Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1161-2
ISSN 2226-4442

УДК 54-162.2

ТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ $LiTaO_3$ Y + 42° - СРЕЗА

М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова
ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН»
184029, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, д. 26а
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Аннотация: Методами диэлектрической спектроскопии и исследования статического и динамического пьезоэлектрического эффекта изучена температурная устойчивость электромеханических характеристик монокристаллов $LiTaO_3$ Y + 42° - среза. Показано, что в кристаллических образцах при термоциклировании прослеживается явное влияние термической предыстории образца на резонансные характеристики, в особенности на значения частот резонанса и антирезонанса.
Ключевые слова: монокристаллы, танталат лития, пьезоэлектрический модуль, электромеханический резонанс, остаточные деформации, анизотропия, термическая предыстория, термоциклирование образцов.

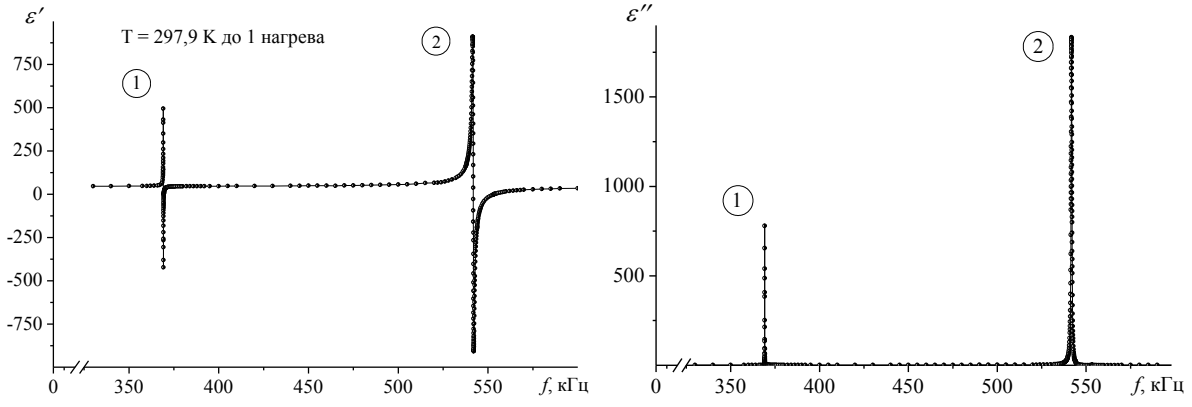
Монокристаллы танталата лития ($LiTaO_3$) являются сегнетоэлектрическими, пироэлектрическими и пьезоэлектрическими материалами. На протяжении десятилетий они привлекают внимание специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела [1-3].

Технология производства и конкретного применения таких стратегически важных монокристаллов играет заметную роль для успешного функционирования как гражданского сектора экономики, так и оборонно-промышленного комплекса. Монокристаллы имеют целый ряд чисто оптических (генерация оптических гармоник, параметрическая генерация, электрооптика и т. п.), а также акустоэлектронных (полосовые фильтры и линии задержки на ПАВ и т.д.) применений. В случае использования монокристаллов $LiTaO_3$ для различных акустоэлектронных приложений большое значение имеет температурная устойчивость электромеханических характеристик функционального материала, особенно в условиях возможной эксплуатации акустоэлектронных устройств в широком диапазоне температур.

В настоящей работе методами диэлектрической спектроскопии и исследования статического и динамического пьезоэлектрического эффекта изучена температурная устойчивость электромеханических характеристик монокристаллов $LiTaO_3$ Y + 42° - среза при термоциклировании и последующей длительной выдержке образцов в широком диапазоне температур ($\sim -32 \div 115^{\circ}C$).

