

АНИЗОТРОПИЯ И ДИСПЕРСИЯ СКОРОСТИ И ПОГЛОЩЕНИЯ УПРУГИХ ВОЛН В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Исследованы акустические свойства пьезоэлектрических кристаллов с различными симметрией, структурой и величиной коэффициента электромеханической связи. Установлена зависимость между температурой Дебая, сложностью структуры, порядком симметрии и величиной затухания. Обнаружено уменьшение поглощения звука в кристаллах лангасита, dopированных алюминием или титаном, dopированных ионами алюминия или титана.

Акустические потери в пьезоэлектрических кристаллах являются одним из основных физических параметров, определяющих использование кристалла в современных акустоэлектронных приборах. Очень часто сильное фонон-фононное рассеяние является основным препятствием для применения кристаллов на высоких частотах. Из 100 хорошо изученных монокристаллов только несколько соединений имеют достаточно низкие потери, но до недавнего времени только кристаллический кварц — слабый пьезоэлектрик — сочетал в себе малые потери и температурную стабильность упругих параметров [1]. Поиск и исследование акустически прозрачных термостабильных пьезоэлектрических монокристаллов с высоким коэффициентом преобразования электрической энергии в механическую и обратно является актуальным направлением физики твердого тела для решения задачи стабилизации и селекции частоты радиодиапазона [2].

Методика эксперимента, исследуемые образцы кристаллов и преобразователи гиперзвука

Оптические методы исследования акустики твердого тела обладают тем преимуществом перед радиотехническими, что позволяют изучать характеристики упругой волны в любой точке среды [3]. Высокочастотные оптические методы (Брэгга и Мандельштама—Бриллюэна), кроме того, обладают и большой чувствительностью по сравнению с радиотехническими (эхо—импульс) и

низкочастотными оптическими (Шеффера—Бергмана и Рамана—Ната) методами, причем метод Брэгга в экспериментальном отношении проще метода Мандельштама—Бриллюэна [4].

При рассеянии света на звуке в режиме Брэгга связь угла рассеяния θ_2^C (равного углу падения света θ_1^C) с частотой v и скоростью фононов v :

$$\sin \theta_1^C = \sin \theta_2^C = V \lambda_0 / 2nv, \quad (1)$$

где углы θ_1^C , θ_2^C измеряются в среде, λ_0 — длина волны оптического излучения в вакууме.

Поскольку v и λ_0 измеряются с высокой точностью, измерение v сводится к определению угла дифракции θ . Кришером [5] показана возможность измерения v на частоте 10^9 Гц и на образце размером 10 мм с точностью до 0,1%.

Измерение затухания звука заключается в наблюдении экспоненциального уменьшения интенсивности рассеянного света I при перемещении лазерного пучка по кристаллу на расстоянии $\Delta x = x_2 - x_1$:

$$I \approx (n^6 p^2 / \rho v^3) P_a \exp \alpha \cdot \Delta x, \quad (2)$$

где p — эффективная фотоупругая постоянная, P_a — значение акустической мощности упругой волны до смещения, откуда коэффициент затухания α , дБ/см равен:

$$\alpha = 10 \lg (I_{x_1} / I_{x_2}) / (x_2 - x_1), \quad (3)$$

где I_{x_1} , I_{x_2} — интенсивность в точках x_1 и x_2 . Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1

Исследованные кристаллы селенида цинка ZnSe, танталата лития LiTaO₃ и молибдата гадолиния Gd₂(MoO₄)₂ выращивались в ГОИ им. С. И. Вавилова. Кристаллы ниобата бария-натрия Ba₂NaNb₅O₁₅, и ниобата бария-стронция Ba_{0,4}Sr_{0,6}Nb₂O₆ выращивались в Институте общей физики РАН методом Чохральского в иридиевых тиглях при скорости вращения 30–40 оборотов в минуту и скорости вытягивания 5–10 мм/ч на воздухе из конгруэнтного расплава на заготовках, ориентированных вдоль тетрагональной оси. Отклонение кристаллографической оси от оси роста не превышало 1°. Выращенные кристаллы имели ростовую полосчатость и синеватую окраску, которая устранялась отжигом в кислороде.

Прозрачные, хорошего оптического качества монокристаллы ортovanадата кальция Ca₃(VO₄)₂ диаметром до 30 мм и длиной до 70 мм выращивались из расплава по методу Чохральского в платиновых тиглях на воздухе при скоростях вытягивания 8 мм/ч и вращения 20 об/мин. Длительный отжиг кристаллов при 1110 °C приводил к значительному укрупнению доменов от 1 мм до 10 мм и к сглаживанию их границ. Высокая электропроводность при температурах выше комнатной не позволяла монодоменизировать кристаллы, поэтому все изме-

рения акустических свойств ортovanадата кальция выполнены в работе на полидоменных кристаллах.

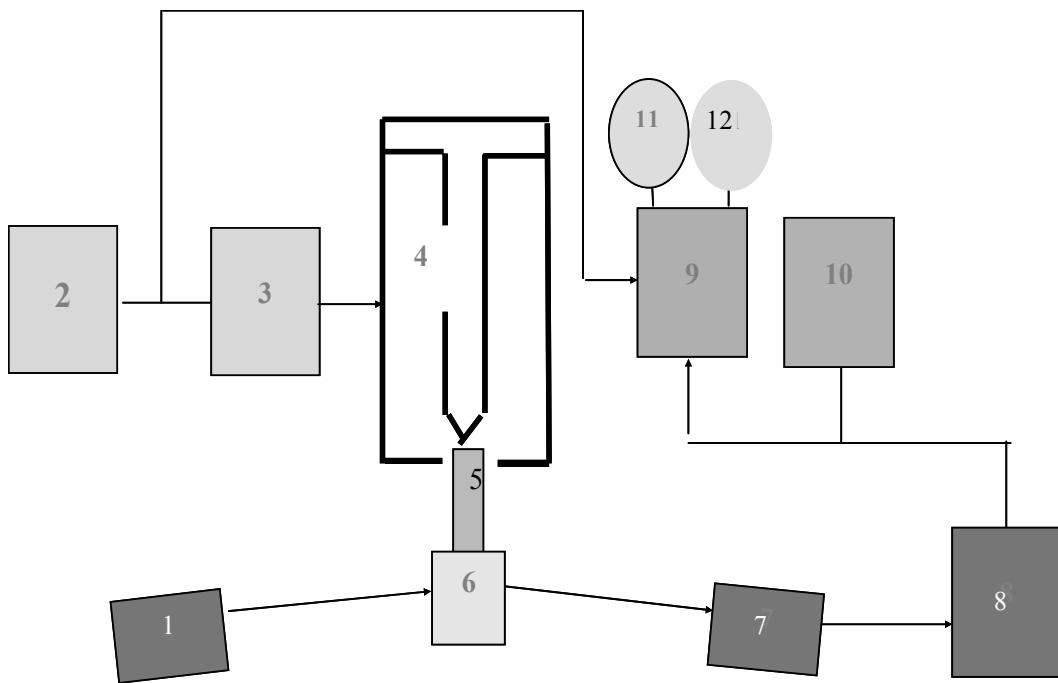


Рис. 1. Общая блок-схема установки для исследования
брэгговского рассеяния света на звуке:

