

Wyznaczenie wybranych parametrów piezoelektrycznych krysztalu $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$

Jolanta Sadura¹, Ernest Brzozowski¹, Krzysztof Wieteska², Wojciech Wierzchowski¹

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych,
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: jolanta.sadura@itme.edu.pl

² Narodowe Centrum Badań Jądrowych,
ul. A. Sołtana 7, 05-400 Otwock - Świerk

Streszczenie: W pracy wyznaczono parametry piezoelektryczne monokrysztalu $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ (SLGO) otrzymanego w ITME metodą Czochralskiego, należącego podobnie jak $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ (BLGO) do grupy związków chemicznych opisanych ogólnym wzorem ABC_3O_7 (gdzie A = Ca, Sr, Ba; B = La, Gd; C = Ga, Al). Pomiary i obliczenia przeprowadzono dla różnych orientacji krysztalu, lepsze właściwości piezoelektryczne (najwyższy współczynnik sprzężenia elektromechanicznego K^2) wykazały płytki o orientacji 45°XZ oraz $\text{ZX}40^\circ$. Przeprowadzone badania termiczne potwierdziły możliwość wykorzystania tego piezoelektryka jako podłoża podzespołu wysokotemperaturowego. Zastosowana metoda badawczo – pomiarowa pozwala na szybkie szacowanie parametrów krysztalu, jak również jego przydatności jako materiału piezoelektrycznego do zastosowań w podzespołach z AFP.

Słowa kluczowe: krysztal $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, akustyczna fala powierzchniowa (SAW)

Determination of selected parameters in $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ crystal

Abstract: This paper presents the piezoelectric properties of the $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ (SLGO) crystal grown at ITME using the conventional RF-heating Czochralski method. SLGO, just like $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ (BLGO), belongs to the group of compounds described by the general formula ABC_3O_7 (where A = Ca, Sr, Ba; B = La, Gd; C = Ga, Al). Measurements and calculation of SAW parameters were made for different crystal plane orientations. Better piezoelectric parameters were found in 45°XZ and $\text{ZX}40^\circ$ orientations of SLGO. The thermal study confirmed the possibility of using this crystal as a high-temperature component base. The applied research and measurement method allows a quick estimation of the parameters of the crystal, as well as evaluation of its usefulness as a piezoelectric material for application in SAW components.

Key words: the $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ crystal, surface acoustic wave (SAW)

1. Wprowadzenie

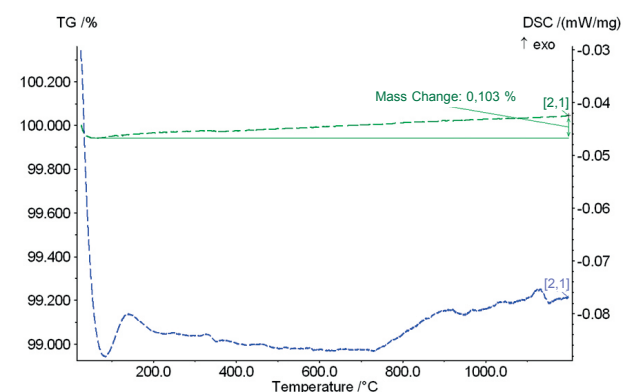
Piezoelektryki to materiały powszechnie stosowane w technice sensorowej (jako czujniki chemiczne, temperaturowe). Obecny postęp technologiczny stawia przed nimi wyższe wymagania. By elementy te mogły być wykorzystane w monitorowaniu silników lotniczych, turbin czy silników rakietowych muszą być stabilne temperaturowo w szerokim zakresie temperatur pracy tych urządzeń.

Poszukiwane są nowe piezoelektryki do pracy w podzespołach wysokotemperaturowych, gdyż najbardziej popularne takie jak: kwarc (SiO_2), czy niobian litu (LiNbO_3), nie spełniają stawianych przed nimi wymagań, nie mogą być używane powyżej temperatury 600°C jako materiały piezoelektryczne (LiNbO_3 w górnej granicy temperatury pracy charakteryzuje się wzrastającą przewodnością elektryczną, zaś SiO_2 jest niestabilny krystalograficznie).

