

07,04

Низкотемпературные упругие свойства монокристаллов $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

© А.В. Сотников^{1,2}, Е.П. Смирнова¹, Н. Schmidt², М. Weihnacht²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² SA WLab. Saxony, Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW Dresden), Dresden, Germany

E-mail: esmirnoffa@gmail.com

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2014 г.)

Изучены упругие свойства новых пьезоэлектрических кристаллов $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ семейства лангасита. Температурные зависимости упругих модулей C_{11} , C_{33} , C_{66} и C_{44} измерены в широком диапазоне температур от 300 до 4.2 К. Проведена оценка характерных параметров кристалла, связанных с температурой Эйнштейна и параметром Грюнайзена, при криогенных температурах. Показано, что пьезоэлектрическая активность кристалла практически не изменяется при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого гелия.

Работа поддержана грантами РФФИ (14-02-91330-ННИО), DFG (SCHM 2365/11-1) и BMBF (InnoProfile-Transfer 03IPT610Y).

1. Введение

Монокристаллы семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (LGS), принадлежащие тому же классу симметрии, что и широко распространенный пьезокварц (точечная группа 32), представляют большой интерес для акустоэлектроники и пьезотехники как перспективные материалы для создания различных акустических устройств. Лангасит впервые был синтезирован и изучен в России в 80-х годах прошлого века [1–4]. Как и пьезокварц, лангасит демонстрирует наличие термостабильных срезов для объемных и поверхностных акустических волн, но по сравнению с кварцем обладает существенно большими пьезоэлектрическими коэффициентами. Дополнительным преимуществом лангасита по сравнению с кварцем является отсутствие фазовых переходов вплоть до температуры плавления (выше 1400°C). Высококачественные монокристаллы LGS диаметром 80–130 мм, длиной цилиндрической части до 120 мм и весом до 10 000 г выращиваются в России в промышленных масштабах сравнительно недорогим методом Чохральского [5]. Однако оказалось, что в лангасите акустическое затухание, а также электрическое сопротивление и диэлектрические потери заметно возрастают при повышении температуры, что ограничивает применение кристаллов при температурах выше 600°C. Отмеченные особенности связаны с неупорядоченной структурой лангасита из-за дефицита ионов Ga^{3+} и Si^{4+} , возникающего в процессе роста монокристаллов [2]. Дальнейшая работа по улучшению свойств кристаллов привела к появлению более упорядоченных материалов, а именно $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (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 улучшенными по сравнению с LGS свойствами,

особенно при повышенных температурах [6–10]. Отметим, что применение пьезоэлектрических кристаллов отнюдь не ограничивается устройствами, работающими при высоких температурах. Представляет безусловный интерес изучение физических свойств новых пьезоэлектрических материалов и при предельно низких температурах. Наряду с прикладным значением таких исследований, важны фундаментальные аспекты проблемы, такие как динамика решетки и квантовые явления при криогенных температурах. Насколько известно авторам, измерения упругих и пьезоэлектрических свойств тригональных кристаллов с симметрией 32 проведены методом резонансной ультразвуковой спектроскопии только в кристаллах лангасита и кварца в температурном диапазоне 5–275 К [11,12]. Диэлектрические свойства монокристаллов LGS, LGT, SNGS и STGS измерены авторами в широком температурном диапазоне от 4.2 до 300 К и будут представлены в отдельной публикации.