1 — лазер, 2 — модулятор, 3 — СВЧ-генератор, 4 — СВЧ-резонатор,
5 — преобразователь $LiNbO_3$, 6 — исследуемый кристалл, 7 — фотоприемник ФЭУ,
8 — усилитель, 9 — измерительный блок, 10 — осциллограф,
11 и 12 — электронные вольтметры

Монокристаллы лантан-галлиевого силиката (лангасита) $La_3Ga_5SiO_{14}$ выращивались в Институте монокристаллов методом Чохральского на затравках, ориентированных вдоль оптической оси (направление [0001]) или перпендикулярно ей (направление [1010]). Выращивание проходило на воздухе в платиновых тиглях при скоростях вытягивания 2,5 мм/ч и вращения 20 об/мин. При ориентации [0001] монокристаллы росли в виде шестигранных призм. Были отработаны технологические режимы для выращивания почти неограниченных монокристаллов диаметром до 24 мм и длиной до 70 мм. Монокристаллы обладали высокой прозрачностью в области 0,27–5,6 микрон, не содержали включений, рассеивающих излучение лазера, однако независимо от ориентации вытягивания имели объемный дефект, локализованный вдоль оптической оси. Качество и габариты кристаллов позволяли изготавливать достаточно крупные пьезоэлектрические элементы, что определило получение результатов по $La_3Ga_5SiO_{14}$ с мировым приоритетом.

Ориентировка образцов проводилась рентгеновским дифрактометром УРС-50-ИМ. Перед полировкой образцы ниобата бария-натрия и ниобата бария-стронция монодоменизировались электрическим полем напряженностью 5 кВ/см, приложенным вдоль тетрагональной оси при $T = 100$ °С с последую-

щим охлаждением в поле до комнатной температуры. Степень монодоменности контролировалась по минимальному значению полуволнового напряжения $U_{\lambda/2}$. Измерение затухания упругих волн или измерение добротности пьезоэлементов требуют высокого качества обработки кристаллов. Все грани образцов обрабатывались по оптическим стандартам — чистота по 14-му классу, плоскость — не хуже 0,5 кольца, непараллельность граней, перпендикулярных к направлению распространения звука, — не более 5 угловых секунд. Погрешность геометрии образцов — не хуже $\pm 10^{-2}$ мм, погрешность ориентации — не хуже 15 угловых минут по осям X, Y и 2 угловых минут по оси Z.

Образцы, приготовленные для исследований методом брэгговского рассеяния, имели форму прямоугольных или косоугольных (с попарно параллельными гранями) призм размерами $10 \times 5 \times 5$ мм³ и удлиненных по одному из направлений [100], [001], [110], [101], [111]. Всего было изготовлено от 3 до 30 образцов каждого монокристалла.

В области частот звука до $1,5 \times 10^9$ Гц обычно пьезоэлектрические преобразователи звука возбуждаются на резонансных частотах, и даже при работе на высоких механических гармониках имеют толщину порядка 50 микрон. Изготовление таких тонких пластин с плоскопараллельными полироваными гранями является сложной задачей, их использование неудобно и неэффективно, поскольку при склейке преобразователя с образцом не обеспечивает контакт всей поверхности преобразователя (например, пластинка толщиной 50 микрон и диаметром 5 мм имеет контактную площадь порядка 1мм², что приводит к узости и непараллельности гиперзвукового пучка).

Поэтому в работе применялись нерезонансные стержневые преобразователи, в которых при возбуждении поверхности торца с помощью резонатора СВЧ (метод К. Н. Баранского) распространялись упругие волны с вектором распространения, направленным вдоль длины преобразователя. Преобразователь на частотах 10^9 Гц должен обладать малым собственным поглощением звука и большим коэффициентом электромеханической связи. Известно, что ниобат лития по этим параметрам является наиболее эффективным материалом. Направления Z и $+163^0/Y$ являются в LiNbO₃ направлениями распространения соответственно чистых продольных и чистых поперечных волн. Коэффициент связи для продольной моды равен 0,17 и 0,62 для сдвиговой моды [2].

Преобразователи продольных (Z-среза) и сдвиговых ($+163^0/Y$ -среза) волн имели форму цилиндров длиной 10...12 мм и диаметром 5 мм. Обработка была такая же, как и исследуемых кристаллов. Идентификация направления вектора смещения у преобразователей сдвиговых волн проводилась на установке по исследованию акустического парамагнитного резонатора в Институте физики СПбГУ.

Скорость и затухание высокочастотных упругих волн в кристаллах ниобата бария-стронция SBN

Для кристаллов тетрагональной системы с точечной группой 422, 4 mm, 42 mm, 4/mmm (группа Лауз ТІ) выражения для скорости рассмотрены наиболее подробно Браггером [6]. Упругие константы могут быть рассчитаны из скоростей распространения акустических фононов в четырех направлениях [100], [001], [110], [101]. Акустические волны в этих направлениях или чисто

продольные, или чисто сдвиговые. Следующие выражения дают значения упругих констант через скорости фононов (табл. 1). Исследования распространения ВЧ продольных и сдвиговых упругих волн с частотами 500...1700 МГц, проведенные методом брэгговского рассеяния излучения лазера на гиперзвуке, позволили определить фазовую скорость и коэффициент поглощения волн вдоль направлений [100], [001], [110], [100] и [111] (табл. 2). Дифракция на сдвиговых волнах вдоль [001] и [110] не наблюдалась.

