

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СТЕПЕНИ УНИПОЛЯРНОСТИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ LiNbO_3

© 2020 г. М. Н. Палатников^{а,*}, В. А. Сандлер^а, Н. В. Сидоров^а,
И. Н. Ефремов^а, О. В. Макарова^а

^а Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр РАН”
Россия, 184209, Апатиты Мурманской обл., Академгородок, 26а

*e-mail: m.palatnikov@ksc.ru

Поступила в редакцию 26.11.2019 г.

После доработки 21.01.2020 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

Описаны усовершенствованные методы и установки неразрушающего контроля степени униполярности крупногабаритных кристаллов LiNbO_3 . Методы основаны на измерении статических и динамических пьезоэлектрических характеристик кристаллов и применимы и для других сегнетоэлектрических материалов. Метод позволяет оценить степень униполярности и относительный объем антипараллельных доменов в кристаллах.

DOI: 10.31857/S0032816220040084

ВВЕДЕНИЕ

Процесс монодоменизации кристаллов LiNbO_3 зачастую не приводит к их идеальной униполярности: определенная часть объема кристалла после проведения процесса состоит из доменов противоположного знака [1]. Поэтому разработка методов количественной диагностики доменной структуры и, соответственно, степени униполярности кристаллов весьма актуальна.

В данной работе описаны усовершенствованные методы и установки неразрушающего контроля степени униполярности крупногабаритных кристаллов LiNbO_3 , основанные на измерении статических и динамических пьезоэлектрических характеристик кристаллов, что позволяет оценить эффективность процесса монодоменизации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Крупногабаритные кристаллы LiNbO_3 диаметром ~80 мм и массой до 2.5 кг выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке “Гранат”, снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла. Подробно выращивание и монодоменизация кристаллов LiNbO_3 описаны в работе [1].

СТАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЬЕЗОЭФФЕКТА

Компонента поляризации в полярном направлении 3 (т.е. в направлении полярной оси Z) имеет вид:

$$P = d_{333}\sigma_{33}, \quad (1)$$

где компонента механического напряжения σ_{33} создана силой \mathbf{F} , действующей в направлении 3 (компоненты $F_1 = F_2 = 0, F_3 = F \neq 0$), что приводит к выражению

$$Q_p = dF, \quad (2)$$

в котором Q_p – измеренное значение поляризационного заряда, d – пьезомодуль d_{333} . В использованной конструкции сила \mathbf{F} создается весом калиброванных грузов.

Для одноосных сегнетоэлектриков степень униполярности ξ , как свойство доменной структуры кристалла, может быть выражена отношением

$$\xi = \frac{V^+ - V^-}{V^+ + V^-}, \quad (3)$$

где V^+ и V^- – соответственно суммарные объемы доменов с положительным и отрицательным направлением спонтанной поляризации P_S , где значения ξ лежат в интервале $0 \leq |\xi| \leq 1$. Из определения (3) следует, что относительный объем антипараллельных доменов, как критерий качества монодоменизации, имеет вид:

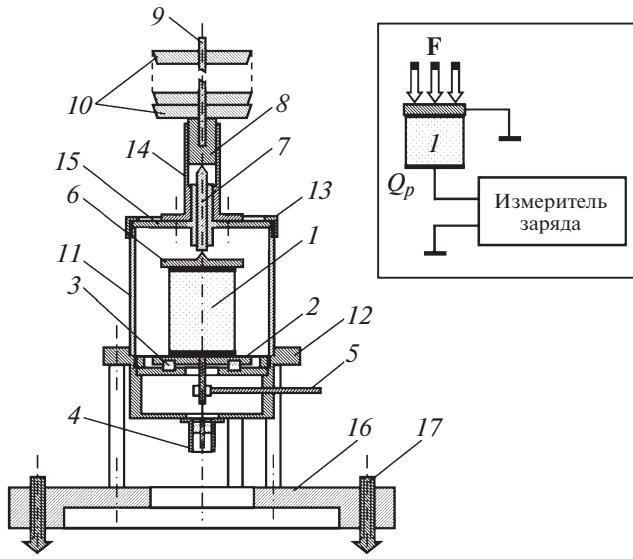


Рис. 1. Механическая часть прибора для исследования статического пьезоэлектрического эффекта; справа – электрическая схема измерений заряда. 1 – исследуемый кристалл; 2 – опорный стол (измерительный электрод); 3 – изоляторы из компенсированного лейкосапфира; 4 – электрометрический разъем; 5 – заземляющая штанга; 6 – заземленный электрод; 7 – поршень (используется также для передачи и распределения веса грузов 10); 8 – толкатель; 9 – центрирующий шток для установки и фиксации грузов; 10 – грузы; 11–15 – корпус устройства; 16 – платформа; 17 – юстировочные винты.

