

## МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СТЕПЕНИ УНИПОЛЯРНОСТИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3$

© 2020 г. М. Н. Палатников<sup>а,\*</sup>, В. А. Сандлер<sup>а</sup>, Н. В. Сидоров<sup>а</sup>,  
И. Н. Ефремов<sup>а</sup>, О. В. Макарова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> 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  $\text{LiNbO}_3$ . 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  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{LiNbO}_3$ , основанные на измерении статических и динамических пьезоэлектрических характеристик кристаллов, что позволяет оценить эффективность процесса монодоменизации.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Крупногабаритные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{LiNbO}_3$  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  $\sigma_{33}$  создана силой  $\mathbf{F}$ , действующей в направлении 3 (компоненты  $F_1 = F_2 = 0, F_3 = F \neq 0$ ), что приводит к выражению

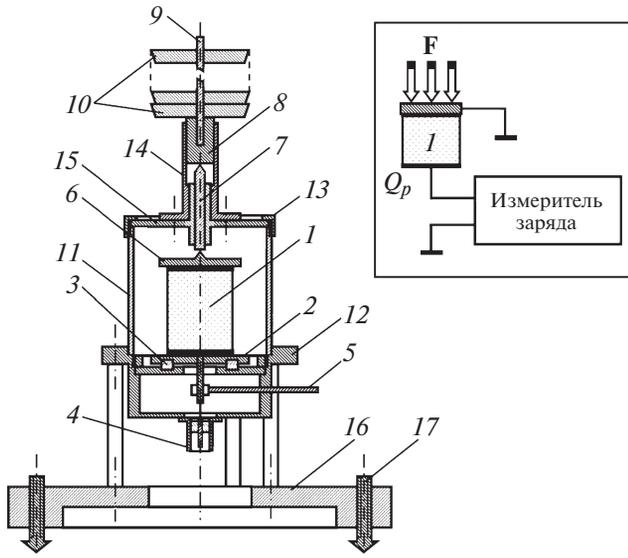
$$Q_p = dF, \quad (2)$$

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  $\xi$ , 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  $\xi$  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.

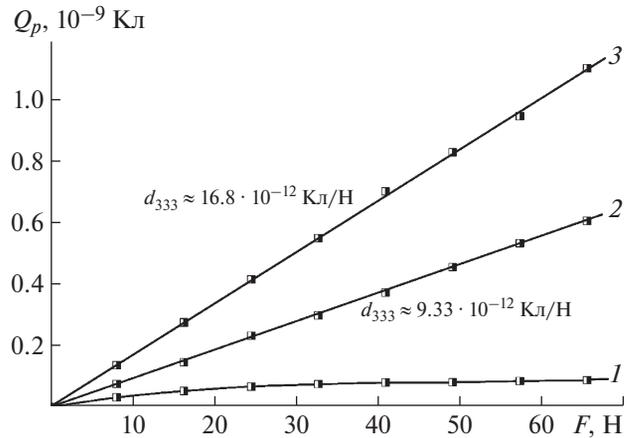
$$v = \frac{V^-}{V^+} = \frac{1 - \xi}{1 + \xi} \quad (4)$$

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  $\text{LiNbO}_3$  значения пьезоэлектрического модуля  $d_{333}$ . Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{LiNbO}_3$  нанесены электроды из мелкодисперсного графита с поверхностным сопротивлением не более 10 Ом/см<sup>2</sup>. 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

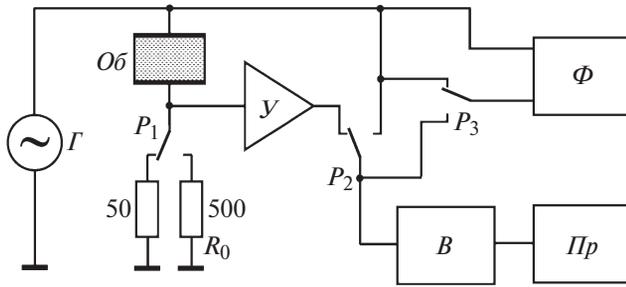


**Рис. 2.** Зависимости  $Q_p(F)$  для номинально чистого кристалла  $\text{LiNbO}_3$ : 1 – исходное состояние выращенного кристалла; 2, 3 – результаты соответственно первой и повторной монодоменизации.