Таблица 1
Связь направления, поляризации упругой волны и упругой константы для тетрагональных кристаллов группы LaуЭ ТІ по Браггеру

Направление распространения	Направление поляризации и мода	Эффективная константа $c_{ij} = \rho v^2$
100	100 (продольная)	C_{11}
	001 (сдвиговая)	C_{44}
	010 (сдвиговая)	C_{66}
001	001 (продольная)	C_{33}
	любое, (сдвиговая)	C_{44}
110	110 (продольная)	$\frac{1}{2} (C_{11} + C_{12}) + C_{66}$
	110 (сдвиговая)	$\frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$
	001 (сдвиговая)	C_{44}
101	101 (продольная)	$C_{11} + C_{33} + 2C_{44} + [(C_{11} - C_{33})^2 + 4(C_{13} + C_{44})]^1/2 / 4$
	010 (сдвиговая)	$\frac{1}{2} (C_{66} + C_{44})$

Таблица 2
Экспериментальные значения фазовой скорости и коэффициента затухания упругих волн в SBN на частоте 500 МГц при $T=300$ К и $E=1$ кв / см

Направление распространения	Тип волны	Скорость 10^5 м/с, $\pm 1\%$	Эффективная постоянная 10^{10} н / м ² , $\pm 2\%$	Коэффициент затухания дБ/см, $\pm 10\%$
100	L	6,56	$C_{11} = 22,6$	1,5
	S_1	5,16	$C_{66} = 13,9$	1,6
	S_2	3,49	$C_{44} = 6,40$	1,7
101	L	6,86	$C^{\text{ЭФФ}} = 24,7$	1,3
	S_1	5,36	$C^{\text{ЭФФ}} = 15,0$	1,1
	S_2	3,58	$C^{\text{ЭФФ}} = 6,70$	1,5
111	L	4,66	$C^{\text{ЭФФ}} = 11,4$	2,4
	S_1	3,54	$C^{\text{ЭФФ}} = 6,58$	2,0
	S_2	2,27	$C^{\text{ЭФФ}} = 2,70$	2,6
001	L	5,27	$C_{33} = 14,6$	$\sim 50 \pm 20 \%$
110	L	4,75	$C^{\text{ЭФФ}} = 11,8$	2,9

L — продольная, S_1 — быстрая сдвиговая, S_2 — медленная сдвиговая

Исследования при комнатной температуре выявили ряд интересных особенностей акустических свойств SBN. Во-первых, анизотропия фазовой скорости звука v_{ij} (эффективных упругих податливостей c_{ij}) в SBN значительна (зна-

чение скорости изменяется от $2,27 \times 10^5$ м/с до $6,86 \times 10^5$ м/с), тогда как анизотропия коэффициента поглощения звука α практически подавлена для всех направлений, кроме направления [001] (табл. 2). Во-вторых, абсолютная величина коэффициента поглощения фононов с волновым вектором, непараллельным направлению [001], весьма мала. В-третьих, обнаружено очень большое затухание фононов с волновым вектором, параллельным направлению [001] (порядка 50 дБ/см на частоте 500 МГц). Наконец, измерение коэффициентов затухания как функции частоты сдвиговых волн в диапазоне частот 500...1700 МГц выявило отклонение частотной зависимости поглощения от квадратичного закона. Для продольных волн получена вида $\alpha \sim \omega$ (рис. 2), а для сдвиговых волн — вида $\alpha \sim \omega^{1.5}$ (рис. 3).

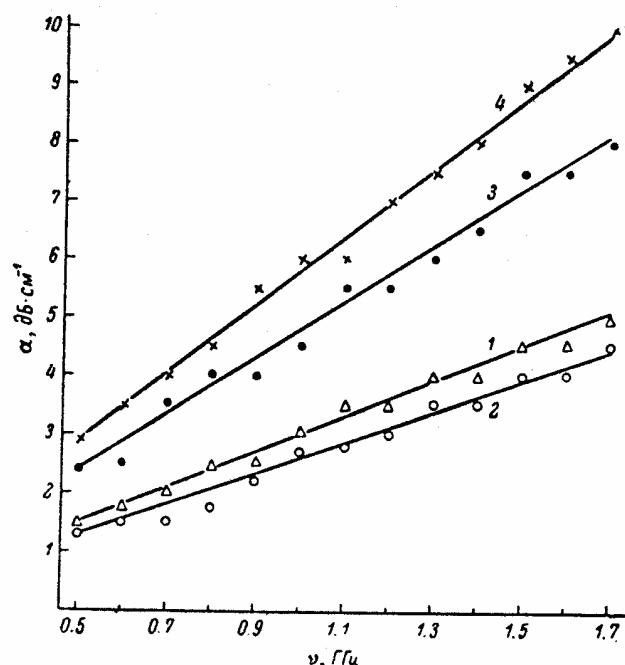


Рис. 2. Частотная зависимость коэффициента затухания продольных упругих волн в SBN-0,4 в различных направлениях: [100] — (1), [101] — (2), [111] — (3), [110] — (4). Прямые соответствуют зависимостям вида $\alpha \sim \omega$

Как было показано в литературе [3], при $\omega < 1$ теория Ахиезера дает квадратичную частотную зависимость решеточного поглощения

$$\alpha = \gamma^2 C_v T \omega^2 \tau / 3 \rho v^3, \quad (4)$$

где C_v — теплоемкость, γ — усредненная константа ангармонизма, ρ — плотность. Здесь τ — время релаксации, близкое ко времени релаксации тепловых фононов τ_T , определяющему коэффициент теплопроводности

$$\chi = 1/3(C_v v_D^2 \tau_T). \quad (5)$$

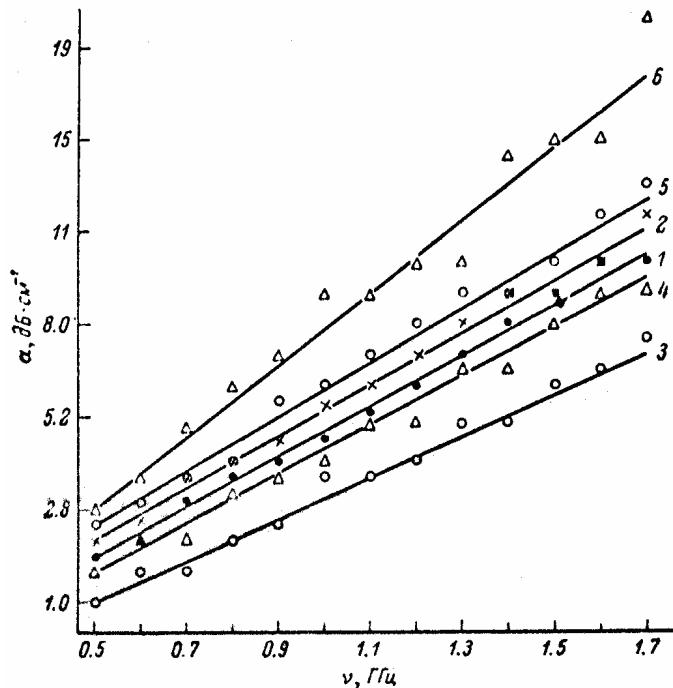


Рис. 3. Частотная зависимость коэффициента затухания быстрых (S_1) и медленных (S_2) сдвиговых упругих волн в SBN-0,4 в направлениях [100] (1, 2), [101] (3, 4) и [111] (5, 6): 1,3,5- S_1 ; 2,4,6- S_2 . Прямые соответствуют зависимостям вида $\alpha \sim \omega^{1,5}$