Целью настоящей работы является измерение модулей упругости монокристаллов SNGS в широком температурном диапазоне от 4.2 до 300 К.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ были выращены методом Чохральского. Упругие постоянные определялись из измерения скоростей объемных упругих волн, распространяющихся в определенных кристаллографических направлениях кристалла. Для ультразвуковых измерений применялись образцы с размерами порядка $8 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$, ориентированные вдоль главных осей X, Y, Z . Образцы, ориентированные с помощью рентгеновского дифрактометра с точностью не хуже $10'$, тщательно шлифовались и полировались до оптического

качества. Плоскостность и плоскопараллельность граней поддерживались на уровне $2\text{ }\mu\text{m/cm}$. Измерения скоростей объемных упругих волн проводились на частоте 10 МГц с помощью ультразвуковой измерительной системы Advanced Ultrasonic Measurement System RAM-5000 (RITECTM), реализующей импульсно-фазовый метод, с точностью определения скоростей звука не хуже 10^{-4} . Упругие волны возбуждались и регистрировались с помощью резонансных преобразователей соответствующих срезов из монокристалла ниобата лития: $Y + 36^\circ$ (продольные) и $X 41^\circ$ (сдвиговые). Температурные измерения проводились в проточном криостате Oxford Instruments. Стабилизация и измерение температуры осуществлялись с точностью ± 0.1 К. Плотность образцов определялась с помощью метода Архимеда.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как известно, точное измерение скоростей объемных упругих волн различных типов, распространяющихся вдоль определенных кристаллографических направлений (X , Y , Z и повернутых на $\pm 45^\circ$ вокруг оси X) позволяет получить значения всех независимых упругих постоянных тригональных монокристаллов, принадлежащих к точечной группе симметрии 32. При наличии данных о компонентах тензора относительной диэлектрической проницаемости ϵ_{11} и ϵ_{33} , можно определить и пьезоэлектрические коэффициенты e_{11} и e_{14} . Так, измерение скоростей продольной и сдвиговой упругих волн, распространяющихся вдоль оси Z , позволяет найти модули упругости C_{33}^E и C_{44}^E [13,14]. Комбинация скоростей двух сдвиговых мод, распространяющихся вдоль направления X , определяет сумму $(C_{66}^E + C_{44}^E)$ и упругий модуль C_{66}^E , учитывая, что упругий модуль C_{44}^E , уже измерен. Измерение скоростей квазипродольной и квазипоперечной мод, распространяющихся вдоль Y , позволяет получить модуль упругости C_{11}^E . Заметим, что определение модулей упругости пьезоэлектрических кристаллов, основанное на измерении скоростей объемных упругих волн, распространяющихся вдоль различных кристаллографических направлений, требует высокой точности измерения абсолютных скоростей звука разных мод во всем температурном диапазоне, в котором проводятся исследования.

Полный набор материальных параметров монокристалла SNGS при комнатной температуре, включая модули упругости, пьезоэлектрические и диэлектрические постоянные, а также плотность, представлены в [7,10,14]. Кроме упругих свойств, измеренных при комнатной температуре, есть данные о температурной зависимости C_{66}^E в ограниченном диапазоне 220–310 К [10]. Обычное температурное поведение C_{66}^E , то есть систематическое уменьшение модуля при повышении температуры, свидетельствует об отсутствии в SNGS, в отличие от лангасита, термостабильных направлений для объемных и

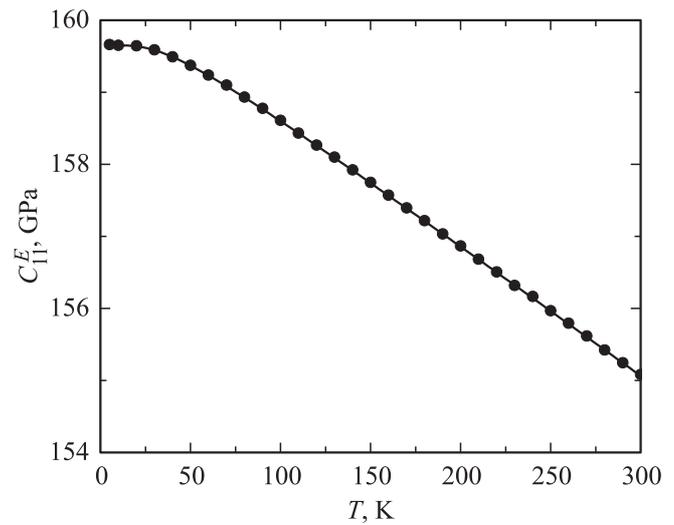


Рис. 1. Экспериментально полученная для SNGS температурная зависимость модуля упругости C_{11}^E (точки). Сплошная кривая — подгонка по формуле (1) с соответствующими параметрами из таблицы.