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  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{LiNbO}_3$ , однако дает значение  $d_{333}$  всего  $9.3 \cdot 10^{-12}$  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  $d_{333} \approx 16.8 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н и  $v \approx (3.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$  (кривая 3).



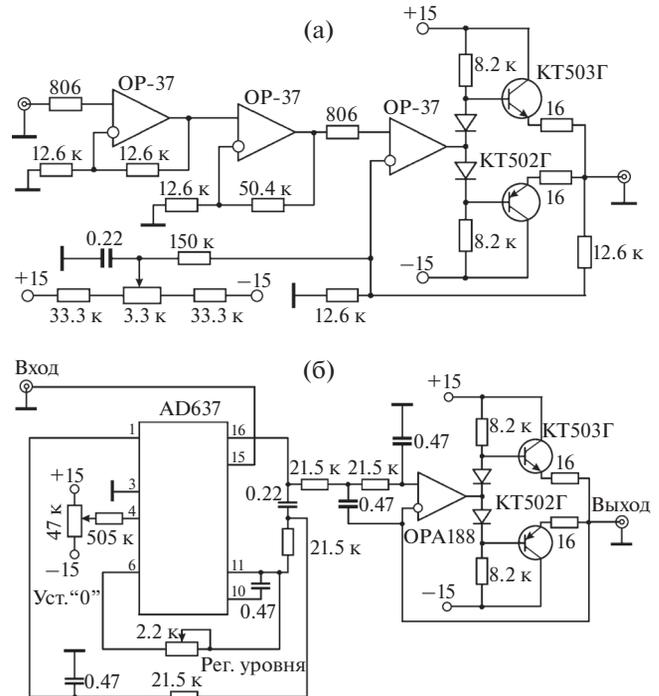
**Рис. 3.** Структурная схема измерений резонансных характеристик кристалла. *Об* – исследуемый объект, *Г* – генератор сигналов, *У* – широкополосный усилитель, *Ф* – измеритель разности фаз Ф2-34, *В* – универсальный вольтметр В7-76, *Пр* – преобразователь среднеквадратичного значения сигнала в постоянное напряжение, *P*<sub>1</sub>–*P*<sub>3</sub> – 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  $\text{LiNbO}_3$  с известными размером и плотностью и экспериментально полученными значениями коэффициента затухания  $\lambda$  и частоты свободных колебаний  $\omega_0$  позволяют рассчитать значения пьезокоэффициента  $e_{333}$ . Процедура, подобная (3), в применении к пьезокоэффициенту  $e_{333}$ , дает возможность оценить степень униполярности  $\xi$  и относительный объем антипараллельных доменов  $\nu$ .

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  $\phi$  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 установочной частоты 0.01 Гц в диапазоне до 1 МГц и относительную нестабильность частоты  $\sim 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . Для измерения фазового угла  $\phi$  использован измеритель разности фаз  $\Phi$  (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-