$$v = \frac{V^-}{V^+} = \frac{1 - \xi}{1 + \xi} \quad (4)$$

В то же время, согласно [2], можно также принять, что степень униполярности

$$\xi \approx \left(\frac{d_m}{d_0} \right)_{333} \quad (5)$$

где d_m и d_0 – измеренное и стандартное для монокристалла LiNbO_3 значения пьезоэлектрического модуля d_{333} . Для кристаллов LiNbO_3 стандартные значения d_{ijk} или e_{ijk} цитируются в различных источниках [2, 3].

Методика эксперимента основана на выражении (2) и состоит в измерении поляризационного заряда, индуцированного внешней силой – весом последовательно устанавливаемых калиброванных грузов (рис. 1). На полярных поверхностях срезов кристалла LiNbO_3 нанесены электроды из мелкодисперсного графита с поверхностным сопротивлением не более 10 Ом/см^2 . Исследуемый кристалл 1 установлен на опорном столе 2 (измерительный электрод). Стол смонтирован на трех изоляторах 3 из компенсированного лейкосапфира и через электрометрический разъем 4 подключается к измерительному прибору (модель Keithley 6514 в

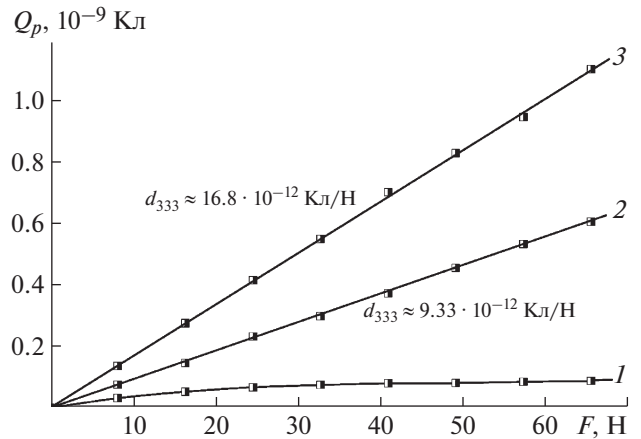


Рис. 2. Зависимости $Q_p(F)$ для номинально чистого кристалла LiNbO_3 : 1 – исходное состояние выращенного кристалла; 2, 3 – результаты соответственно первой и повторной монодоменизации.

режиме измерения заряда). Предусмотрена возможность короткого замыкания кристалла с помощью заземляющей штанги 5, при необходимости подключаемой к измерительному электроду.

Заземленный электрод 6 используется также для передачи и распределения веса грузов 10. Контакт электрода 6 предотвращает хрупкое разрушение кристалла при неидеальной плоскопараллельности торцов образца. Узел нагружения кристалла образован поршнем 7, толкателем 8 и центрирующим штоком 9 для установки и фиксации грузов. Грузы 10 имеют форму дисков с центральными отверстиями. Корпус устройства (детали 11–15) смонтирован на платформе 16 с юстировочными винтами 17. Набор сменных корпусов 11 используется в экспериментах с кристаллами различной высоты.

На рис. 2 приведены зависимости $Q_p(F)$, полученные в соответствии с (2). Исходно полидоменный кристалл LiNbO_3 проявляет слабую зависимость $Q_p(F)$ и не имеет определенного значения макроскопического пьезомодуля d_{333} (рис. 2, кривая 1). Первая монодоменизация приводит к отчетливому пьезоэлектрическому эффекту, что связано с устойчивой униполярностью кристалла LiNbO_3 , однако дает значение d_{333} всего $9.3 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$ (кривая 2). Согласно (5) степень униполярности $\xi \approx 0.54$ и относительный объем антипараллельных доменов $v \approx 0.3$. Повторная монодоменизация приводит к практически монокристалльному состоянию кристалла со значением $d_{333} \approx 16.8 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$ и $v \approx (3.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ (кривая 3).