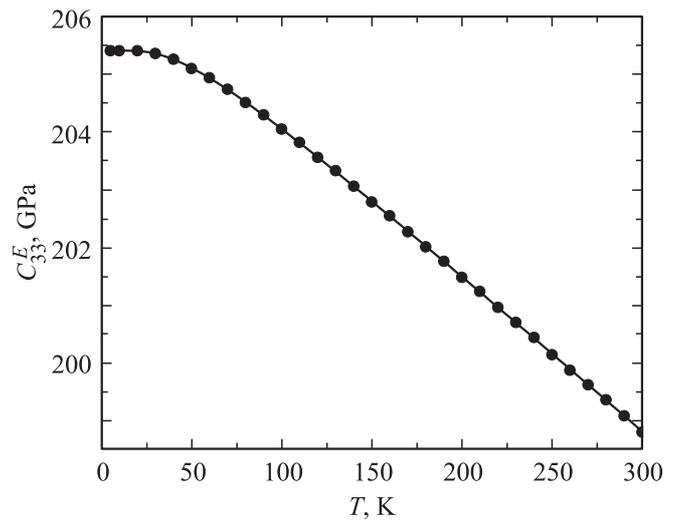


Рис. 2. Экспериментальная зависимость от температуры модуля упругости C_{33}^E (точки). Сплошная кривая — подгонка по формуле (1) с соответствующими параметрами из таблицы.

поверхностных упругих волн. Это, в свою очередь, подразумевает и обычный рост модулей упругости, включая и C_{66}^E , при понижении температуры от комнатной до 4.2 К.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости модулей упругости C_{11}^E и C_{33}^E , а на рис. 3 и 4 — температурные зависимости модулей упругости C_{66}^E и C_{44}^E , измеренные в диапазоне температур от 4.2 до 300 К. Отметим, что низкотемпературные измерения упругих свойств кристалла SNGS проведены впервые. Как видно из рисунков, все модули при понижении температуры от комнатной растут практически линейно, а затем кривые $C_{ij}(T)$ насыщаются и выходят на плато при

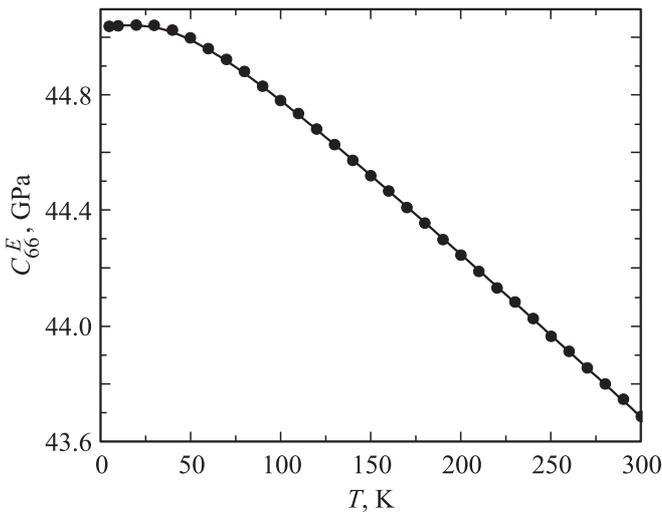


Рис. 3. Экспериментальная зависимость от температуры модуля упругости C_{66}^E (точки). Сплошная кривая — подгонка по формуле (1) с соответствующими параметрами из таблицы.