Для определения τ_T SBN-0,4 в дебаевском приближении можно воспользоваться данными работы [7] по теплопроводности $\chi=0,6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и теплоемкости $c=2,6 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$ SBN-0,4 при $T=300 \text{ К}$. Температура Дебая T_D для кристаллов двойных окислов определяется выражением

$$T_D = 120 T_{\text{пл}}^{1/2} M^{-5/6} \rho^{1/3}, \quad (6)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, M — средний атомный вес, или зависимостью

$$T_D = 251,2 M^{-1/3} \rho^{1/3} v_D. \quad (7)$$

Из выражений (6) и (7) получаем

$$v_D = 0,48 T_{\text{пл}}^{1/2} M^{-1/2}, \quad (8)$$

откуда при $T_{\text{пл}} = 1620 \text{ К}$ и $M=37$ для SBN-0,4, получим $\tilde{v} = 3,3 \times 10^3 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ и $\omega \tau_T = 10^3$ при $\omega = 1,7 \text{ ГГц}$. Выполнение условия $\omega \tau_T < 1$ должно приводить к квадратичной зависимости коэффициента затухания α продольных и поперечных фононов SBN, причем, вследствие малой теплопроводности SBN, абсолютная величина α в соответствии с равенством (5) должна быть весьма мала. Принимая время релаксации продольных фононов $\tau_L = 2\tau_T$, а время релаксации поперечных фононов $\tau_S = \tau_T$ (что выполняется с хорошим приближением для всех

кристаллов [3]), выражение (4) для коэффициента затухания продольных α_L и поперечных α_s фононов можно записать в виде

$$\alpha_L = 2\gamma^2 \chi T \omega^2 / \rho v_L^3 v_D^2 ; \quad (9)$$

$$\alpha_s = \gamma^2 \chi T \omega^2 / \rho v_s^3 v_D^2 . \quad (10)$$

Полагая эффективную константу фотон-фононного взаимодействия γ SBN равной 2 как наиболее вероятное значение γ [3], из равенства (9) для $v_L = 4,7 \dots 6,9 \times 10^3 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ получаем $\alpha_L = 0,08 \dots 0,11 \text{ дБ/см}$, а из равенства (10) для $v_s = 3,5 \dots 5,4 \times 10^3 \text{ м/с}$ получаем $\alpha_s = 0,08 \dots 0,3 \text{ дБ/см}$ для частоты 0,5 ГГц и температуры 300 К. Эксперимент же показывает неквадратичную зависимость затухания от частоты и на порядок больше затухания фононов в SBN.

Несоответствие эксперимента и теории можно было бы объяснить тем, что реальное τ больше приведенного из оценки по теплопроводности, так как использовалось дебаевское приближение — слишком грубое при $T = 300 \text{ К}$ вследствие возможной дисперсии скорости тепловых фононов (средняя скорость фононов может быть много меньше дебаевской v_D). Однако даже с учетом дисперсии скорости τ_ϕ может не совпадать с τ , так как в теплопроводности участвуют как различные процессы рассеяния с сохранением импульса (нормальные процессы), так и процессы переброса, проходящие без сохранения импульса. За поглощение звука ответственны только нормальные процессы, относительный вклад которых в теплопроводность не поддается точной оценке. Расхождением между $\tau_\phi = 0,5 \times 10^{-11} \text{ с}$ и $\tau_L = 12 \times 10^{-11} \text{ с}$ при $T = 300 \text{ К}$ объясняется несоответствие зависимости $\alpha_L \approx \omega^2$ решеточного поглощения в сульфиде кадмия CdS [3], где наблюдается область перехода $\omega\tau = 1$ от поглощения Ахиезера к поглощению Ландау—Румера.

Однако трудно предположить, что в SBN невыполнение зависимости $\alpha \approx \omega^2$ вызвано тем, что τ соответствует такой области перехода. Если в CdS оценки $\omega\tau$ из теплопроводности дают значение $\omega\tau_\phi = 0,1$ при $\omega = 1,5 \text{ ГГц}$, что, хотя и меньше, но близко к 1, то SBN $\omega\tau_\phi$ на два порядка меньше. Ясно, что если оценки τ_ϕ из теплопроводности и не вполне правомочны, тем не менее, τ_ϕ и τ не могут отличаться на три порядка, чтобы в эксперименте наблюдалась область перехода $\omega\tau \approx 1$. Кроме того, эксперименты по зависимости α от температуры в интервале 20...120 °C [7] указывают на отсутствие степенной зависимости $\alpha \sim T^n$, которая должна иметь место при механизме Ландау—Румера.

Расхождение между рассчитанным по (9), (10) и полученным в эксперименте α_L , α_s можно объяснить влиянием точечных дефектов (кислородных вакансий и ионов Nb⁴⁺) концентрацией $N = 2,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и макроскопических дефектов — микровключений моноклинной фазы, имеющих место в кристаллах SBN с $x < 0,5$. Тепловые фононы рассеиваются на точечных дефектах, что вызывает уменьшение времени релаксации τ_ϕ (и уменьшение теплопроводности) и приводит к уменьшению α , причем на α_s влияние примеси такое же, как и

на теплопроводность, а на α_L влияние примеси слабее. Если считать, что теплопроводность SBN — 0,4 обусловлена большой концентрацией точечных дефектов, то рассчитанные по (9), (10) $\alpha_L \approx 0,1 \text{ дБ см}^{-1}$ и $\alpha_s = 0,1 \dots 0,3 \text{ дБ} \cdot \text{см}^{-1}$ можно рассматривать как результат рассеяния упругих волн на решетке кристалла с точечными дефектами.

Однако полученные в эксперименте α_L , α_s , на порядок большие рассчитанных, указывают на то, что кроме влияния точечных дефектов на α упругих волн (через тепловые фононы) существует конкурирующий процесс — непосредственное рассеяние фононов на макродефектах, размеры которых близки к длине волны фононов. На это прямо указывают данные по измерению ИК поглощения в SBN — в области от 5 до 9 микрон имеет место сильное поглощение, что соответствует длинам упругих волн частотой 0,6...1,2 ГГц при скорости $3 \dots 6 \times 10^3 \text{ м/с}$. Рассеяние на дефектах — микровключениях моноклинной фазы должно слабо (как размер дефекта) расти с температурой и увеличивать затухание фононов, что наблюдается в эксперименте.

Анизотропия и дисперсия скорости и поглощения продольного звука в кристаллах ортovanадата кальция $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$

По типу сингонии (точечная группа 3m) и высокому значению температуры Кюри $T_c=1110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ кристалл ортovanадат кальция $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$ подобен LiNbO_3 . Но, в отличие от LiNbO_3 , кристаллы $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$ обладают малым двулучепреломлением $\Delta n=0,03$ и устойчивы к воздействию лазерного излучения с интенсивностью до 100 Вт/мм^2 [8].