Образцы для исследований размерами $\approx 6 \cdot 6 \cdot 0,7$ мм были вырезаны из монокристаллической пластины $LiTaO_3$ Y + 42° - ориентации алмазной проволокой $\varnothing$ 0,14 мм с малой скоростью и подачей с тем, чтобы, по возможности, не создавать дополнительные или не изменять остаточные механические напряжения в материале. На образцы методом магнетронного напыления были нанесены сплошные электроды из ванадия (V), что даёт высокую адгезию и надёжный контакт, обеспечивающие высокую стабильность частоты электромеханических резонансов. При комнатной температуре (T_{RT}) и в широком диапазоне температур ($110^{\circ}C$) с использованием анализатора импеданса Hioki 3570 на объёмных колебаниях в диапазоне частот $\sim 350 \div 650$ кГц измерены амплитудно-частотные (АЧХ) и фазово-частотные (ФЧХ) характеристики монокристаллических образцов $LiTaO_3$ Y + 42° - ориентации. Резонансные характеристики кристаллических образцов $LiTaO_3$ в виде зависимостей $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$ рассчитывались из АЧХ и ФЧХ.

Значения статического пьезоэлектрического модуля были получены прямыми измерениями поляризационного заряда, индуцированного статической механической нагрузкой образца указанной геометрии и ориентации. Для измерения величины поляризационного заряда использовали электрометрический измеритель *Keithley 6514*. Нагрузка на образец создавалась методом ступенчатого нагружения с помощью восьми одинаковых грузов весом $\sim 8,5$ Н каждый, действующих в направлении нормали к поверхности плоского монокристаллического образца $LiTaO_3$ Y + 42° - ориентации.



а) б)

Рис. 1. Резонансные характеристики исходного кристаллического образца $LiTaO_3$ Y + 42° - ориентации, приведенные в виде зависимостей $\varepsilon'(f)$ (а) и $\varepsilon''(f)$ (б), T_{RT}.

На данном кристаллографическом срезе $Y+42^{o}$ - ориентации кристаллических образцов $LiTaO_3$ обнаружены два высокодобротных резонанса, отвечающих, судя по частотам f, колебаниям в плоскости пластины, т.е. сдвиговым модам, на рис. 1 отмеченным как (1) и (2).

Таким образом, в диапазоне частот сдвиговых колебаний ($\sim 350-550$ кГц) наблюдаются только два резонанса. Причём резонанс (1) имеет значительно меньшее значение коэффициента затухания λ, чем резонанс (2): $\lambda_1 = 31$ сек$^{-1}$, $\lambda_2 = 1{,}69\cdot 10^3$ сек$^{-1}$, и, соответственно, выглядит более узким и на зависимости $\varepsilon'(f)$, рис. 1 а, и на зависимости $\varepsilon''(f)$, рис. 1 б.

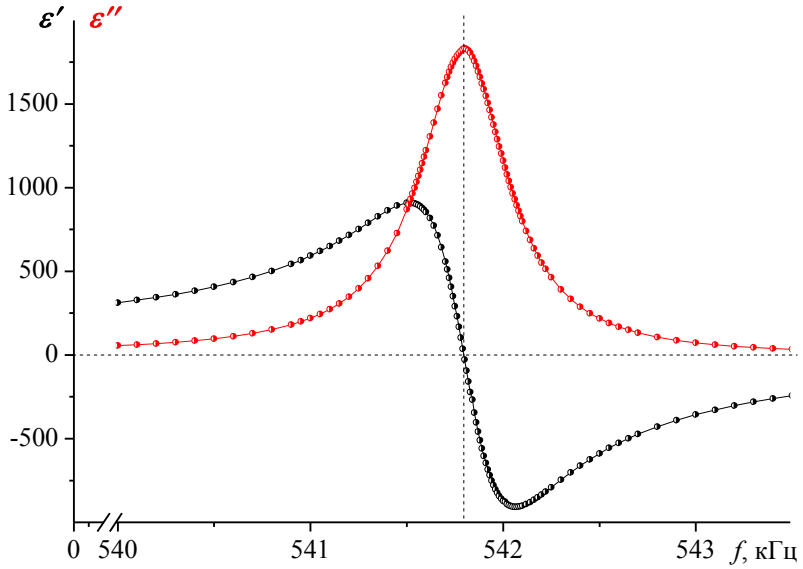


Рис. 2. Резонансные характеристики исходного кристаллического образца $LiTaO_3$ $Y+42^{o}$ - ориентации. Резонанс (2), T_{RT}.