Monokrysztal $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ (SLGO) prezentowany w tej pracy, otrzymany w ITME metodą Czochralskiego należy, podobnie jak $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ (BLGO) do grupy związków chemicznych opisanych ogólnym wzorem ABC_3O_7 (gdzie A = Ca, Sr, Ba; B = La, Gd; C = Ga, Al). Wykazuje on właściwości piezoelektryczne, zatem można w nim wzbudzić akustyczne fale powierzchniowe (AFP) typu Rayleigha [1].

Dla oceny przydatności krysztalu SLGO w wysokotemperaturowych podzespołach piezoelektrycznych przeprowadzono badania jego właściwości termicznych wykorzystując do tego analizator termiczny łączący pomiary kalorymetryczne z termogravimetrią TG - DSC. Na Rys. 1 przedstawiono krzywą nagrzewania TG - DSC próbki SLGO w zakresie temperatur od 0 do 1200°C . W obszarze tym stwierdzono brak przemian z wydzielaniem ciepła.

Krysztal SLGO zachowuje dobrą stabilność temperaturową (Rys. 1) w szerokim zakresie, nawet do 1600°C .



Rys. 1. Krzywe termiczne TG - DSC próbki SLGO.
Fig. 1. High temperature TG - DSC results for SLGO

2. Badanie doskonałości strukturalnej monokryształów SLGO

Sieci przestrzenne kryształów SLGO i BLGO należą do układu tetragonalnego - grupa punktowa $\bar{4}2m$ [2]. Budowa i właściwości związków ABC₃O₇ zostały stosunkowo dobrze poznane i opisane. Strukturę krystaliczną widzianą w kierunku (010) przedstawia Rys. 2. Budowa kryształu ma charakter warstwowy. Warstwy tworzone są w płaszczyźnie *ab* przez połączone wierzchołkami czworosciany GaO₄. Kationy Sr²⁺ i La³⁺ rozmieszczone są w sposób statystyczny pomiędzy warstwami GaO₄ w pozycjach sieciowych o symetrii C_s [3].

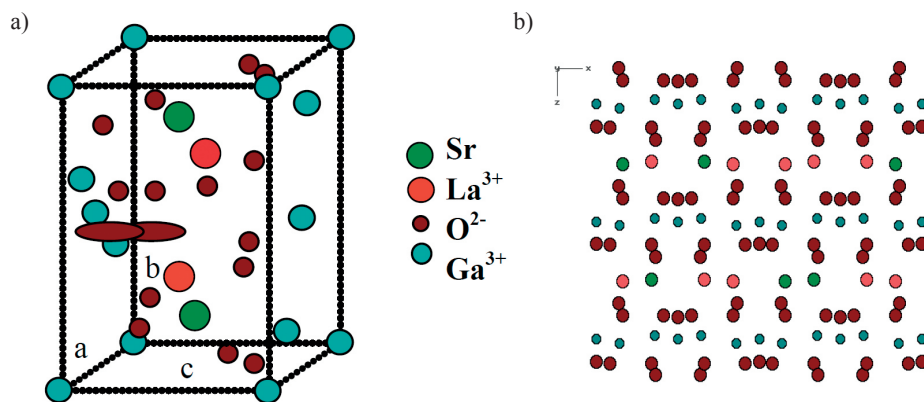
Przebadano 4 jednostronnie polerowane płytki monokrystaliczne SrLaGa₃O₇ pod kątem doskonałości strukturalnej:

SLGO1, SLGO2 orientacja <001>, oraz SLGO3, SLGO4 orientacja <100>

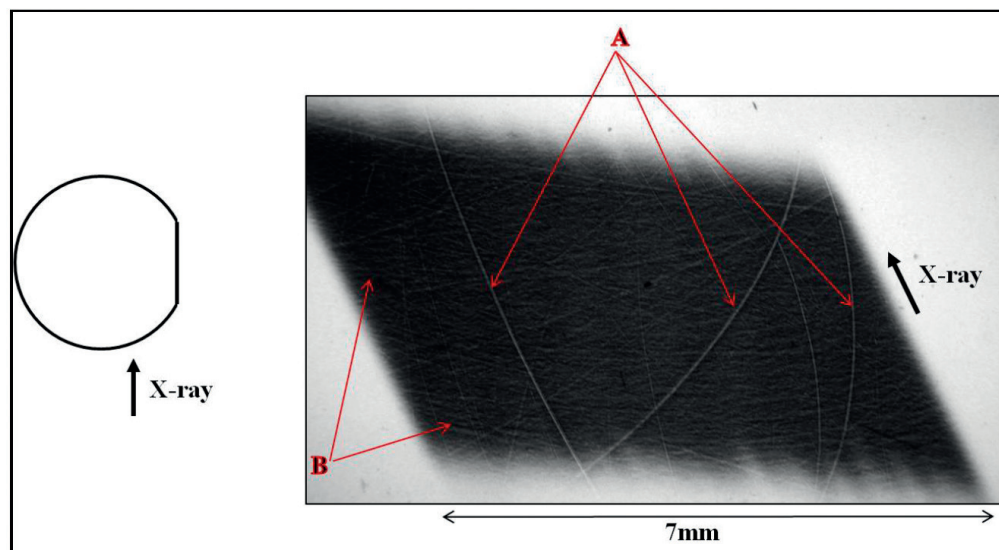
Do charakteryzacji defektów wzrostowych skorzystano z rentgenowskiej metody topograficznej. Promieniowanie rentgenowskie w warunkach dyfrakcji charakteryzuje się bardzo dużą czułością na zmianę nachylenia odbijających płaszczyzn sieciowych względem kierunku promieni padających i zmianę odległości międzypłaszczyznowych. W ten sposób ujawnia się deformację sieci towarzyszącą defektom. Wstępne badanie doskonałości strukturalnej monokryształów wykonano za pomocą rentgenowskiej odbiciowej topografii dyfrakcyjnej, przy użyciu promieniowania synchrotronowego w wiązce białej. Badania przeprowadzono dla powierzchni polerowanej. Topogramy wykonano na stacji F1 synchrotronu DORIS w HASY-LAB w Hamburgu.

Wybrane topogramy rentgenowskie fragmentów płytek (w każdym przypadku był to środek płytki) są przedstawione na Rys. 3 - 5.

Analiza obrazów wykazała dużą jednorodność kryształów, nie zaobserwowano w nich żadnych śladów struktury

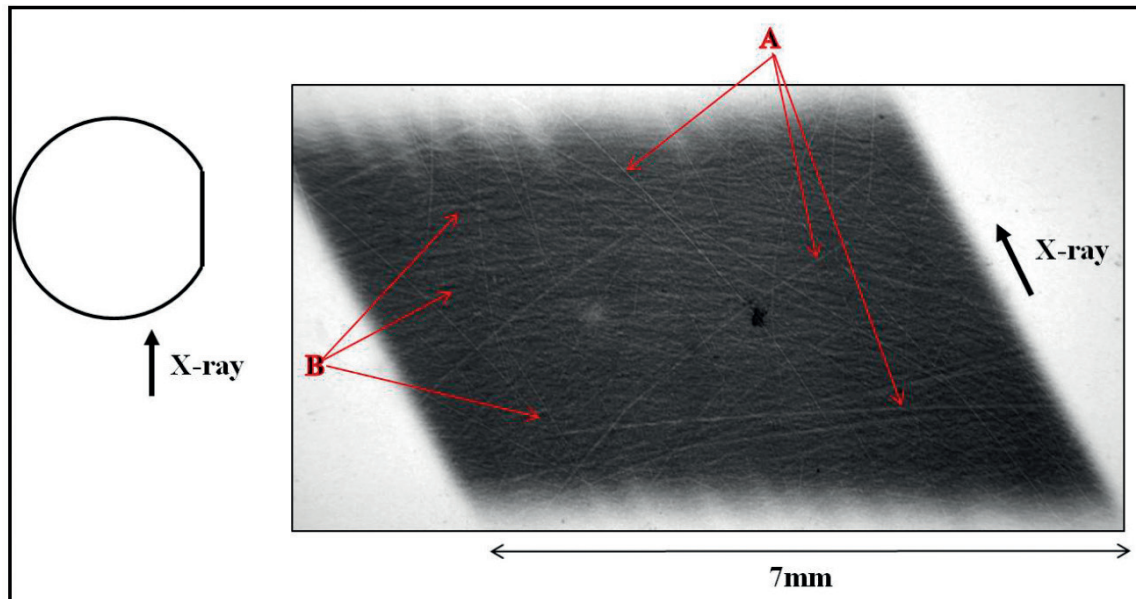


Rys. 2. a) Komórka elementarna kryształu SrLaGa₃O₇, b) struktura SLGO widziana w kierunku (010) [3].
Fig. 2. a) Elementary cell of SLGO, b) SLGO structure in the (010) direction [3].