Исследования распространения продольных упругих волн в полидоменном образце $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$ по осям X, Y, Z и вдоль направления YZ при комнатной температуре показали, что $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$ обладает высокими значениями скоростей и, вследствие наличия полидоменного состояния образца, — малым затуханием звука, особенно вдоль полярной оси.

Результаты измерений скорости и затухания упругих волн с частотой 500 МГц вдоль четырех указанных направлений при $T=300 \text{ К}$ приведены в табл. 3. Измерения коэффициента затухания продольных волн как функции частоты в диапазоне частот 500–1100 МГц показали хорошее соответствие квадратичной зависимости $\alpha \sim v^2$ для волн, распространяющихся в любом исследуемом направлении (рис. 4). Дифракция на сдвиговых волнах в исследованных образцах не наблюдалась, возможно, не только из-за более сильного рассеяния сдвиговых волн на доменных стенках, но и вследствие малых «сдвиговых» фотоупругих постоянных.

Таблица 3
Скорость и затухание продольных упругих волн в $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$ при 300 К

Направление распространения	Скорость (10^5 см/с)	Затухание на 500 МГц	
		dB/мкс	dB/см
Z,[0001]	6,23	3,8	6,0
Y,[1010]	5,84	6,9	12,0
X,[1120]	5,57	7,5	13,5
45°YZ	6,01	5,7	9,5

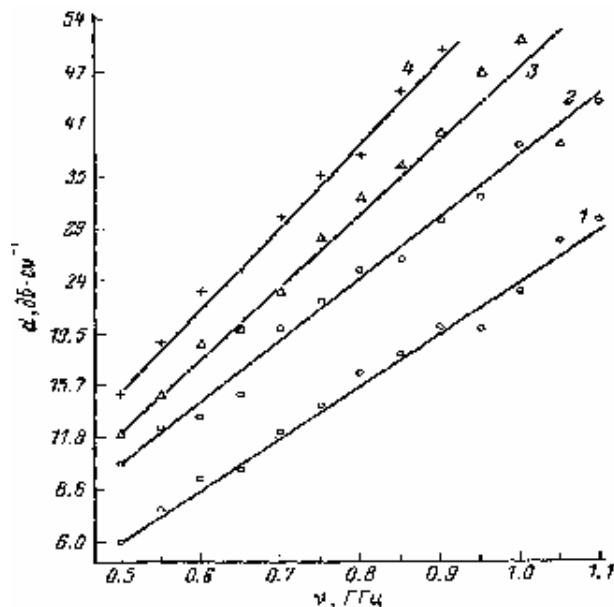


Рис. 4. Частотная зависимость поглощения продольных фононов вдоль основных направлений в ортovanадате кальция $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$

Квадратичный характер зависимости $\alpha \sim \nu^2$ говорит о том, что в исследуемом диапазоне частот при $T = 300$ К выполняется соотношение $\omega T < 1$. Отсутствие данных по скорости сдвиговых волн не позволило определить v_D , однако оценка v_D возможна из тепловых свойств $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$.

Из выражения (8), используя значения $T_{\text{пл}}=1700$ К и $M=26,9$ для $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$, получаем $v_D=3,8 \times 10^3$ м/с. Подставив в формулу (9) значения $v_L=v_{ZZ}=6,23 \times 10^3$ м/с, $\rho=3,12$ г/см³, $\chi=1,45$ Вт/м·К и v_D и приняв $\gamma_L=2,0$ как наиболее вероятное γ , для $\omega=2\pi 10^9$ с⁻¹ найдем $\alpha_{ZZ}=2$ дБ/см.

Расхождение между экспериментальным значением $\alpha_{ZZ}=24$ дБ/см для полидоменного образца и расчетным $\alpha_{ZZ}=2$ дБ/см для монодоменного кристалла можно объяснить сильным рассеянием гиперзвуковых волн на доменных стенах исследованного кристалла. Подобное резкое возрастание затухания на порядок наблюдалось в полидоменных образцах молибдата гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ для продольных волн вдоль осей X и Y , в то время как для продольных волн по Z затухание в поли- и монодоменных образцах было одинаково. В исследованном нами $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$ затухание продольных волн вдоль любого исследованного направления по порядку величины одинаково, что, по-видимому, связано с особенностями доменной структуры $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$.

Таким образом, ясно, что рассеяние на доменных стенах вносит основной вклад в общее затухание в исследованном кристалле. Однако можно ожидать, что затухание в монодоменном $\text{Ca}_3(\text{V0}_4)_2$ может быть уменьшено на порядок. Такое заключение следует из двух общих положений, основанных на связи затухания с тепловыми колебаниями решетки и подтвержденных экспериментально: 1) величина затухания обратно пропорциональна температуре Дебая и 2) кристаллы более сложного состава имеют меньшее затухание. На рис. 5 в

двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость коэффициента затухания $\Gamma = \alpha/v^2$ (дБ/см·ГГц²) от произведения $\rho v_L^3 v_D^2$ для хорошо известных кристаллов двойных окислов Pb_2MoO_6 , PbMoO_4 , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Li_2GeO_3 и $\text{Ca}_3(\text{V}_2\text{O}_5)_2$. Высокое значение $\Gamma_b = 465$ К (а следовательно, и $\rho v_L^3 v_D^2$) и сложный состав кристаллов $\text{Ca}_3(\text{V}_2\text{O}_5)_2$ позволяют надеяться на уменьшение затухания до 2–3 дБ/см на частоте 1 ГГц.

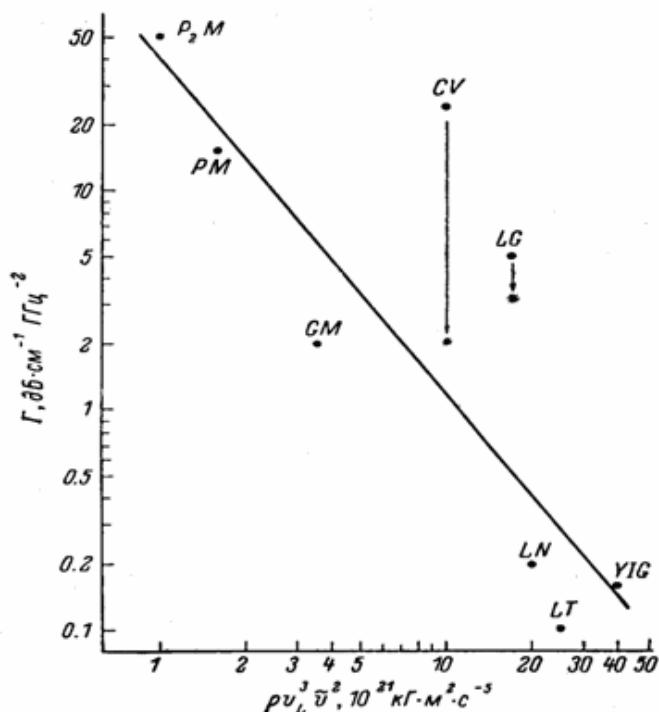


Рис. 5. Зависимость нормированного затухания $\Gamma = \alpha/v^2$ (дБ/см·ГГц²) от произведения $\rho v_L^3 v_D^2$ для известных кристаллов. У кристаллов Li_2GeO_3 и $\text{Ca}_3(\text{V}_2\text{O}_5)_2$ затухание может быть уменьшено до величины, указанной звездочкой