Анализ рис. 2 показывает методическую корректность эксперимента, поскольку вид резонансных зависимостей в точности соответствует теории пьезоэлектрических колебаний. Рисунок относится к резонансу (2) и показан в несколько «растянутом» масштабе. Видно, что максимум $\varepsilon''(f)$ точно совпадает с точкой прохода зависимости $\varepsilon'(f)$ через нулевое значение, а точка пересечения этих зависимостей соответствует частоте резонанса и проходит на половине высоты пика $\varepsilon''(f)$. Такое поведение строго согласуется с теорией пьезорезонанса [4]. Эти результаты получены с разрешением $\Delta f / f \sim 10^{-5}$, где $\Delta f = 10$ Гц – шаг перестройки частоты в диапазоне сотен кГц.

В исходной кристаллической пластине $LiTaO_3$ $Y+42^{o}$ - ориентации возможно наличие остаточных напряжений, картина которых может

изменяться после резки пластины на отдельные образцы. Если это так, то подобные механические напряжения явным образом должны проявляться в статическом пьезоэффекте. Нагревание и выдержка кристаллических образцов при повышенной температуре ($t > 100^{\circ}C$) могут, в этом случае, приводить к частичной компенсации остаточных напряжений напряжениями, возникающими в процессе теплового расширения, и, соответственно, к изменению частот и интенсивности резонансов. Результаты таких экспериментов до и после длительной выдержки при повышенной температуре ($103^{\circ}C$, выдержка 40 часов) и последующего медленного охлаждения до T_{RT} в режиме короткого замыкания приведены на рис. 3.

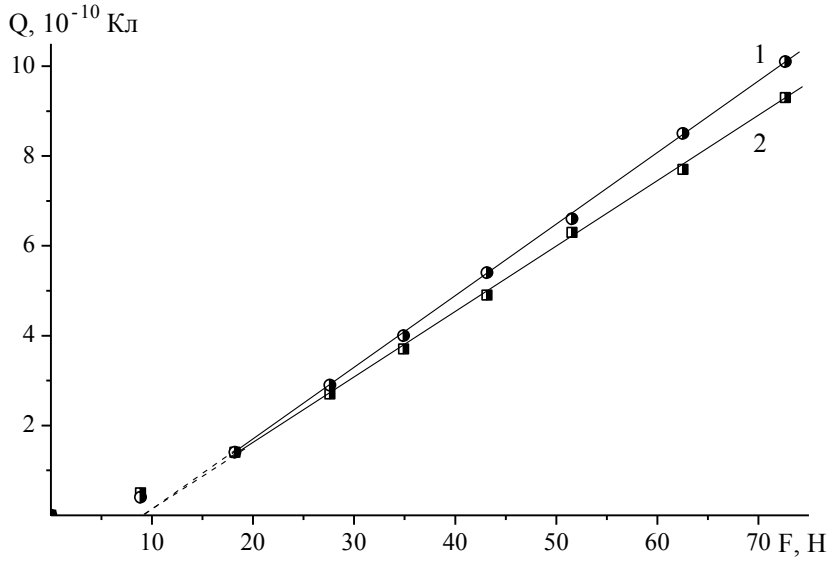
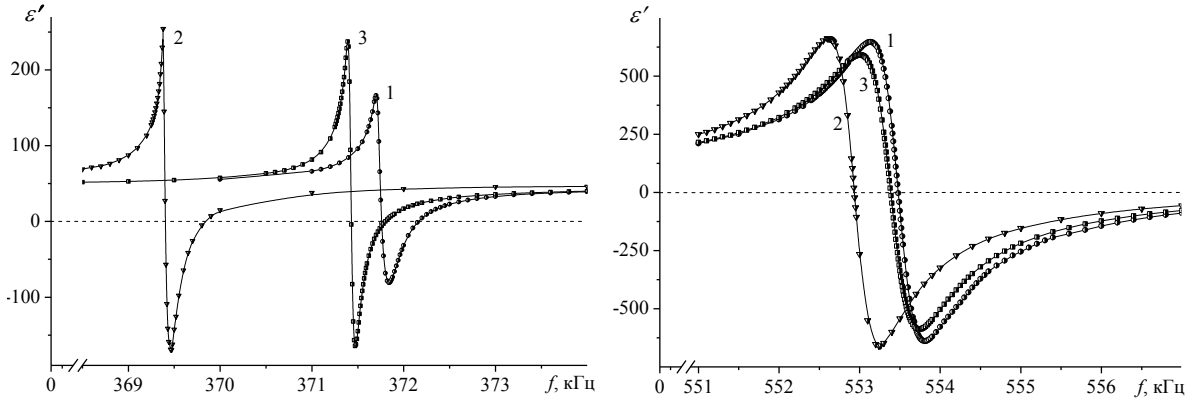


