектрических постоянных могут быть получены также из измерений частот резонанса и антирезонанса, соответствующих разным модам колебаний пьезоэлектрических резонаторов. Например, для тонкой пластинки Y -среза толщиной d , совершающей сдвиговые колебания по толщине, справедливы выражения [11,12]

$$C_{eff} = 4\rho(f_r d)^2, \quad (1)$$

$$C_{66} = C_{eff}(1 - k_{26}^2), \quad (2)$$

$$k_{26}^2 = \frac{e_{11}^2}{\epsilon_{11}^s}, \quad (3)$$

где f_r — резонансная частота, а k_{26} — коэффициент электромеханической связи. k_{26} экспериментально определяется с помощью так называемого метода отношения частот высших гармоник. Суть метода состоит в измерениях резонансных частот основной и последующих нечетких гармоник пьезоэлектрического резонатора и вычисления их отношения, после чего коэффициент электромеханической связи определяется либо по таблицам, либо численными методами [13]. Таким образом, уругая постоянная C_{66} и пьезоэлектрический коэффициент e_{11} могут быть легко получены из выражений (1)–(3). Аналогичным образом, измеряя резонансные характеристики пластинки X -среза, совершающей продольные колебания по толщине, может быть измерена уругая постоянная C_{11} . Отметим, что экспериментально резонансный метод является более удобным для высокотемпературных измерений, поскольку не требует применения пьезоэлектрических преобразователей (как в ультразвуковом импульсно-фазовом методе), однако

для получения полного набора материальных параметров необходимо большое количество образцов разной ориентации, что не всегда возможно при исследованиях новых уникальных материалов. Для получения полного набора уругих и пьезоэлектрических коэффициентов с помощью импульсно-фазового метода в принципе достаточно двух образцов, однако при высоких температурах возникают серьезные экспериментальные проблемы, связанные с акустическим контактом между пьезоэлектрическим преобразователем и поверхностью образца.

Материальные параметры кристалла SNGS при комнатной температуре, рассчитанные на основании измерений скорости звука различных мод (табл. 1), резонансных частот электромеханических резонаторов и результатов диэлектрических измерений, представлены в табл. 2 (см. также [10]). Для сравнения в табл. 2 приведены также „усредненные“ данные для монокристаллов лангасита [14] и кварца [15]. Из таблицы видно, что характеристики монокристаллов SNGS и LGS близ-

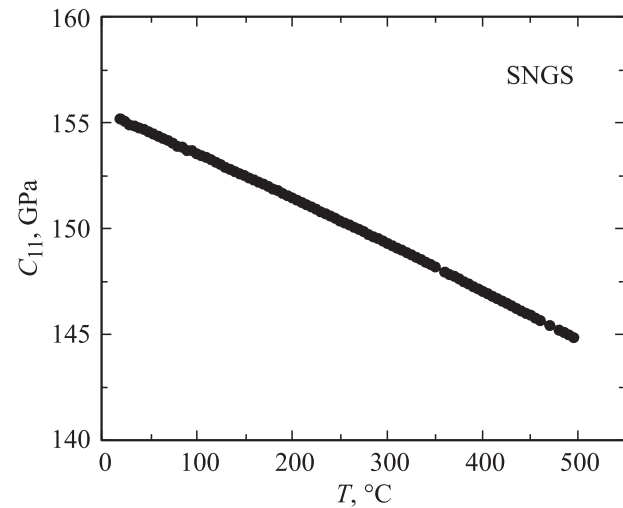


Рис. 1. Температурная зависимость упругой постоянной C_{11} .

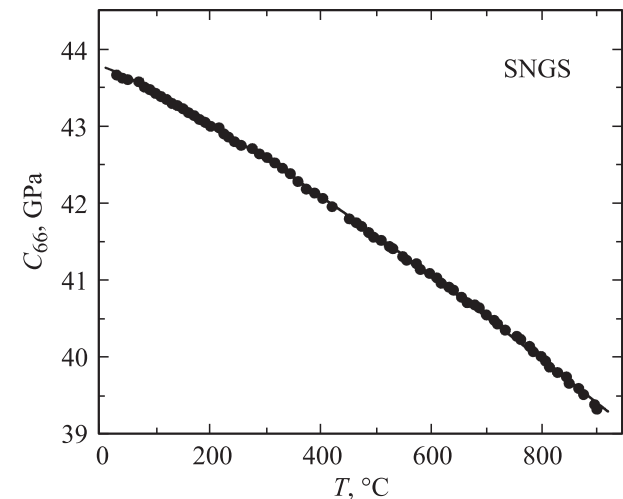


Рис. 2. Температурная зависимость упругой постоянной C_{66} .

