

13,16

Квазиупругое рассеяние света как метод контроля добротности пьезоэлектрических кристаллов

© А.А. Аникьев¹, М.Ф. Умаров², А.К. Каюмзода³

¹ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

² Вологодский государственный университет, Вологда, Россия

³ Худжандский государственный университет им. академика Бабаджана Гафурова, Худжанд, Таджикистан

E-mail: aaanikyev@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 16 июля 2024 г.

Принята к публикации 17 июля 2024 г.

Проведены измерения поляризации квазиупругого рассеяния света в представителях нового семейства кристаллов антимонитов лантаноидов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$). Установлена связь между степенью деполяризации рассеянного излучения и несовершенствами структуры, новых соединений кубической группы симметрии. Доля деполяризованного излучения непосредственно связана с величиной акустической добротности кристаллов. Найден закон обратной экспоненциальной зависимости между степенью деполяризации рассеянного под прямым углом излучения и добротностью пьезорезонаторов на основе $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$.

Ключевые слова: поляризация, квазиупругое рассеяние, добротность, дефекты.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58789.114

1. Введение

В 80–90-х годах на базе богатых месторождений сурьмы были синтезированы ряд новых соединений антимонитов лантаноидов с общей формулой $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$), обладающих пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами [1,2]. Интересные структурные свойства новых соединений, представляющие собой модификацию структуры флюорита до новой ветви псевдофлюорита, физические свойства фазовых переходов, параметр порядка в которых связан с положением неподеленной E -пары электронов в каждой анионной вакансии, а также изменение природы химической связи между атомами в области фазовых переходов, что указывает на возможные полупроводниковые свойства, делает эти соединения чрезвычайно важными объектами дальнейшего исследования. В практическом отношении, новое семейство кристаллов в качестве пьезоэлектриков и сегнетоэлектриков может найти применение в радио- и акустоэлектронике, нелинейной оптике. Поэтому в первую очередь представляют интерес их электромеханические параметры (упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические), их оптические свойства, зависимость от таких внешних факторов как лазерное излучение, оптическое качество, наличие дефектов, примесей и несовершенств структуры кристаллов. В частности, требования, предъявляемые к параметрам пьезоэлектрических кристаллов, приводит к необходимости разработки методов их оперативного отбора и контроля качества. Одним из важнейших электромеханических парамет-

ров пьезоэлектрических кристаллов, определяющих их качество, является акустическая добротность. Известно, что добротность кристалла определяется наличием в кристаллической решетке различных примесей, неоднородностей, несовершенств и дислокаций. Одним из наиболее чувствительных к дефектам и различным нарушениям стехиометрии идеальной кристаллической решетки являются методы колебательной спектроскопии и, в частности методы комбинационного рассеяния света. В настоящей работе мы развиваем метод анализа поляризационных характеристик рассеяния света в кристаллах нового семейства пьезоэлектриков и сегнетоэлектриков — антимонитов лантаноидов.

В качестве представителей нового семейства антимонитов, нами были изучены кристаллы антимонит празеодима ($\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$) и антимонит ниобия ($\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$).

2. Материал и методы исследования

Семейство кристаллов со структурой антимонита $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$) было выращено гидротермальным методом впервые в Физико-техническом институте им. С.У. Умарова (Душанбе), лаборатории рентгеноструктурного анализа. Методика, условия и особенности выращивания кристаллов подробно изложены в работах [1–3].

Кубические кристаллы полярных диэлектриков $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$) характеризуются наивысшей симметрией структуры и связанных с ней