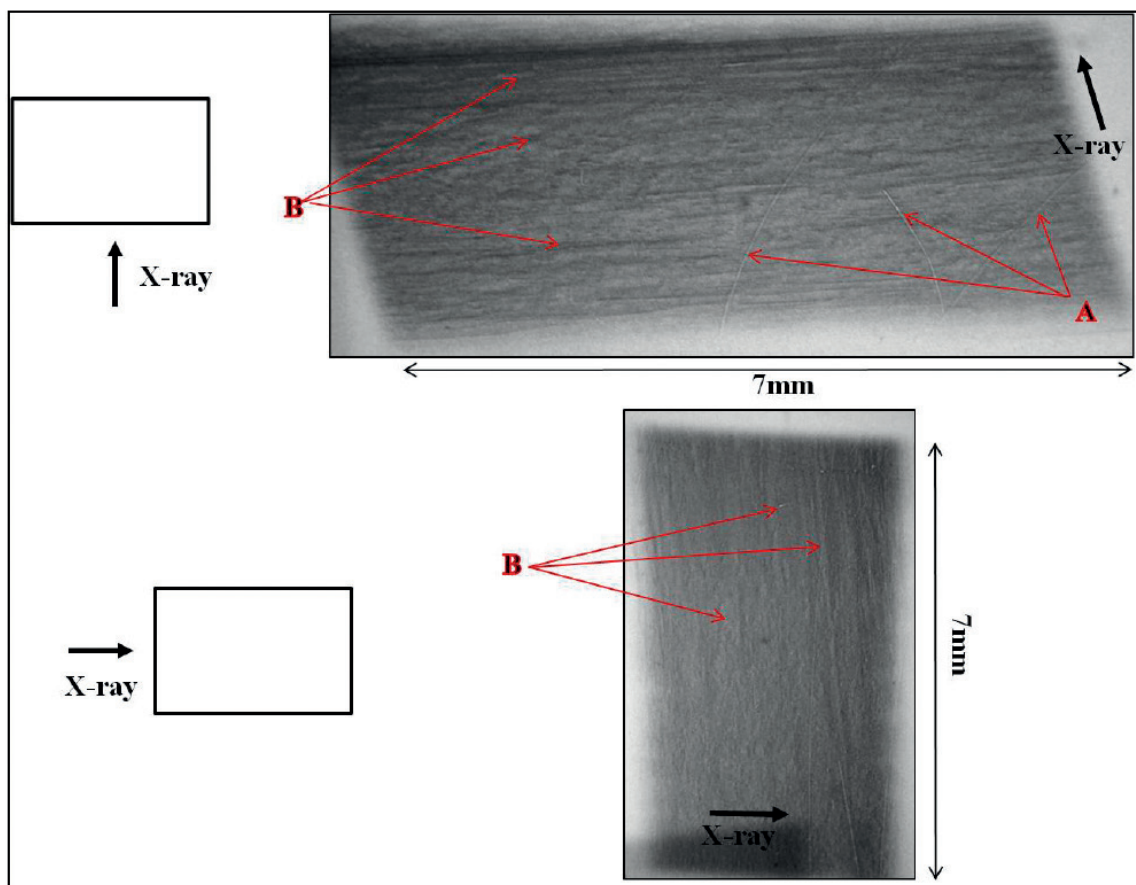
Rys. 3. Synchrotronowy topogram odbiciowy w wiązce białej fragmentu próbki SLGO1 o orientacji <001>. Po lewej stronie przedstawiona jest relacja między ułożeniem próbki a rzutem kierunku padania wiązki promieni X.

Fig. 3. White beam synchrotron radiation topography of the <001>-oriented SLGO1 sample. On the left, the relation between the sample orientation and the direction of the X ray beam.



Rys. 4. Synchrotronowy topogram odbiciowy w wiązce białej fragmentu próbki SLGO2 o orientacji $\langle 001 \rangle$. Po lewej stronie przedstawiona jest relacja między ułożeniem próbki a rzutem kierunku padania wiązki promieni X.

Fig. 4. White beam synchrotron radiation topography of the $\langle 001 \rangle$ -oriented SLGO2 sample. On the left, the relation between the sample orientation and the direction of the X ray beam.