Упругие свойства селенида цинка, молибдата гадолиния и лангасита

Кубический широкозонный полупроводник селенида цинка ZnSe , орторомбический при 300 К несобственный сегнетоэлектрик молибдат гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_2$ и новый тригональный кристалл — сложный окисел лантан-галлиевый силикат (лангасит) $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ — являются очень интересными пьезоэлектрическими кристаллами. Селенид цинка обладает уникально широкой полосой пропускания от 0,4 до 18 микрон и, как показали наши исследования, высокими значениями акустооптической добротности до $65 \cdot 10^{-18}$ с/г [8]. В молибдате гадолиния ни деформация, ни поляризация не являются параметром фазового перехода, и поэтому упругие свойства ГМО должны отличаться от упругих свойств обычных сегнетоэлектриков. Обнаружение ориентаций с нулевым температурным коэффициентом частоты первого порядка вблизи 20 °С, а следовательно,

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФИЗИКА

с параболической зависимостью частоты от температуры с экстремумом при $T=20$ °C у кристаллов лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) осенью 1983 г. [9–11] стало началом интенсивного проведения акустических исследований, а затем и применений в акустоэлектроннике кристалла LGS и других кристаллов, изоморфных лангаситу [12–14]. В табл. 4–6 приведены результаты измерений упругих свойств кристаллов селенида цинка ZnSe , молибдата гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_2$ и лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ на частоте упругих волн 500 МГц при комнатной температуре.

Таблица 4

Упругие постоянные, скорость и затухание продольных и поперечных упругих волн с частотой 500 МГц в селениде цинка

Символ	Мода	Направление	Поляризация	Скорость (10^5 см/с)	$C_{ij}(10^{10} \text{дин}/\text{см}^2)$ $\rho = 5,26 \text{ г}/\text{см}^3$	Затухание (дБ/см)
V1	L	[001]	[001]	$4,06 \pm 0,02$	$C_{11} = \rho \times V_1^2 = 87,1 \pm 0,8$	9
V2	S	[001]	[110]	$2,74 \pm 0,01$	$C_{44} = \rho \times V_2^2 = \rho \times V_4^2 = 39,4 \pm 0,4$	13
V3	L	[110]	[110]	$4,55 \pm 0,02$		11
V4	S	[110]	[001]	$2,74 \pm 0,01$		15
V5	S	[110]	[110]	$1,82 \pm 0,01$	$C_{12} = \rho \times (V_1^2 - 2V_5^2) = 52,2 \pm 0,8$	20

Таблица 5

Эффективные упругие модули, скорость и затухание упругих волн на 500 МГц в молибдате гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_2$ ($\rho=4,55$) при 300 К

Символ	Мода	Направление	Поляризация	Скорость (10^5 см/с)	$C^{\text{эф}} (10^{11} \text{дин}/\text{см}^2)$	Затухание (дБ/мкс)
V1	L	X	X	$3,37 \pm 0,01$	5,15	1,8
V2	L	Y	Y	$3,85 \pm 0,01$	6,75	1,7
V3	L	Z	Z	$4,65 \pm 0,02$	9,80	0,3
V4	S	Y	Z	$2,35 \pm 0,01$	2,50	1,3
V5	S	Z	X	$2,40 \pm 0,01$	2,60	0,5
V6	S	X	Y	$2,70 \pm 0,01$	3,35	0,4

Таблица 6

Скорость и затухание звука в лангасите $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($\rho=4,75$) при 300 К

Символ	Мода	Направление	Поляризация	Скорость (10^5 см/с)	Затухание (дБ/мкс ГГц ²)
V1	L	X	X	$5,75 \pm 0,02$	0,5
V2	S	X	Y	$3,30 \pm 0,01$	1,3
V3	S	X	Z	$2,35 \pm 0,01$	0,70
V4	L	Z	Z	$6,75 \pm 0,02$	1,3
V5	S	Z	X	$3,00 \pm 0,01$	0,85
V6	QL	Y	Y, Z	$5,80 \pm 0,02$	0,75
V7	S	Y	X	$2,75 \pm 0,01$	1,1

Как показали эксперименты, во всех исследованных в работе кристаллах связь между анизотропией затухания и анизотропией упругости кристалла отсутствует (табл. 2–6).

Таблица 7

**Нормированное затухание (дБ/см·ГГц²)
и температура Дебая T_D исследованных кристаллов**

Кристалл	Класс симметрии при $T=300$ К	T_D , К	Тип и направление распространения упругой волны			
			L , по X	L , по Z	S_f	S_s
ZnSe	(43m)	390	9	—	15	20
$Gd_2(MoO_4)_3$	(mm2)	420	2	2	6	8
$Ca_3(VO_4)_2$	(3m)	465	3	2	-	-
$Ba_0_4Sr_0_6Nb_2O_6$	(4mm)	470	2,5	6	3	8
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	(mm2)	490	1,8	—	—	—
$La_3Ga_5SiO_{14}$	(3:2)	530	0,5–0,9	2	3	4

В табл. 7 представлены значения нормированного к частоте 1 ГГц поглощения продольных L и поперечных быстрых S_f и медленных S_s упругих волн в исследованных кристаллах, а также рассчитанные по выражениям (9) и (10) значения температуры Дебая. Видно, что для одинаковых по симметрии и близких по структуре кристаллов существует корреляция между затуханием и температурой Дебая: с ростом температуры Дебая затухание уменьшается. Такая связь является нормальной для фонон-фононного механизма поглощения звука в кристаллах, так как температура Дебая характеризует интенсивность тепловых колебаний в кристалле при данной температуре. С другой стороны, для кристаллов разной симметрии и разного состава при близкой температуре Дебая поглощение тем меньше, чем ниже симметрия кристалла и чем больше число атомов в элементарной ячейке кристалла. Поскольку известно, что кристаллы более низкой симметрии и более сложного состава имеют меньшее время релаксации тепловых фононов, то наблюдаемая в эксперименте зависимость согласуется с теорией Ахиезера.