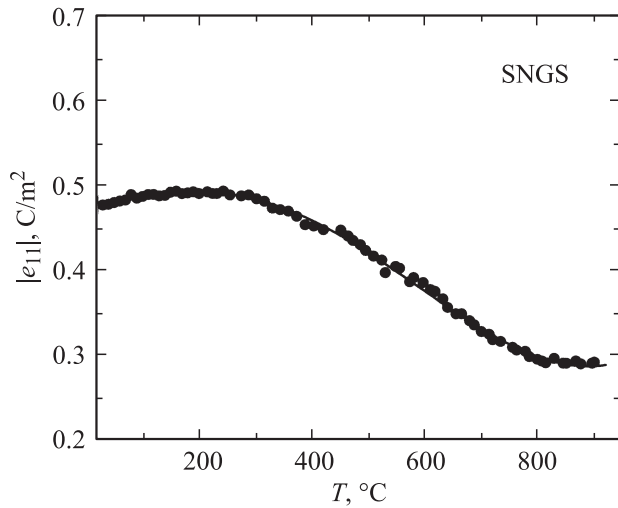


Рис. 3. Температурная зависимость модуля пьезоэлектрического коэффициента e_{11} .

ки, при этом пьезоэлектрические коэффициенты SNGS оказались даже несколько больше по величине.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости упругих постоянных C_{11} и C_{66} монокристалла SNGS, измеренные в диапазоне от 20 до 900°C. „Нормальный“ характер температурной зависимости упругой постоянной C_{66} (медленная поперечная волна, распространяющаяся в направлении Y), показанный на рис. 2, свидетельствует, к сожалению, об отсутствии температурно-компенсированных направлений для распространения объемных и поверхностных упругих волн в монокристаллах SNGS. Заметим однако, что полученные зависимости упругих постоянных C_{11} и C_{66} от температуры представляют интерес для возможного применения кристалла в качестве основного элемента акустических датчиков, работающих при повышенных температурах.

Температурная зависимость модуля пьезоэлектрического коэффициента e_{11} в том же температурном диапазоне показана на рис. 3. Из рисунка видно, что кристалл SNGS сохраняет свои пьезоэлектрические свойства вплоть до самых высоких температур, причем величина e_{11} при $T = 900^\circ\text{C}$ почти в 2 раза больше значения этого же коэффициента для пьезокварца при комнатной температуре. Отметим, что многократные циклы нагрев-охлаждение кристалла от комнатной температуры до 900°C и обратно не привели к заметной деградации его электромеханических и упругих свойств.

Таким образом, в работе измерены упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства новых пьезоэлектрических кристаллов SNGS. Показано, что пьезоэлектрические свойства кристалла сохраняются по крайней мере до 900°C.

Авторы выражают благодарность доктору Г. Беру (G. Behr), Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, за помощь в приготовлении образцов для измерений.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский, С.Э. Саркисов, Б.В. Миль, Г.Г. Ходжабаган. Изв. АН СССР. Неорган. Материалы **18**, 1396 (1982).
- [2] А.А. Каминский, Б.В. Миль, И.М. Сильвестрова и др. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 1903 (1983).
- [3] И.А. Андреев, М.Ф. Дубовик. Письма в ЖТФ **10**, 487 (1984).
- [4] И.М. Сильвестрова, Ю.В. Писаревский, П.А. Сенющенко и др. ФТТ **28**, 2875 (1986).
- [5] ОФО „Фомос-Материалс“, <http://www.newpiezo.com/ru/index.html#>
- [6] D. Puccio, D.C. Malocha, M.M.C. Chou. Proc. IEEE Int. Freq. Control. Symp. (2003). P. 627.
- [7] E. Chilla, R. Kunze, M. Weihnacht, J. Bohm, R.B. Heimann, M. Hengst, U. Straube. Proc. IEEE Ultrasonic Symp. (2003). P. 92.
- [8] T. Karaki, R. Sato, M. Adachi, J.-I. Kushibiki, M. Arakawa. Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 6721 (2004).
- [9] X. Chi, D. Yuan, X. Yin, A. Wei, S. Guo, F. Yu. Solid State Commun. **142**, 173 (2007).
- [10] A. Sotnikov, R. Kunze, H. Schmidt, M. Weihnacht, M. Hengst, J. Götze, K. Jaenicke-Rößler. Proc. IEEE Int. Freq. Control. Symp. (2007). P. 719.
- [11] IEEE standart on piezoelectricity. IEEE, N.Y. (1987).
- [12] Физическая акустика. Методы и приборы ультразвуковых исследований. Под ред. У. Мэзон. Мир, М. (1966).
- [13] M. Onoe, H.F. Tiersten, A.H. Meitzler, J. Acoust. Soc. Amer. **35**, 36 (1963).
- [14] J.A. Kosinski, R.A. Pastore, E. Bigler, M.P. da Cunha, D.C. Malocha, J. Detaint. IEEE Int. Freq. Control. Symp. (2001). P. 278.
- [15] J. Kushibiki, I. Takanaga. IEEE Trans. UFFC **49**, 125 (2002).