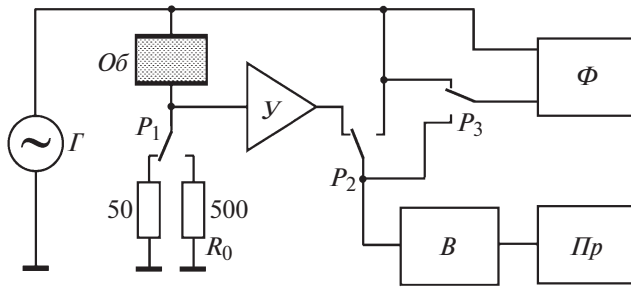


Рис. 3. Структурная схема измерений резонансных характеристик кристалла. *Об* – исследуемый объект, *Г* – генератор сигналов, *У* – широкополосный усилитель, *Ф* – измеритель разности фаз Ф2-34, *В* – универсальный вольтметр В7-76, *Пр* – преобразователь среднеквадратичного значения сигнала в постоянное напряжение, *P*₁–*P*₃ – герконы РЭС-55.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЬЕЗОЭФФЕКТА

Считая поляризацию обобщенной координатой и используя модель линейного гармонического осциллятора для одномерного движения пьезоэлектрического кристалла в гармоническом поле, можно получить выражения для дисперсии действительной $\epsilon'(\omega)$ и мнимой $\epsilon''(\omega)$ части диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ [4–6].

Решение выражений дисперсии $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ [4–6] для кристалла LiNbO_3 с известными размером и плотностью и экспериментально полученными значениями коэффициента затухания λ и частоты свободных колебаний ω_0 позволяют рассчитать значения пьезокоэффициента e_{333} . Процедура, подобная (3), в применении к пьезокоэффициенту e_{333} , дает возможность оценить степень униполярности ξ и относительный объем антипараллельных доменов ν .

На рис. 3 приведена структурная схема измерений резонансных характеристик кристалла, где коммутируемый резистор R_0 является датчиком тока. В цепи, содержащей кристалл *Об*, фазовый угол тока ϕ измеряется относительно выходного сигнала U_a генератора *Г* и сигнала U_b датчика тока. При этом коэффициент усиления k широкополосного усилителя $У$ ($k = 20$) постоянен в диапазоне частот 10^3 – 10^5 Гц. В приведенной схеме использован генератор сигналов МНС-5200, обеспечивающий дискретность установки частоты 0.01 Гц в диапазоне до 1 МГц и относительную нестабильность частоты $\sim 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Для измерения фазового угла ϕ использован измеритель разности фаз Φ (прибор Ф2-34). Коммутация входных сигналов, а также выбор режимов “Измерение/Установка нуля” измерителя разности фаз выполняется герконами P_1 – P_3 (РЭС-55).

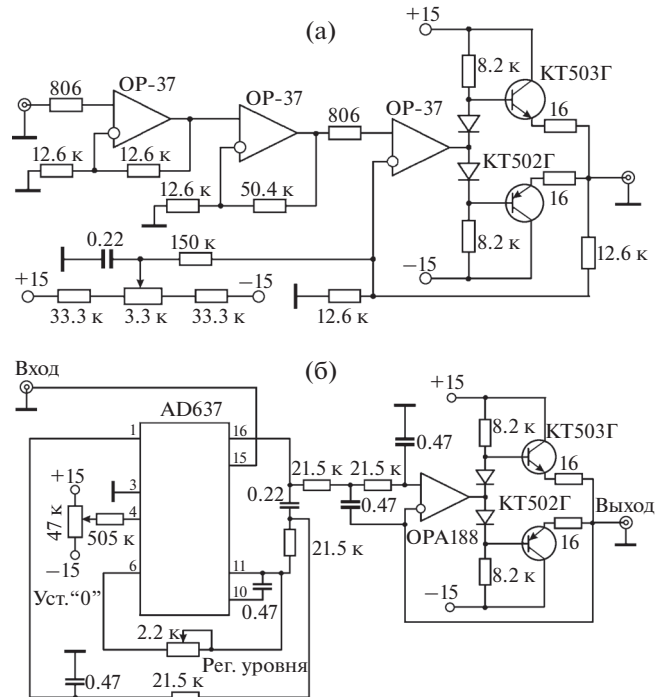


Рис. 4. Принципиальные схемы: измерительного усилителя (а) и преобразователя среднеквадратичного значения сигнала в постоянное напряжение (б).