Данные, полученные на новых кристаллах, подтверждают основные положения теории Ахиезера: более высокая температура Дебая соответствует меньшему поглощению звука, усложнение состава кристалла и понижение его симметрии приводят к уменьшению затухания упругих волн. Ярким и практически очень важным результатом является низкое решеточное затухание звука в кристаллах лангасита 0,5–4,0 дБ/см.

Влияние легирования на акустические свойства лангасита

Для всех материалов внутренние потери Q^{-1} при низких температурах падают с уменьшением температуры вследствие уменьшения фонон-фононного взаимодействия [15]. На частотах, много меньших обратного времени релаксации тепловых фононов τ_T , существующие теории предсказывают линейное изменение потерь с частотой

$$Q^{-1} = g(T) f \tau_T , \quad (11)$$

где $\tau_T = 3K/Cv_D^2$ — теплопроводность, С — теплоемкость, отнесенная к единице объема, v_D — средняя дебаевская скорость звука, $g(T)$ — постоянная материала, зависящая от температуры.

Наблюдаемое постоянство произведения $Q \cdot f = 1 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ у высокодобротных толщинно-сдвиговых кварцевых пьезоэлектрических резонаторов подтверждает линейную частотную зависимость внутренних потерь Q^{-1} .

В работе обнаружено уменьшение величины акустических потерь Q^{-1} в легированных алюминием или титаном кристаллах лангасита [16]. Анализ графика $Q^{-1}(T)$ продольных резонаторов (рис. 6) показывает, что фоновые акустические потери слабо зависят от температуры, особенно у легированного лангасита. Внутреннее трение сдвиговых резонаторов изменяется с температурой сильнее (рис. 7), что можно объяснить большим вкладом в общие потери потерь в поверхностном слое пьезоэлектрических сдвиговых резонаторов. Ранее линейный рост с температурой фона внутренних потерь наблюдался при изучении релаксационных пиков акустических потерь у селенитов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ в аналогичном частотно-температурном интервале ($f = 80 \text{ KHz} - 1 \text{ MHz}$, $T = 125 - 400 \text{ K}$) [17]. Двукратное увеличение внутреннего трения на частоте 25 Гц наблюдалось также в кристаллах $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ в интервале 100–300 К [18].

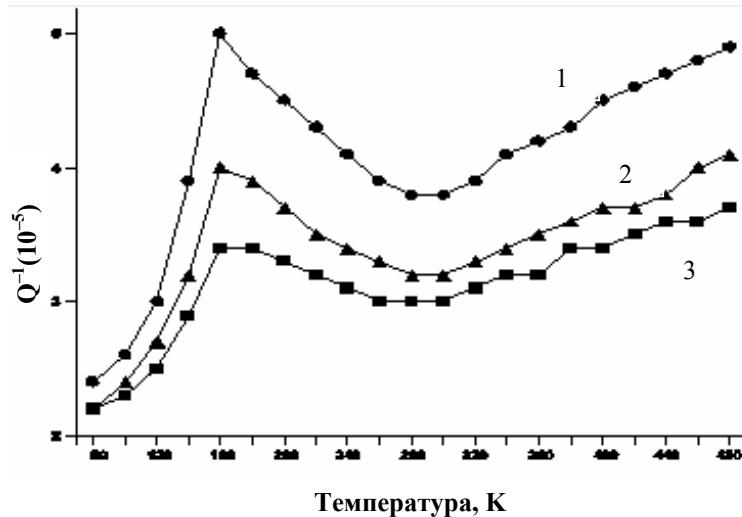


Рис. 6. Влияние температуры на акустические потери продольной моды вдоль направления [1020] в образцах LGS (1), LGS+0,5%Al (2) и LGS+0,3% Ti (3)

Обнаруженное уменьшение величины акустических потерь в легированных алюминием или титаном кристаллах лангасита подобно ранее наблюдавшему уменьшению потерь в монокристаллах алюминия с примесью магния и серебра [19]. Примесь, имеющая больший атомный радиус (магний), более эффективно понижала высоту максимума потерь, чем серебро — примесь с меньшим атомным радиусом. Известно также о влиянии примесей алюминия и титана на высоту пика зависимости $Q^{-1}(T)$ двуокиси циркония ZrO_2 [20]. Обе примеси снижают как максимум пика $Q^{-1}(T)$, так и фоновые потери, причем дву-

окись титана, как высказано в работе [19], сильнее (до четырех раз) снижает потери. Положение пика на температурной шкале при этом не менялось.

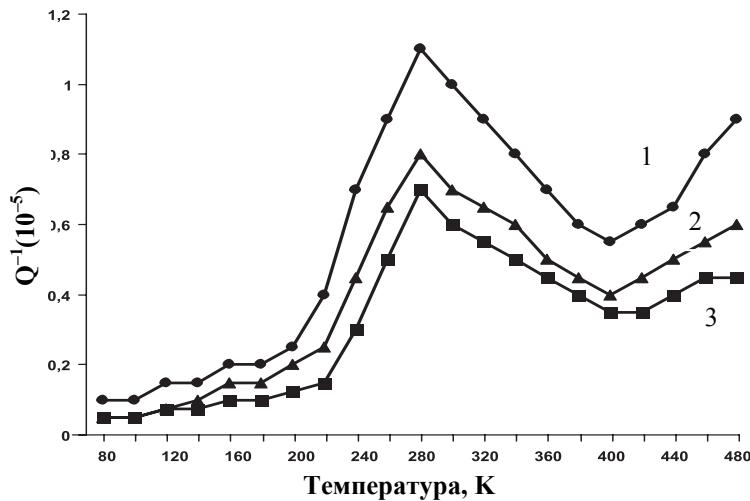


Рис. 7. Влияние температуры на акустические потери сдвиговой моды вдоль направления [1010] в образцах LGS (1), LGS+0,5%Al (2) и LGS+0,3% Ti (3)

По-видимому, кристаллы лангасита не являются исключением. Кристаллическую решетку лангасита составляют тетраэдры $(\text{Ga}, \text{Si})\text{O}_4$. Введение в соединение $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ оксидов TiO_2 и Al_2O_3 способствует заполнению ионами Al^{3+} и Ti^{4+} соответствующих позиций в решетке, предназначенных для ионов Ga^{3+} и Si^{4+} , при этом структура кристаллов ЛГС+Al и ЛГС+Ti становится упорядоченной и релаксационные потери уменьшаются. Об упорядоченности кристаллической решетки кристаллов таких составов свидетельствуют оптические спектры [21]. Для границы УФ поглощения лангаситала и лангаситана, в отличие от спектра нелегированных образцов, характерен классический крутой спад интенсивности поглощения в области $\lambda=0,45-0,58$ мм, что свойственно кристаллам с упорядоченной структурой (рис.8).