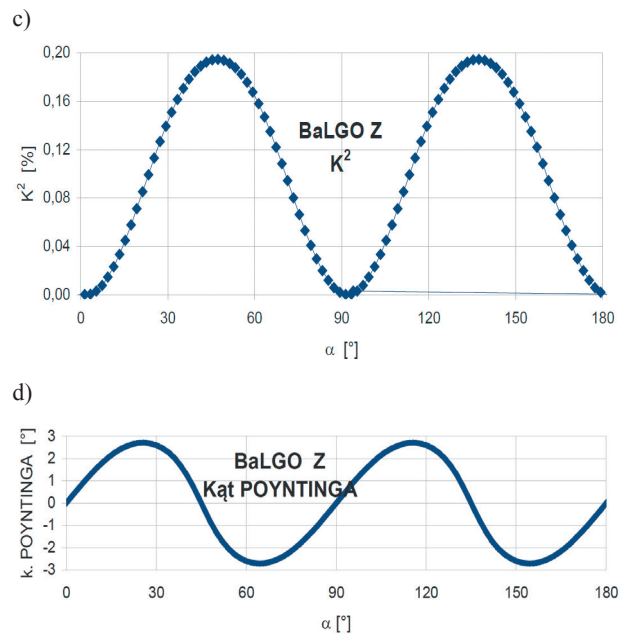
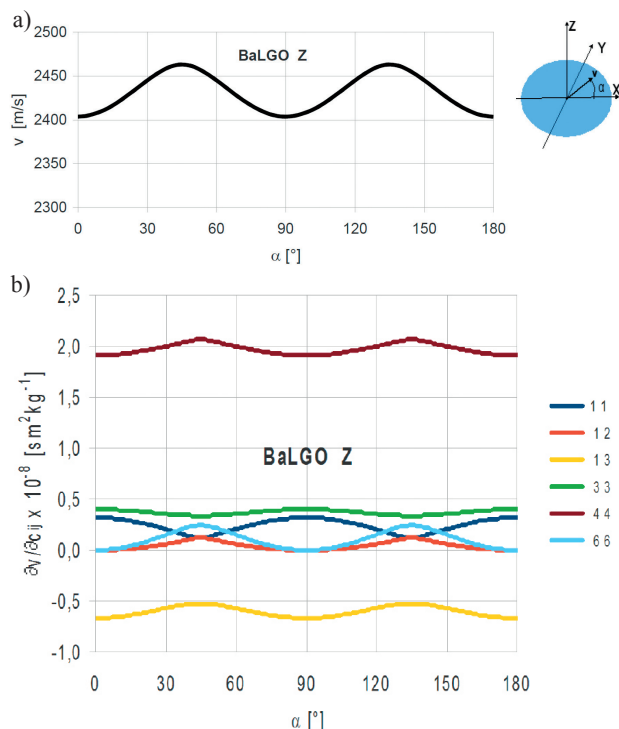
Rys. 5. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce białej fragmentu próbki SLGO3 o orientacji $\langle 100 \rangle$. Po lewej stronie przedstawiona jest relacja między ułożeniem próbki a rzutem kierunku padania wiązki promieni X.

Fig. 5. White beam synchrotron radiation topography of the $\langle 100 \rangle$ -oriented SLGO3 sample. On the left, the relation between the sample orientation and the direction of the X ray beam.

mozaikowej i granic ziaren, a także wyraźnych kontrastów dyfrakcyjnych odpowiadających prążkom segregacyjnym. Zaobserwowano liczne kontrasty (przykłady zostały zaznaczone na rysunkach jako A) pochodzące od rys powstałych najprawdopodobniej podczas mechanicznej obróbki płytek. Pozostałe kontrasty dyfrakcyjne przejawiające się znaczną niejednorodnością obrazu (przykłady zaznaczone jako B) mogą być związane z takimi defektami jak dyslokacje lub wytrącenia, jednak nie można wykluczyć, że ich źródłem są uszkodzenia powierzchni. Przeprowadzone badania topograficzne wykazały, że posiadane przez nas płytki mogły być wykorzystane do wyznaczania parametrów materiałowych.