Принципиальные схемы измерительного усилителя и преобразователя среднеквадратичного значения сигнала в постоянное напряжение приведены на рис. 4. Фиксированное значение коэффициента усиления k и помехозащищенность измерительного тракта обеспечены распределенным по каскадам усилением и линейным выходом с усилением по мощности. В диапазоне частот 1–300 кГц измерительный усилитель обеспечивает неравномерность амплитудно-частотной и фазочастотной характеристик не более 1%.

Для уменьшения систематической погрешности измерений сигналов U_a и U_b используется универсальный вольтметр *В* (В7-76/1), подключенный к выходу преобразователя среднеквадратичных значений входных сигналов в постоянное напряжение (*Пр*, рис. 3). Преобразователь, схема которого приведена на рис. 4б, содержит прецизионный широкополосный конвертер AD637, линейный усилитель мощности, дополненный фильтром Саллен-Ки (операционный усилитель OPA188, транзисторы KT502, KT503 с общей отрицательной обратной связью). Схема преобразователя обеспечивает возможность точной подстройки нулевого уровня и коэффициента передачи по напряжению.

Из полученных зависимостей $U_a(\omega)$, $U_b(\omega)$, $\phi(\omega)$ и расчетных соотношений, выполненных в соответствии с [4–6], получаем динамические резо-

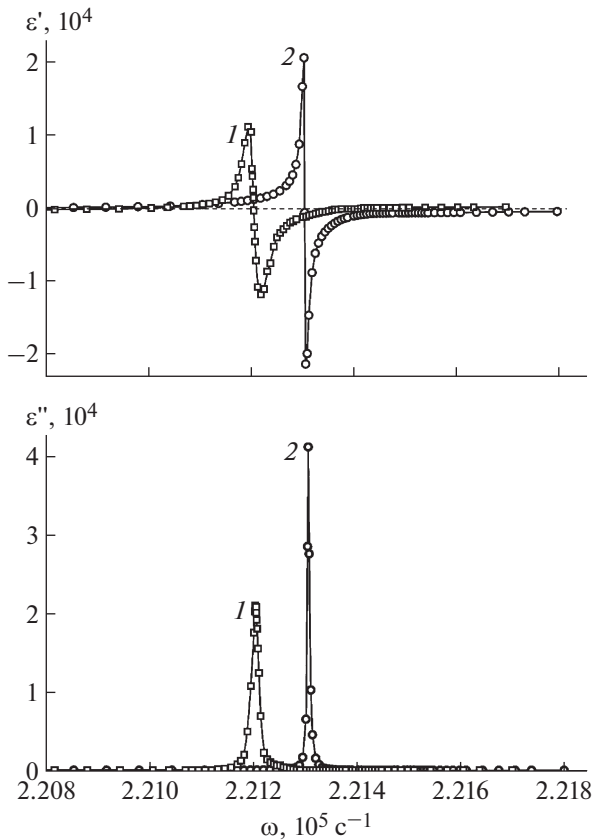


Рис. 5. Зависимости $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ для кристалла LiNbO_3 после монодоменизации: 1 – первой, 2 – повторной.

нансные характеристики кристалла в виде зависимостей $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ и значения частоты свободных колебаний ω_0 , коэффициента затухания λ и пьезоэлектрического коэффициента e_{333} . На рис. 5 приведены зависимости $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$, полученные для крупногабаритного кристалла LiNbO_3 в окрестности резонанса на продольных колебаниях по толщине – по результатам первой (кривые 1) и повторной (кривые 2) монодоменизации кристалла.

Повторная монодоменизация устраняет остаточную доменную структуру, что приводит к увеличению статического пьезоэлектрического модуля d_{333} и уменьшению коэффициента затухания колебаний λ в области резонансного поведения кристалла. Кроме коэффициента затухания λ и пьезокоэффициента e_{333} полученные данные (рис. 5) и расчеты согласно [4–6] дают возможность оценить