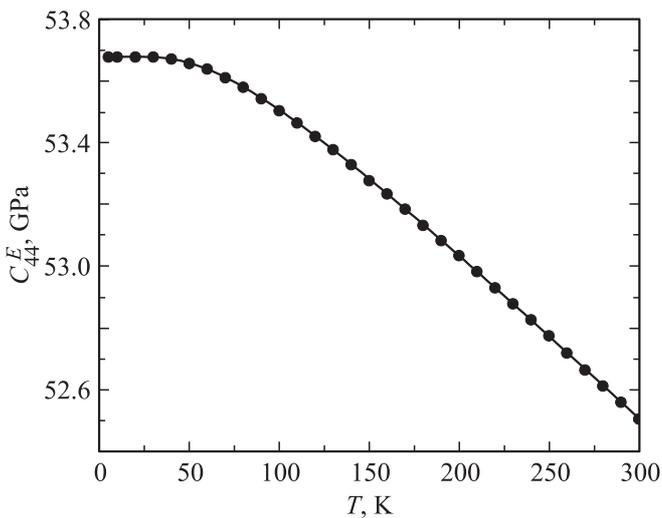


Рис. 4. Экспериментальная зависимость от температуры модуля упругости C_{44}^E (точки). Сплошная кривая — подгонка по формуле (1) с соответствующими параметрами из таблицы.

$T \lesssim 25 \dots 30$ К. Этот результат отличается от случаев лангасита [11] и кварца [12], где модуль C_{66}^E уменьшается при понижении температуры от 275 до 5 К. Кроме того, мы не заметили в SNGS „смягчения“ модулей упругости C_{11} и C_{33} , обнаруженного при $T \approx 150 \dots 200$ К в лангасите [11]. Для всех измеренных модулей упругости при $T \rightarrow 0$ К наблюдается разница в величине $C_{ij}(T)$, полученной линейной экстраполяцией от более высоких температур к $C_{ij}(0\text{ К})$, и реальным поведением модуля упругости: $s = \hat{C} - C^0$ (здесь \hat{C} — гармонический модуль упругости, полученный экстраполяцией dC/dT , а C^0 — реально измеренный модуль при $T \rightarrow 0$ К). В соответствии с квантово-механическими представлениями, разность s связана с вкладом энергии нулевых

колебаний в величину модуля упругости при криогенных температурах [15,16]. В 1970 году на основе модели осциллятора Эйнштейна, Варшни [15] получил формулу для температурной зависимости модулей упругости

$$C_{ij}(T) = C^0 - \frac{s}{\exp(t/T) - 1}, \quad (1)$$

где параметр t непосредственно связан с температурой Эйнштейна Θ_E ($t \approx \Theta_E$). Обычно параметр t меньше температуры Эйнштейна, поскольку в реальных кристаллах частоты акустических фононов ниже, чем частота Эйнштейна. В простейшем случае $\Theta_E = 3/4\Theta_D$, где Θ_D — температура Дебая, что позволяет оценить эту характерную температуру. В развитие подхода, предложенного в работе [15], Ледбеттер показал [16], что

$$s = 3k\gamma(\gamma + 1)\Theta_E/V_a, \quad (2)$$

(где k — постоянная Больцмана, γ — константа Грюнайна, V_a — молекулярный объем), связав тем самым экспериментально определяемый параметр s с важными физическими параметрами кристалла.

Несмотря на „полуэмпирический“ подход к получению формулы (1), она оказалась очень полезной для описания температурных зависимостей модулей упругости различных металлов и кристаллов, включая щелочно-галлоидные [15], парателлуриит, молибдат свинца [17,18], ниобат и танталат лития [19] и даже алмаз [20].