3. Wybór orientacji krystalograficznych badanych próbek SLGO

Dla wyodrębnienia przeznaczonych do badań optymalnych orientacji próbek wykorzystano przynależność kryształu SLGO do tej samej rodziny co BLGO. Znając stałe materiałowe BLGO [4] obliczono czułość prędkości na zmianę stałych $\partial V/\partial c_{ij}$ (Rys. 6b), współczynnik sprzężenia elektromechanicznego K^2 (Rys. 6c), oraz kąt upływu mocy Rys. 6d zakładając, że dla kryształu SLGO parametry te będą zbliżone. Na podstawie tych wyników (Rys. 6a - d), wybrano najkorzystniejsze orientacje SLGO - jako piezoelektryka, dla których parametry: $\partial V/\partial c_{ij}$ oraz K^2 miały maksymalną wartość przy niskim, bliskim zeru kącie przepływu mocy. Wykonano pomiary AFP i wyznaczono prędkości, współczynniki sprzężenia elektromechanicznego i współczynniki temperaturowe dla wyselekcjonowanych orientacji.

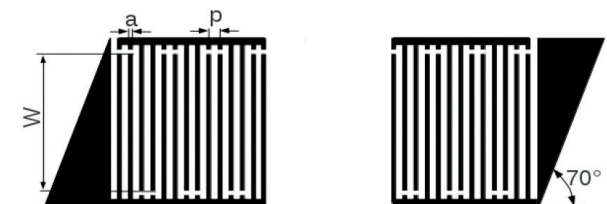


Rys. 6. Parametry AFP dla BLGO cięcia Z: a) prędkość; b) czułość $\partial V/\partial c_{ij}$; c) współczynnik sprzężenia elektromechanicznego K^2 ; d) kąt przepływu mocy (Poyntinga).

Fig. 6. The SAW parameters of BLGO Z-cut: a) velocity; b) sensitivity $\partial V/\partial c_{ij}$; c) coefficient of electromechanical coupling K^2 ; d) power flow angle (Poyntings).

4. Obliczenia i pomiary

W badaniach wykorzystano linię opóźniającą z podwójnymi elektrodami zaprojektowaną w ITME w latach ubiegłych, dla częstotliwości ~ 83 MHz (Rys. 7).



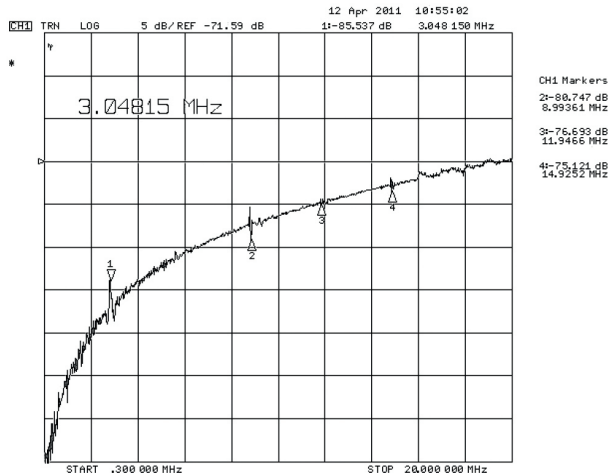
Rys. 7. Konstrukcja linii opóźniającej wykorzystanej do pomiarów.

Fig. 7. Construction of the delay line used for measurements.

Grubość warstwy Al = 0,1 μm .

Względna przenikalność elektryczna podłoża ϵ_r konieczna w symulacjach charakterystyki amplitudowej linii, została wyznaczona na podstawie pomiarów i obliczeń pojemności przetworników tworzących linię opóźniającą [5].

Pomiar pojemności przetwornika C_{01} linii dla określonych orientacji wykonano dla wcześniej wybranej częstotliwości $f = 10$ MHz (Rys. 8), różnej od częstotliwości wzbudzenia się fal powierzchniowych AFP i objętościowych AFO.



Rys. 8. Widmo amplitudowo - częstotliwościowe dla linii na 45°XZ SLGO.

Fig. 8. The amplitude - frequency spectra of the delay line on 45°XZ SLGO.

Dla wyznaczenia ϵ_r korzystano z zależności (1), uwzględniającej pojemność przetwornika oraz dane konstrukcyjne linii:

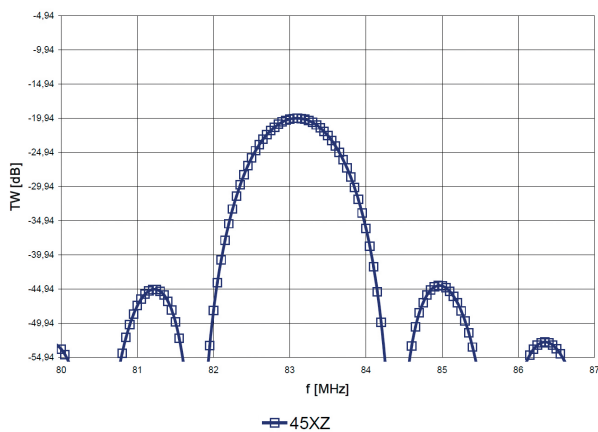
$$\epsilon_r = \frac{C_{01}}{0,707WN_1\epsilon_0} - 1, \quad (1)$$

gdzie:

- N_1 - liczba zachodzeń elektrod;
- W - apertura.