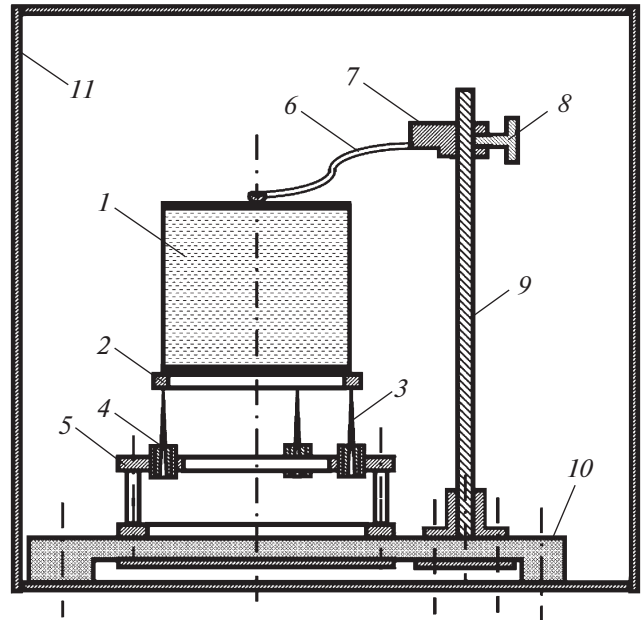


Рис. 6. Механическая схема монтажа кристалла для динамических измерений. 1 – крупногабаритный кристалл LiNbO_3 ; 2 – кольцевой опорный контакт; 3 – юстируемые стальные иглы; 4 – резьбовые держатели; 5 – кольцевая платформа; 6 – подвижный верхний контакт; 7, 8 – детали крепления и регулировки контакта; 9 – штанга; 10 – тефлоновая изолирующая пластина; 11 – съемный экран.

такие параметры резонатора, как добротность R , частоту свободных колебаний ω_0 , полуширину резонансной линии $\Delta\omega_{1/2}$, степень униполярности ξ кристалла и относительный объем антипараллельных доменов v . Эти данные для крупногабаритного кристалла LiNbO_3 после первой и повторной монодоменизации приведены в табл. 1, показывающей хорошее совпадение результатов статических и динамических измерений.

В реальных условиях численные значения λ и ω_0 зависят не только от характеристик кристалла, но и от необратимых потерь упругой энергии, связанных с монтажными элементами и контактной системой прибора. Как показали эксперименты, используемая схема монтажа кристалла с использованием игольчатых, а не плоских, электродов обеспечивает пренебрежимо малые потери энергии колебаний по элементам конструкции (рис. 6).

Таблица 1

Обработка кристалла	λ, c^{-1}	$R, 10^4$	$\omega_0, 10^5 \text{c}^{-1}$	$\Delta\omega_{1/2}, \text{c}^{-1}$	$e_{333}, \text{Кл/м}^2$	ξ	v
После первой монодоменизации	12.51	1.87	2.21206	18.35	12.7 ± 2	0.50	0.37
После повторной монодоменизации	1.62	8.35	2.21307	4.22	52 ± 5	0.94	0.039

Крупногабаритный кристалл 1 с нанесенными графитовыми электродами монтируется на кольцевой опорный контакт 2, свободно лежащий на трех юстируемых стальных иглах 3. Иглы впаяны в резьбовые держатели 4, установленные на кольцевой платформе 5. Подвижный верхний контакт бустановлен на штанге 9 и представляет собой лямельный упругий элемент с точечным Ag-контактом. Детали 2–5 и 6–9 являются элементами измерительной цепи и установлены на тефлоновой изолирующей пластине 10. Вся конструкция размещается в съемном экране 11.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хорошее совпадение результатов статических и динамических измерений пьезоэлектрических свойств и степени униполярности, а также полученная в экспериментах высокая пьезоэлектрическая добротность ($R \sim 10^5$) указывают, что использованная схема монтажа при динамических измерениях крупногабаритных кристаллов LiNbO_3 (рис. 6) обеспечивает потери энергии колебаний, значительно меньшие собственных потерь пьезоэлектрического резонатора. Описанные методики обеспечивают погрешность получаемых ре-

зультатов, приемлемую как для исследовательских, так и для большинства практических задач пьезотехники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017.
2. Зеленка И. Пьезоэлектрические резонаторы на объёмных и поверхностных акустических волнах. М.: Мир, 1990.
3. Акустические кристаллы: Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской (Составители: Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П.). М.: Наука, 1982.
4. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989.
5. *Burfoot Jack C.* Ferroelectrics. An introduction to the Physical Principles. New York: D. Van Nostrand Company, 1967.
6. *Frank S. Crawford Jr.* Waves. Berkeley physics course. V. 3. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.