В таблице представлены параметры C^0 , s и t ($\approx \Theta_E$), входящие в формулу (1), для некоторых модулей упругости монокристалла SNGS. Соответствующие кривые (формула (1) и подгоночные параметры из таблицы) представлены в виде сплошных кривых на рис. 1–4. Видно хорошее совпадение обработки результатов по формуле (1), предложенной Варшни [15] и эксперимента. Заметим, что полученные параметры и хорошее соответствие теории и эксперимента позволяет вычислять упругие постоянные SNGS в очень широкой области температур, включая криогенные. Оценки параметров t ($\approx \Theta_E$) и s , в целом, соответствуют величинам, полученным для щелочно-галлоидных кристаллов, парателлуриита и молибдата свинца, но сильно отличаются от величин, характерных для алмаза. Так, для LiBr $s = 4.54$ ГПа, $t = 131.4$ К для упругого модуля C_{11} и $s = 1.93$ ГПа, $t = 226.8$ К для C_{44} [15]. Для парателлуриита TeO_2 $s = 3.08$ ГПа, $t = 191$ К; $s = 4.51$ ГПа, $t = 129$ К

Параметры формулы (1) для некоторых модулей упругости монокристалла SNGS

Модуль упругости	C^0 , ГПа	s , ГПа	t (Θ_E), К
C_{11}^E	159.6	1.84	101.4
C_{33}^E	205.4	3.5	127.7
C_{66}^E	45.04	0.82	143.4
C_{44}^E	53.7	1.13	202.7

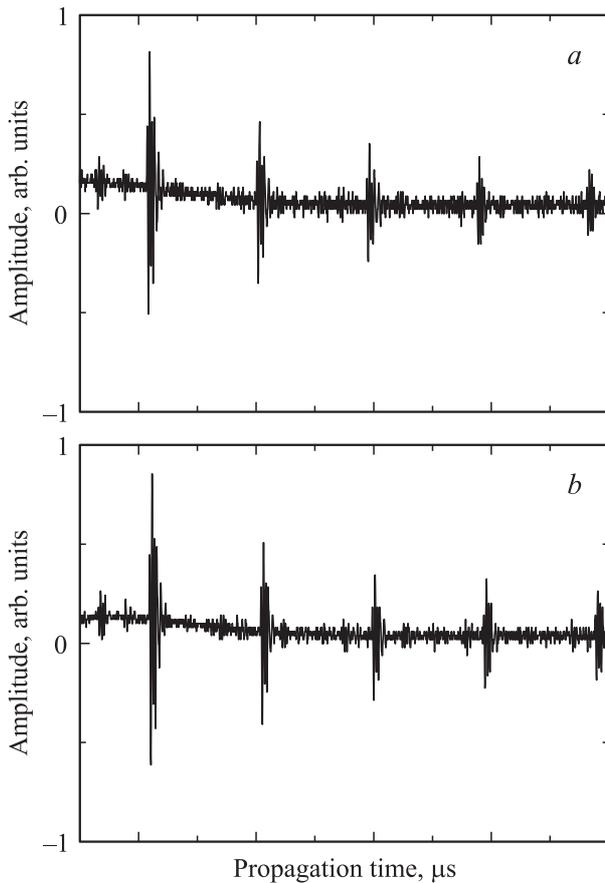


Рис. 5. Картина ультразвуковых эхо-импульсов (осциллограмма), соответствующих сдвиговой пьезоактивной моде, распространяющийся в SNGS вдоль направления Y , при 4.2 (a) и 300 К (b). Возбуждение и прием ультразвуковых импульсов осуществлялись за счет внутреннего пьезоэлектрического эффекта кристалла (без дополнительного преобразователя).

и $s = 0.53$ GPa, $t = 212$ К для упругих модулей C_{11} , C_{33} и C_{44} соответственно [17]. Молибдат свинца $PbMoO_4$ характеризуется $t = 82.12$ К для квази-продольной моды, распространяющейся вдоль [100] [19], а алмаз — $t = 992.1$ К, $s = 21.79$ GPa и $t = 848.2$ К, $s = 11.75$ GPa для упругих модулей C_{11} и C_{44} соответственно [20].