Рис. 3. Зависимости поляризационного заряда от силы, действующей нормально поверхности образца: исходный кристалл (1), $d_{333} \approx 1{,}57 \cdot 10^{-11}$ Кл/Н; кристалл после нагрева и выдержки (2), $d \approx 1{,}46 \cdot 10^{-11}$ Кл/Н; T_{RT}.

На рис. 3 видно, что в эксперименте по определению прямого пьезоэлектрического эффекта экстраполяция вида $Q \to 0$ ведёт к $F_0 \neq 0$, т.е. в образце присутствуют остаточные напряжения/деформации. Характерно, что нагрев и выдержка при $103^{\circ}C$ не меняет значение F_0, но видно некоторое уменьшение компонент пьезомодуля, нормальных плоскости пластины, рис. 3 а. По-видимому, это может быть связано с образованием микродоменов при нагреве и длительной выдержке образца. В этом случае при резонансных измерениях мы получим уменьшение аномалий $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$ с одновременным увеличением коэффициента затухания за счёт неупругого рассеяния ультразвука на вновь возникших доменных границах, проявляющимся в эксперименте как уширение резонансов. Повторный

температурный цикл (нагрев до $112^{\circ}C$ → выдержка 6 часов → охлаждение до T_{RT} в режиме короткого замыкания) не приводит к изменению значения d при статических измерениях. Оно остается таким же, как и после первого нагрева и выдержки ($103^{\circ}C$, 40 часов). Для прояснения картины наблюдаемых явлений была исследована температурная зависимость резонансных частот, так как она определяется не только коэффициентом упругой жёсткости k, но и тепловым расширением. Измерения были выполнены в диапазоне температур от T_{RT} до $\sim 110^{\circ}C$. При нагревании вид резонансных зависимостей оставался качественно подобным, а частоты резонансов и антирезонансов уменьшались. Если ΔT – изменение температуры, Δf_P – соответствующее изменение частоты резонанса, то отношение $\alpha = (\Delta f_P)/(f_P \Delta T)$ будет температурным коэффициентом эффекта. В нашем случае $\alpha_1 = -7{,}17 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}, $\alpha_1 = -1{,}11 \cdot 10^{-5}$ K^{-1} для резонансов (1) и (2) соответственно. С точностью до знака, эти результаты близки к известным значениям коэффициентов теплового расширения ξ_{11} и ξ_{12} для кристаллов $LiTaO_3$ [5], что ещё раз подтверждает то, что резонансы связаны со сдвиговыми колебаниями в плоскости пластины. Как видим, резонанс (2) является существенно более термостабильным.



а) б)

Рис. 4. Изменение резонансных характеристик кристаллического образца $LiTaO_3$ Y + 42° - ориентации после циклов нагрева и охлаждения. а – резонанс (1), б – резонанс (2); 1 – исходный образец, 2 – образец после выдержки при $\sim 112^{\circ}C$, 3 – образец после последующей выдержки при $\sim -32^{\circ}C$; T_{RT}. Время выдержки 12 часов.

Поскольку акустоэлектронные устройства могут эксплуатироваться и при отрицательных температурах, образцы после циклов нагрева были охлаждены до $\sim -32^{\circ}C$ и выдержаны 12 часов в герметичной ампуле с последующим медленным нагревом до T_{RT} в условиях короткого

замыкания. Вновь полученные зависимости $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$ качественно подобны предыдущим (рис. 1 и 2), однако частоты обоих резонансов необычным образом зависят от температурной предыстории (см. рис. 4 и данные, представленные в Таблице 1).