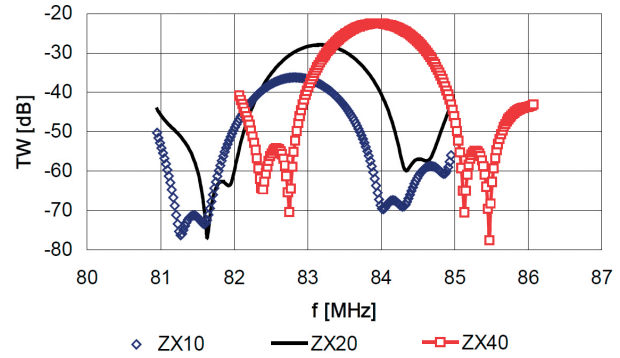
Parametry AFP w temperaturze pokojowej zostały wyznaczone z dopasowania obliczonych i zmierzonych charakterystyk amplitudowo - częstotliwościowych linii opóźniających.

4.1. Pomiar charakterystyk amplitudowo - częstotliwościowych dla linii na SLGO cięcia Z i X



Rys. 9. Zmierzona charakterystyka amplitudowo - częstotliwościowa dla linii na SLGO orientacji 45°XZ.

Fig. 9. Measured amplitude - frequency characteristics of the delay line on 45°XZ SLGO.



Rys. 10. Zmierzone charakterystyki amplitudowo - częstotliwościowe dla linii opóźniającej na SLGO cięcia Z.

Fig. 10. Measured amplitude - frequency characteristics of the delay line on Z cut SLGO.

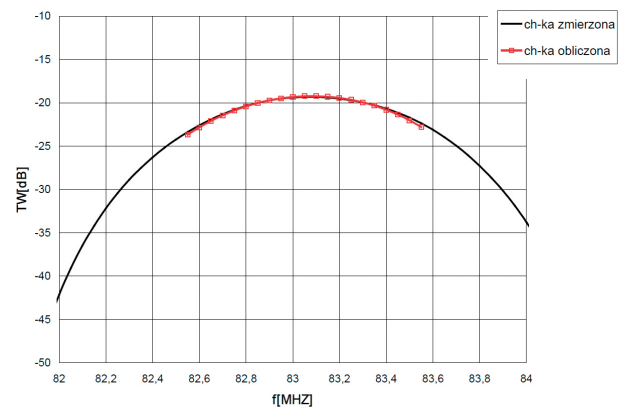
	ZX10°	ZX20°	ZX40°
TW [dB]	-36,222	-27,937	-22,482
f_0 [MHz]	82,81	83,15	83,93

Tab. 1. Zestawienie częstotliwości środkowej oraz tłumienności wtrącenia dla linii opóźniającej na SLGO cięcia Z.

Tab. 1. Center frequencies and insertion losses for the delay line on SLGO Z-cut.

Charakterystyki amplitudowo - częstotliwościowe linii na SLGO dla różnych orientacji (Rys. 9 - 10).

4.2. Obliczenia v_p , v_f , v_m , ϵ , K^2



Rys. 11. Przykładowa zmierzona i obliczona charakterystyka amplitudowo - częstotliwościowa dla linii na SLGO cięcia 45°XZ.

Fig. 11. Exemplary measured and calculated amplitude - frequency characteristics of the delay line on 45°XZ SLGO.

Na podstawie zmierzonej charakterystyki amplitudowo - częstotliwościowej linii opóźniającej oraz obliczonej względnej przenikalności elektrycznej podłoża ϵ_r obliczono charakterystykę amplitudowo - częstotliwościową $TW = f(v_p, K^2)$. Ostatecznie v_f i K^2 wyznaczono z porównania charakterystyk zmierzonej i obliczonej linii opóźniającej (Rys. 11), korzystając z kryterium sumy kwadratów różnic:

$$SQTW = \sum_{n=1}^{21} (TW - TW_{wej})^2. \quad (2)$$

Temperaturowy współczynnik częstotliwości (TWCz) został wyznaczony z pomiarów zmian częstotliwości w funkcji temperatury w pomiarze bezpośrednim w zakresie od 20 do 80 °C.