Существенный интерес для эксперимента и возможных применений представляет эффективное возбуждение упругих колебаний за счет собственного пьезоэффекта при криогенных температурах. Отметим, что в работе [11] в лангасите зафиксировано уменьшение эффективного пьезокоэффициента e_{11}^2/ϵ_{11} (где e_{11}^2 — квадрат пьезоэлектрического коэффициента, а ϵ_{11} — относительная диэлектрическая проницаемость) с 0.9 до 0.7 GPa (т.е. на 22%) при понижении температуры от 275 до 5 К. На рис. 5 показаны характерные картины серии эхо-импульсов для сдвиговой пьезоэлектрически активной моды, распространяющейся в направлении Y монокристалла SNGS. Возбуждение и прием упругих колебаний осуществлялись за счет внутреннего пьезоэлектрического эффекта кристалла. Из рисунка видно,

что SNGS сохраняет свои пьезоэлектрические свойства до самых низких температур практически без изменения, что представляет интерес для возможных применений кристалла в качестве базового элемента акустических датчиков, работающих при криогенных температурах.

Таким образом, в работе измерены низкотемпературные упругие свойства пьезоэлектрических кристаллов SNGS. Показано, что температурное поведение модулей упругости хорошо описывается в рамках подхода, предложенного Варшни [15]. Пьезоэлектрические свойства кристалла сохраняются практически без изменений до температуры жидкого гелия.

Авторы выражают благодарность профессору J. Götze за любезное предоставление образцов для измерений.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский, С.Э. Саркисов, Б.В. Миль, Г.Г. Ходжабагян. Изв. АН СССР, Неорган. материалы **18**, 1396 (1982).
- [2] А.А. Каминский, Б.В. Миль, И.М. Сильвестрова, Г.Г. Ходжабагян. 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. Сеньющенков, А.И. Крупный. ФТТ **28**, 2875 (1986).
- [5] ОАО „Фомос-Материалс“, <http://www.newpiezo.com/ru/index.html#>
- [6] D. Puccio, D.C. Malocha, M.M.C. Chou. Proc. 2003 IEEE Int. Freq. Control. Symp., p. 627.
- [7] E. Chilla, R. Kunze, M. Weihnacht, J. Bohm, R.B. Heimann, M. Hengst, U. Straube. Proc. 2003 IEEE Ultrasonic Symp., p. 92.
- [8] T. Karaki, R. Sato, M. Adachi, J.-I. Kushibiki, M. Arakawa. Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 6721 (2004).
- [9] X. Shi, 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-Röbler. 2007 IEEE Int. Freq. Control. Symp., p. 719.
- [11] R. Tarumi, H. Nitta, H. Ogi, M. Yirao. Phil. Mag. **91**, 2140 (2011).
- [12] R. Tarumi, K. Nakamura, H. Ogi, M. Hirao. J. Appl. Phys. **102**, 113 508 (2007).
- [13] J.A. Kosinski, R.A. Pastore, E. Bigler, M.P. da Cunha, D.C. Malocha, J. Detaint. 2001 IEEE Int. Freq. Control. Symp., p. 278.
- [14] А.В. Сотников, R. Kunze, H. Schmidt, M. Weihnacht, M. Hengst, J. Götze. ФТТ **51** 261 (2009).
- [15] Y.P. Varshni. Phys. Rev. B **2**, 3952 (1970).
- [16] H. Ledbetter. Mater. Sci. Eng. A **442**, 31 (2006).
- [17] H. Ledbetter, R.G. Leisure, A. Migliori, J. Betts, H. Ogi. J. Appl. Phys. **96**, 6201 (2004).
- [18] T. Sonehara, E. Tatsu, S. Saikan. J. Appl. Phys. **101**, 103 507 (2007).
- [19] R. Tarumi, T. Matsuhisa, Y. Shibutani. Proc. Symp. Ultrasonic Electronics **32**, 327 (2011).
- [20] A. Migliori, H. Ledbetter, R.G. Leisure, C. Pantea, J.B. Betts. J. Appl. Phys. **104**, 053 512 (2008).