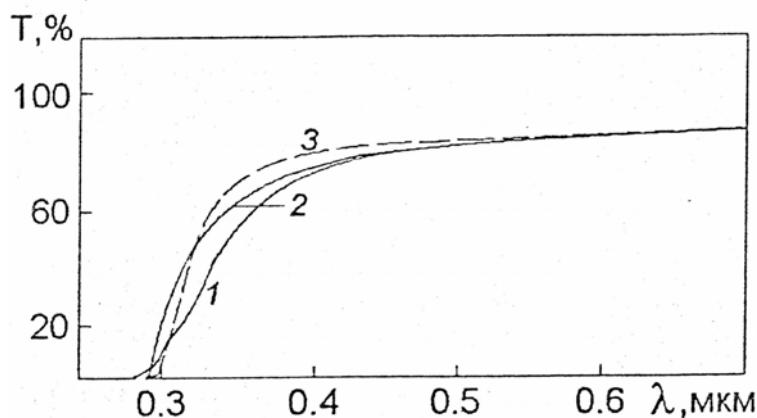


Рис. 8. Спектры оптического пропускания кристаллов LGS (1), LGS+0,5%Al (2) и LGS+0,3%Ti (3)

* * *

Проведенные исследования акустических свойств новых или малоизученных пьезоэлектриков позволили выявить общие закономерности для широкого круга кристаллов с различной симметрией и составом. Наиболее важными являются результаты по кристаллам лангасита — первым отечественным соединениям, превосходящим высокостабильный и высокодобротный кристаллический кварц — основу современной акустоэлектроники. В последние 20 лет получение, исследование и применение кристаллов семейства лангасита — наиболее динамично развивающееся направление в акустоэлектронике.

Чистые кристаллы лангасита — неупорядоченные кислородосодержащие соединения — имеют низкочастотные акустические релаксационные потери, обусловленные кислородными вакансиями. Источником внутренних потерь в лангасите являются фонон-фононное взаимодействие, рассеяние на кислородных вакансиях и потери в поверхностной области кристалла, что подтверждается линейной зависимостью потерь от частоты поперечных колебаний и различным характером температурной зависимости потерь от температуры для продольных и поперечных упругих колебаний. Легирование лангасита алюминием или титаном подавляет пик релаксационных потерь, что приводит к увеличению акустической добротности. Кристаллы, изоморфные лангаситу, имеющие упорядоченную структуру с меньшим содержанием галлия и кремния, могут обладать очень низкими акустическими потерями.

Монокристаллы семейства лангасита обладают редким сочетанием удивительных и полезных свойств для практического использования в акустоэлектронике. Такие же стабильные, как кварц, но более сильные пьезоэлектрики с низкой скоростью сдвиговых объемных и поверхностных волн и редкой для кристаллов высокой акустической добротностью, не имеющие сегнетоэлектрических или структурных фазовых переходов вплоть до температуры плавления кристаллы лангасита, несомненно, будут основой акустоэлектроники XXI века.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Whatmore R. W.* New polar materials: their application to SAW and other devices // *J. of Cryst. Growth.* 1980. V. 48. P. 530–547.
2. *Зеленка И.* Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах. М., 1990.
3. *Леманов В. В., Смоленский Г. А.* Гиперзвуковые волны в кристаллах // *УФН.* 1972. Т. 108. Вып. 3. С. 465–501.
4. *Гуляев Ю. В., Проклов В. В., Шкердин Г. Н.* Дифракция света на звуке в твердых телах // *УФН.* 1978. Т. 124. Вып. 1. С. 61–71.
5. *Krisher C.* Measurement of sound velocities in crystals using Bragg diffraction of light and applications to lanthanum fluoride // *Appl. Phys. Lett.* 1968. V. 13. P. 310–311.
6. *Brugger K.* Pure mode for elastic waves in crystals // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. P. 759–768.
7. *Андреев И. А.* Пьезоэлектрические, акустические и акустооптические свойства монокристаллов ниобата бария-стронция // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1983.
8. *Andreyev I. A., Ivleva L. I.* ZnSe and $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ as nonlinear crystals for the efficient laser radiation conversion and control // Proc. 2-nd Int. Conf. on Physics of Laser Crystals. Ylta, 2005. ОС8.
9. *Андреев И. А., Дубовик М. Ф.* Новый пьезоэлектрик лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ — материал с нулевым температурным коэффициентом частоты упругих колебаний // *Письма в ЖТФ.* 1984. Т. 10. Вып. 8. С. 487–491.

10. Dubovik M. F., Andreyev I. A., Shmaly Y. Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), an optical piezoelectric. Growth and properties // Proc. IEEE Inter. Freq. Control. Symp. Boston, 1994. V. 48. P. 43–47.
11. Гринев Б. В., Дубовик М. Ф., Толмачев А. В. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. Харьков, 2002. С. 145.
12. Андреев И. А. К 20-летию обнаружения термостабильных упругих свойств кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и появления термина «лангасит» // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 9. С. 1–3.
13. Андреев И. А. Акустоэлектронные компоненты и пьезоэлектрические монокристаллы: современное состояние и применения // Вопросы оборонной техники. 2005. № 5/6. С. 37–44.
14. Андреев И. А. Монокристаллы семейства лангасита — необычное сочетание свойств для применений в акустоэлектронике // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 6 (в печати).
15. Johnson W. L., Kim S. A., Uda S. Acoustic Loss in Langasite and Langanite // Proc. IEEE Inter. Freq. Contr. Symp. 2003. V. 57. P. 646–649.
16. Андреев И. А. Акустические потери в чистых и легированных кристаллах лангасита // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 11 (в печати).
17. Чертков И. Л. Процессы упругой релаксации в чистых и легированных монокристаллах германо- и силикосилленитов // Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Воронеж, 1990.
18. Гридинев С. А., Бирюков А. В., Иванов О. Н. Затухание упругих колебаний в $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 9. С. 1665–1668.
19. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. Металлургия. М., 1974. С. 52.
20. Постников В. С. Релаксационные явления в твердых телах. Металлургия. М., 1968. С. 156.

I. Andreev

ANISOTROPY AND DISPERSION OF THE SPEED AND ABSORPTION OF WAVES IN PIEZOELECTRIC CRYSTALS

Acoustic properties of piezoelectric crystals with different symmetry, structure and coefficient of electromechanical coupling are investigated in a range frequency of 500–1700 MHz. The dependence among Debye temperature, complexity of structure, rank of symmetry and magnitude of sound absorption is established. The reduction of sound absorption in Al- or Ti-doped langasite crystals has been discovered. These results are caused by the reduction of thermal phonons relaxation time according to Ahiezer theory.