4.3. Wyznaczone parametry kryształu SrLaGa₃O₇

parametry	v_f	K^2	ε_e	TWCz
orientacje	m/s	%	-	ppm/°C
45°XZ	2662 ± 1	0,29 ± 0,05	9,7	- 33
ZX10°	2651 ± 1	0,04 ± 0,05	10,8	- 34
ZX20°	2660 ± 1	0,11 ± 0,05	10,8	- 36
ZX40°	2688 ± 1	0,21 ± 0,05	11,1	- 36

Tab. 2. Wyniki pomiarów kryształu SLGO wykonane w ITME.

Tab. 2. Results of SLGO crystal measurements made at ITME.

parametry	v_f	$v_f[6]$	Błąd $\Delta v_f/v_f[6]$
orientacje	m/s	m/s	%
45XZ	2662 ± 1	2627	1,31
ZX10	2651 ± 1	2623	1,05
ZX20	2660 ± 1	2644	0,6
ZX40	2688 ± 1	2683	0,18

Tab. 3. Wyniki obliczeń v_f kryształu SLGO przy wykorzystaniu stałych materiałowych zamieszczonych w [6] oraz porównanie obliczeń z pomiarami wykonanymi w ITME.

Tab. 3. Calculation results of v_f in the SLGO crystal using material constants from [6] and their comparison with measurements made at ITME.

5. Podsumowanie

Analiza wyznaczonych danych materiałowych dla przebadanych cięć kryształu SrLaGa₃O₇ wskazuje, że lepsze właściwości piezoelektryczne (najwyższy współczynnik sprzężenia elektromechanicznego K^2 od 0,21 do 0,29%) posiadają płytki o orientacji 45°XZ oraz ZX40°.

Wartości K^2 dla cięć 45°XZ oraz ZX40° są porównywalne do współczynnika sprzężenia elektromechanicznego kwarcu ST, który jest powszechnie stosowanym materiałem w piezoelektronice. Liniowa zależność częstotliwości od temperatury potwierdza możliwość zastosowania struktur przetwornikowych na SLGO

w czujnikach temperaturowych. Na podstawie porównania prędkości przy powierzchni swobodnej obliczonej przy wykorzystaniu stałych materiałowych [7] z pomiarami wykonanymi w ITME stwierdzono, iż zastosowana metoda badawczo – pomiarowa jest dobra do szybkiego szacowania parametrów danego kryształu jak również jego przydatności jako materiału piezoelektrycznego do zastosowań w podzespołach z AFP.

Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować za pomoc przeprowadzonej analizie strukturalnej SLGO pani Agnieszce Malinowskiej, oraz pani Mariannie Baranowskiej za przygotowanie struktur i prace technologiczne.

Literatura

- [1] Koerber G.: Uncoupled piezoelectric surface-wave modes, *Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 1971, 2, 73 - 78
- [2] Pracka I. et. al.: The Czochralski growth of SrLaGa₃O₇ single crystals and their optical and lasing properties, *Materials Science and Engineering B*, 1994, 26, 201 - 206
- [3] Kaczkan M. PW: Warunki wzbudzenia promieniowania krótkofalowego w laserowych kryształach SrLaGa₃O₇ i SrLaGaO₄ aktywowanych jonami holmu, 2004
- [4] Soluch W., Książkowski R., Piekarczyk W., Berkowski M., Goodberlet M. A., Vetelino J. F.: Preliminary results of measurement of the BaLaGa₃O₇, Piezoelectric Crystal, IEEE Ultrasonics Symposium, 1984, 517 - 522
- [5] Soluch W.: Design of SAW delay lines for sensors, *Sensors and Actuators A*, 1998, 67, 60 - 64
- [6] Yuanyuan Zhang, Xin Yin, Haohai Yu, Hengjiang Cong, Huaijin Zhang, Jiyang Wang, Boughton R. I.: Growth and piezoelectric properties of melilite ABC₃O₇ crystals, *Cryst. Growth Des.*, 2012, 12, 622 - 628