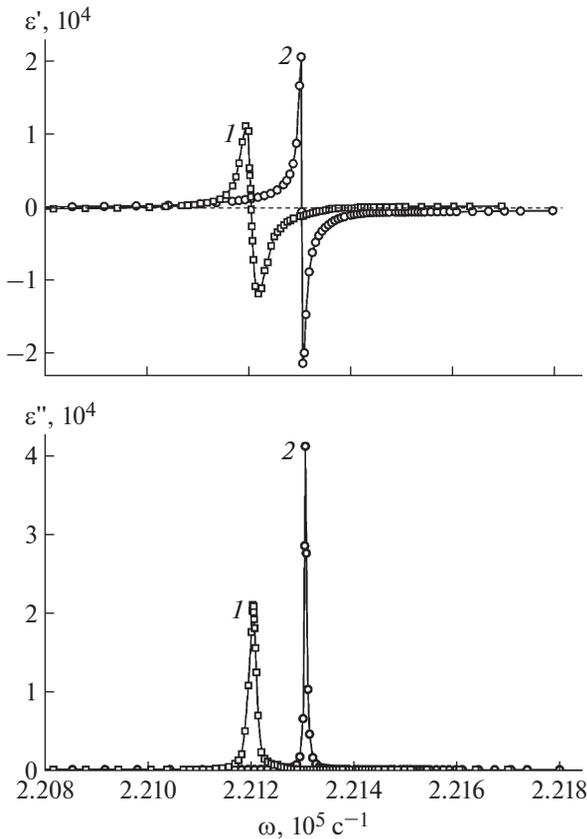


Рис. 5. Зависимости  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  для кристалла  $\text{LiNbO}_3$  после монодоменизации: 1 – первой, 2 – повторной.

нансные характеристики кристалла в виде зависимостей  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  и значения частоты свободных колебаний  $\omega_0$ , коэффициента затухания  $\lambda$  и пьезоэлектрического коэффициента  $e_{333}$ . На рис. 5 приведены зависимости  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$ , полученные для крупногабаритного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  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  $\lambda$  в области резонансного поведения кристалла. Кроме коэффициента затухания  $\lambda$  и пьезокоэффициента  $e_{333}$  полученные данные (рис. 5) и расчеты согласно [4–6] дают возможность оценить

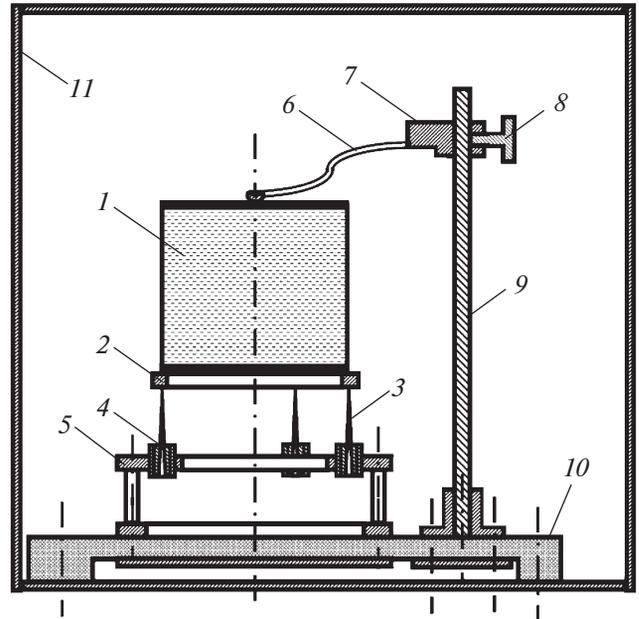


Рис. 6. Механическая схема монтажа кристалла для динамических измерений. 1 – крупногабаритный кристалл  $\text{LiNbO}_3$ ; 2 – кольцевой опорный контакт; 3 – юстируемые стальные иглы; 4 – резьбовые держатели; 5 – кольцевая платформа; 6 – подвижный верхний контакт; 7, 8 – детали крепления и регулировки контакта; 9 – штанга; 10 – тефлоновая изолирующая пластина; 11 – съемный экран.

такие параметры резонатора, как добротность  $R$ , частоту свободных колебаний  $\omega_0$ , полуширину резонансной линии  $\Delta\omega_{1/2}$ , степень униполярности  $\xi$  кристалла и относительный объем антипараллельных доменов  $v$ . Эти данные для крупногабаритного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  после первой и повторной монодоменизации приведены в табл. 1, показывающей хорошее совпадение результатов статических и динамических измерений.

В реальных условиях численные значения  $\lambda$  и  $\omega_0$  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	$\lambda, \text{c}^{-1}$	$R, 10^4$	$\omega_0, 10^5 \text{c}^{-1}$	$\Delta\omega_{1/2}, \text{c}^{-1}$	$e_{333}, \text{Кл/м}^2$	$\xi$	$v$
После первой монодоменизации	12.51	1.87	2.21206	18.35	$12.7 \pm 2$	0.50	0.37
После повторной монодоменизации	1.62	8.35	2.21307	4.22	$52 \pm 5$	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  $\text{LiNbO}_3$  (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.