На рис. 4 прослеживается явное влияние термической предыстории образца на резонансные характеристики, в особенности на значения f_P и f_A. Как известно частоты резонансов определяются двумя факторами: скоростью ультразвука v_s и размерами образца в направлениях распространения упругой волны, причём вдали от фазового перехода температурной зависимостью $v_s(T)$ можно пренебречь [4]. Поэтому при нагревании частоты обоих резонансов уменьшаются, а при охлаждении увеличиваются вследствие эффектов теплового расширения. Но результаты, представленные на рис. 4, определённо указывают, что, несмотря на медленное изменение температуры в циклах (цикл нагрев до $\sim 112^{\circ}C$ или $\sim 103^{\circ}C$ с дальнейшим охлаждением до T_{RT}) процесс температурного изменения механических характеристик образца не является вполне обратимым, т.е. в образцах частично сохраняются тепловые деформации. Последующее охлаждение до $\sim -32^{\circ}C$ ведёт к подобному же результату, только знак остаточных деформаций тепловой природы обратный и частота резонанса возрастает по сравнению с частотой, полученной после нагревания образца, рис. 4 (кривые 2 и 3). Поскольку ΔT при нагревании больше, чем при охлаждении, остаточные деформации разных знаков не полностью «компенсируют» друг друга, и в результате наблюдается последовательность изменения частот резонансов, представленная на рис. 4. Таким образом, по-видимому, остаточные термические деформации в кристаллах $LiTaO_3$ длительно сохраняются, т.е. имеют очень большие времена релаксации (явно более $1-2$ суток). В общем случае, в образце возможна комбинация исходных деформаций кристаллической пластины $LiTaO_3$ (возможно, неоднородных), унаследованных образцом, и деформаций теплового расширения.

Таблица 1. Изменения частот резонансов f_P и антирезонансов f_A после циклов нагрева и охлаждения

Состояние образца	Резонанс (1)		Резонанс (2)	
	f_P, кГц	f_A, кГц	f_P, кГц	f_A, кГц
Исходное состояние образца	371,71	371,84	553,13	553,81
После выдержки при $\sim 112^{\circ}C$	369,38	369,46	552,61	553,24
После выдержки при $\sim -32^{\circ}C$	371,40	371,47	553,01	553,74

Кроме того, заметно, что для резонанса (2), сдвиг частоты Δf_P после нагревания образца по сравнению с его исходным состоянием значительно меньше, чем для резонанса (1): $\sim 0{,}5$ кГц и $\sim 2{,}5$ кГц, соответственно, рис. 4 (кривые 1 и 2). Это значит, что резонанс (2) относится к колебаниям в том направлении, в котором компоненты остаточной деформации термической природы минимальны. Отсюда следует, что остаточные деформации анизотропны.

Таким образом, в работе изучена температурная устойчивость электромеханических характеристик монокристаллов $LiTaO_3\,\mathrm{Y}+42^{\circ}$ - среза. Показано, что, несмотря на медленное изменение температуры в термоциклах, процесс температурного изменения механических характеристик образца не является вполне обратимым. Термоциклирование кристаллических образцов ($\sim -32 \div 115^{\circ}C$) может приводить к частичной компенсации остаточных напряжений напряжениями, возникающими в процессе теплового расширения, и, соответственно, к изменению частот и интенсивности электромеханических резонансов. В общем случае, в кристаллическом образце возможна комбинация исходных деформаций кристаллической пластины $LiTaO_3$ (возможно, неоднородных), унаследованных образцом, и деформаций теплового расширения.

Библиографический список:

1. **Lines, M.E.** Principles and application of ferroelectrics and related materials / M.E. Lines, A.M. Glass. – Oxford: Clarendon Press, 1977. – 680 p.
2. **Кузьминов, Ю.С.** Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики / Ю.С. Кузнецов. – М.: Наука, 1975. – 224 с.
3. **Rauber, A.** Chemistry and physics of lithium niobate / A. Rauber; ed. by E. Kaldis // Current Topics in Material Science. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1978. – V. 1. – P. 481-601.
4. **Сандлер, В.А.** Диэлектрические кристаллы: симметрия и физические свойства: учебное пособие в 2 ч. / В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников; под ред. академика В.Т. Калинникова. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2010. – Ч. 1. – С. 110-125.
5. Акустические кристаллы: Справочник / под ред. М.П. Шаскольской. – М.: Наука, 1982. – 632 с.