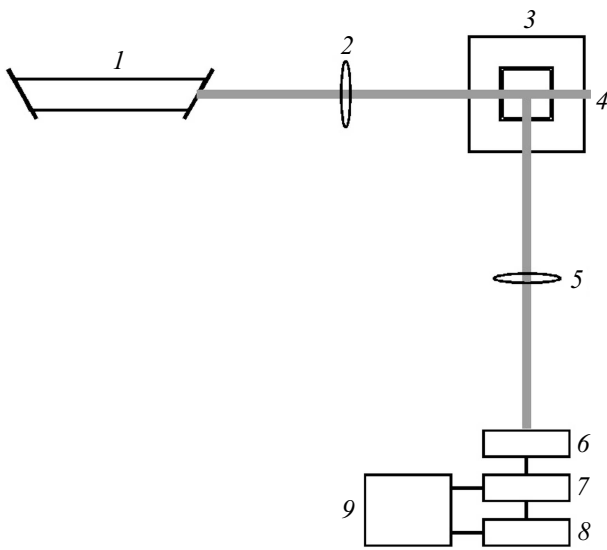


Рис. 1. Функциональная схема установки для измерения степени деполяризации рассеянного света: 1 — гелий-неоновый лазер ЛГ-38 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), 2 и 5 — фокусирующие линзы, 3 — кювета с иммерсионной жидкостью ($n = 1.50$), 4 — образец, 6 — поляризатор, 7 — фотоумножитель ФЭУ-79, 8 — цифровой вольтметр, 9 — микроЭВМ.

физических свойств. Кристаллы нецентросимметричного кубического класса (гексатетраэдр) $Td^3 = I\bar{4}3m$ в полярной фазе являющиеся оптически изотропными, обладают всего одним независимым пьезоэлектрическим модулем d_{14} и электрооптическим коэффициентом — r_{41} ; тремя независимыми упругими постоянными: C_{11} , C_{12} , C_{44} ; одним коэффициентом теплового расширения — α и диэлектрической проницаемостью — ϵ . Перечисленные независимые коэффициенты тензоров соответствующих физических свойств обусловили относительную простоту применения этих кристаллов в пьезотехнике или электронике. Исследования их колебательных спектров ранее не проводились.

Поляризационные характеристики квазиупругого рассеяния света измерялись на установке, функциональная схема которой приведена на рис. 1. Плоскость рассеяния xu перпендикулярна полярной оси z кристалла — оси в направлении сдвига центра симметрии элементарной ячейки, волновой вектор упругой волны, на которой происходит рассеяние, расположен в xu плоскости. Тогда, представляя коэффициенты рассеяния с соответствующими поляризациями как сумму вкладов от всех упругих волн, получим выражение для степени деполяризации [4]:

$$\rho = 1 - \left| \frac{S_{12}}{S_{11}} \right| = \frac{a + bc_{44}^1}{c + dc_{44}^1} \quad \text{и} \quad \frac{\delta\rho^1}{\rho^1} = \frac{\delta c_{44}^*}{c_{44}^*} = Q^{-1}, \quad (1)$$

где S_{12} , S_{11} — компоненты матрицы рассеяния [5], a , b , c , d — комбинации фотоупругих констант кристаллов P_{11} , P_{12} , P_{44} ; $\rho^1 = b - \rho$, c_{44}^1 — эффективный упругий мо-

дуль, представленный комбинацией упругих констант C_{11} , C_{12} , C_{44} , $c_{44}^* = c + dc_{44}^1$, Q^{-1} — акустические потери, вызванные ослаблением сигнала из-за рассеяния на примесях, дефектах и неоднородностях, изменяющих упругие модули c_{44}^1 .

Таким образом, степень деполяризации рассеянного света непосредственно связана с акустическими потерями и позволяет определить величину добротности из измерения поляризационных характеристик рассеянного света на любом заданном участке кристалла, освещенном сфокусированным лазерным лучом. При этом сканирование лазерного пятна по поверхности кристалла позволяет определить пространственное распределение добротности по объему без разрушения кристалла.

Нами были исследованы два представителя нового семейства диэлектрических кристаллов — $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$. Исследуемые образцы представляли собой параллелепипеды размером $3 \times 4 \times 6 \text{ mm}$, насыщенно-зеленой окраски, прозрачные в видимой области спектра. Образцы не содержали видимых в микроскоп дефектов или включений. Были изготовлены 5 образцов антимонита празеодима и 6 образцов антимонита ниобия.

На рис. 1 представлена функциональная схема установки для измерения поляризационных характеристик рассеянного под углом 90° света.

Лазерное излучение 1, поляризованное вдоль оптической оси кристалла, проходя через фокусирующую линзу 2, попадает на кювету 3 с образцом 4. Для снижения возможного влияния дефектов поверхности на процесс рассеяния необработанного пьезоэлектрического кристалла образец помещается в иммерсионную жидкость. Рассеянный свет под углом 90° по отношению к падающему собирается линзой 5 через поляризатор 6 и падает на фотоумножитель 7. Усиленный сигнал с фотоприемника подавался на цифровой вольтметр 8, и на один из каналов блока сопряжения микроЭВМ 9, и измерялась величина интенсивности рассеянного света при комнатной температуре.

Добротность образцов измерялась радиотехническим резонансным методом на частоте 10.1 MHz на предварительно изготовленных пьезорезонаторах по методике [6].

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены результаты измерений интенсивности рассеянного света (I) в зависимости от положения поляризатора (θ) на кристаллах $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с различными значениями добротности.

Как видно из рис. 2, доля деполяризованного рассеянного излучения увеличивается с уменьшением добротности Q , т.е. с ростом концентрации дефектов и неоднородностей структуры кристалла. Это наиболее отчетливо проявляется при угле $\theta = 90^\circ$, т.е. при полном скрещивании поляризатора относительно падающего излучения на образец. Именно эта геометрия рассеяния наиболее чувствительна к качеству исследуемого

Коэффициенты линейной аппроксимации измеренных значений степени деполаризации кристаллов (рис. 3) согласно уравнению (3)

Соединение	Коэффициент k	Коэффициент b	Коэффициент корреляции
$\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$	-0.197	1.514	0.999
$\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$	-0.265	2.07	0.994

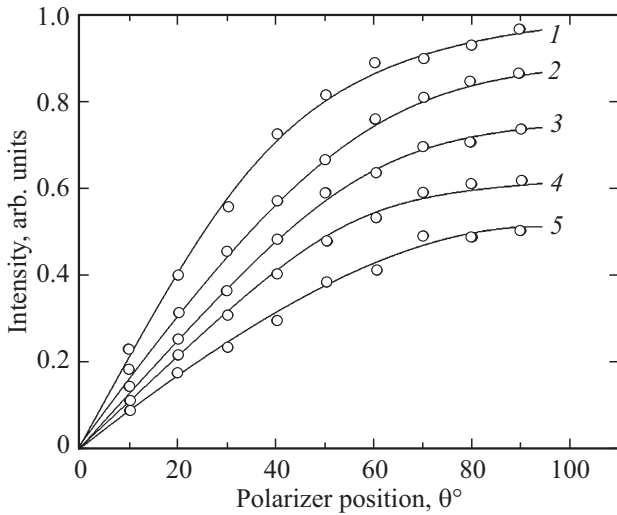


Рис. 2. Графики зависимости интенсивности рассеянного света (I) от положения поляризатора (θ°) на кристаллах $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с различными добротностями (Q) 1 — $0.05 \cdot 10^3$; 2 — $0.11 \cdot 10^3$; 3 — $0.92 \cdot 10^3$; 4 — $1.12 \cdot 10^3$; 5 — $1.45 \cdot 10^3$.

кристалла. В то же время интенсивность рассеяния в малочувствительной геометрии ($\theta = 0^\circ$) может использоваться в качестве нормировки для контроля мощности возбуждающего излучения.

Оценка степени деполаризации проводится путем измерения интенсивности рассеянного излучения для четырех различных направлений поляризации I_{yx} , I_{zx} , I_{zz} и I_{yz} , где $I_{\alpha\beta}$ — интенсивность рассеянного излучения, поляризованного вдоль оси β , при падающем излучении с поляризацией вдоль оси α , где $\alpha = y, z$ и $\beta = x, z$. Используя численные значения четырех интенсивностей, вычисляем степень деполаризации ρ :

$$\rho = \frac{I_{yx} + I_{zx}}{I_{zz} + I_{yz}} \quad (2)$$

Нами были проведены измерения степени деполаризации для кристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с предварительно измеренными значениями добротности $Q = 0.05; 0.11; 0.92; 1.12; 1.45 \cdot 10^3$. Аналогичные измерения были выполнены также для кристаллов $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ со следующими известными добротностями: $Q = 0.06; 0.09; 0.16; 0.33; 0.89; 1.68 \cdot 10^3$.

На рис. 3 приведены графики зависимости степени деполаризации ρ от величины добротности Q пьезокристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$. Добротность на графике представлена в логарифмическом масштабе.

Как видно из рис. 3, степень деполаризации квазиупругого рассеяния действительно коррелирует с величинами добротности пьезоэлектрических кристаллов и зависимость в исследованном диапазоне добротностей близка к экспоненциальной. Аппроксимация полученных эмпирических зависимостей линейным законом дает следующие соотношения для изучаемых кристаллов

$$\rho(Q) = k \cdot \ln(Q) + b \quad (3)$$

Коэффициенты линейного закона приведены в таблице для обоих кристаллов. Преобразуем уравнение (3) для вычисления добротности любого кристалла по измеренной степени деполаризации

$$Q(\rho) = \exp(-b/k) \cdot \exp(\rho/k) \quad (4)$$

Соответственно, уравнение для вычисления добротности по измеренной степени деполаризации, например, для антимонита празеодима будет иметь вид

$$Q(\rho) = 2165 \cdot \exp(-5.08 \cdot \rho) \quad (5)$$

Разброс величин добротности вычисленных из 11 серий измерения образцов в одной точке блока, не превышает $\sim 5\%$. Были также проведены такие измерения для нескольких образцов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с неизвестными добротностями, которая была оценена по полученным результатам. Последующие прямые измерения, выполненные методом пьезорезонанса в АОО „Фонон“ (Москва), также подтвердили, что точность оптического метода не

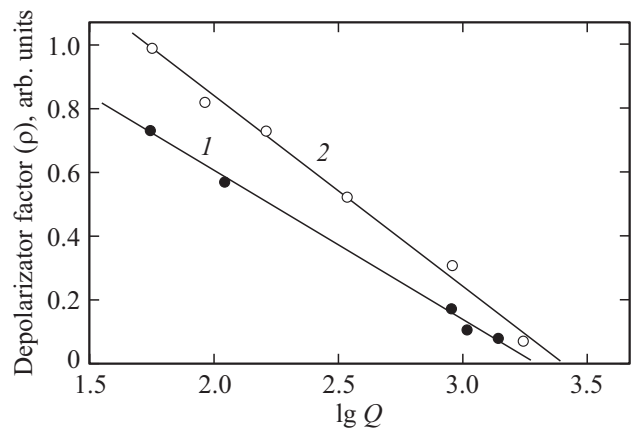


Рис. 3. Графики зависимости степени деполаризации (ρ) квазиупругого рассеяния света от добротности образцов (Q) кристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ (1) и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ (2).

хуже 5%. Следует отметить, что оптический метод для проведения измерений не требует изготовления пьезорезонатора и позволяет определять добротность любой точки пьезокристалла, ограниченной только размерами пятна сфокусированного лазерного луча [4].

4. Заключение

В работе предложен неразрушающий метод контроля качества пьезоэлектрических кристаллов, основанный на измерении степени деполяризации квазиупругого рассеяния света. Метод позволяет с 5%-ной точностью определять акустическую добротность в любой точке пьезоэлектрического блока, ограниченной только размерами пятна сфокусированного лазерного луча. Это дает возможность отказаться от изготовления пьезоэлементов, механической обработки, полировки кристаллических блоков, нагрева образцов, а также повысить выход пьезорезонаторов, микрогенераторов или фильтров за счет выявления в кристаллическом блоке областей высокой добротности и избежать операции изготовления пьезорезонаторов или других элементов из участков блока с низкой добротностью.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Х.М. Курбанов, М.Н. Цейтлин, Р.Ч. Бичурин и др. Д. АН **24**, 8, 494 (1981).
- [2] Х.М. Курбанов, Н.Б. Бутикова, А.Г. Гукалова, В.Т. Глякин. Д. АН **281**, 5, 1119 (1985).
- [3] A.S. Oreshonkov, A.S. Krylov, A.N. Vtyurin, A.K. Khodzhibaev, M.F. Umarov. Phys. Solid State **58**, 4, 857 (2016).
- [4] А.А. Аникьев, М.У. Умаров. Способ определения добротности кристаллов пьезокварца. А.с. № 1685147 (1991).
- [5] К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами/Пер. с англ. Мир, М. (1986). С. 143.
- [6] А.Г. Смагин, М.И. Ярославский. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. Энергия, М. (1970). 488 с.

Редактор Т.Н. Василевская