

## Исследование сегнетобиэластического двойникования в кварце при одноосном давлении методом составного акустического резонатора

© Г.Д. Мансфельд, Р. Бессон\*, П. Гуззо\*

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,  
103907 Москва, Россия

\* Высшая национальная школа механики и микротехники,  
Безансон, Франция

(Поступила в Редакцию 12 сентября 1996 г.)

Для исследования явления сегнетобиэластического перехода в монокристаллах кварца под воздействием одноосного давления использовался метод составного акустического резонатора. С этой целью на одну из поверхностей плоскопараллельной кварцевой пластины  $X$ -среза была нанесена слоистая структура, состоящая из пленки алюминия–пленки окиси цинка–пленки алюминия, служившая электромеханическим преобразователем, так что при этом вся система представляла собой многочастотный акустический резонатор. Одноосное давление создавалось в направлении, перпендикулярном направлению распространения акустических волн, и вызывало рост частоты резонансных пиков структуры, что свидетельствовало об изменении скорости акустических волн. Сегнетобиэластический структурный фазовый переход, возникавший при некотором пороговом давлении (эффект сегнетобиэластического переключения), характеризуется скачкообразным уменьшением частоты резонансных пиков. Изменение частоты резонатора до порога переключения и после него коррелирует с изменением так называемой "естественной" скорости звука, определяемой зависящими от давления константами упругости материала. Наблюдаемый скачок частоты резонансных пиков обусловлен в основном, относительно резким изменением размеров кристалла. Результаты акустических измерений позволяют надежно регистрировать эффект переключения и исследовать его особенности.

Известно, что направление полярной оси  $X$  в монокристаллах кварца может измениться на противоположное при приложении в определенном направлении одноосного давления. Этот эффект известен как сегнетобиэластический переход [1–3]. В случае когда такой структурный фазовый переход происходит одновременно во всем образце или в значительной его части, говорят о сегнетобиэластическом переключении. Заметим, что в природном и синтетическом кварце домены с противоположной ориентацией полярной оси соответствуют дофинеинским двойникам [4].

При сегнетобиэластическом двойниковании изменяют знаки упругая податливость  $s_{14}$ , пьезоэлектрический модуль  $d_{11}$  и коэффициент фотоупругости.

В традиционных опытах сегнетобиэластический переход индуцируется либо оптически, либо по скачкам на зависимостях деформации от механического напряжения [5].

В настоящей работе для изучения этого явления использован метод составного акустического резонатора. Пластина кварца  $X$ -среза (рис. 1, *a, b*) с оптически полированными плоскопараллельными гранями вместе с нанесенной на его поверхность тонкопленочной структурой металл (Al)–окись цинка–металл (Al), выполняющей роль электроакустического преобразователя, представляла собой многочастотный акустический резонатор. Частоты резонансных пиков зависят от толщин слоев, образующих резонатор, и скоростей акустических волн в них, а ширина пиков связана с поглощением энергии акустических волн в

структуре [6–8]. Из зависимостей частоты резонансных пиков и толщины структуры от давления можно судить о поведении скорости акустических волн и индцировать эффект переключения.

### 1. Методика эксперимента

Исследовавшиеся пластинки кварца  $X$ -среза были вырезаны в форме прямоугольников так, что грани, к которым прикладывалось давление, были повернуты по отношению к оси  $Z$  на угол 45 или 60° (рис. 1, *b*). Лицевые грани кристалла оптически полировались и были параллельными с точностью  $\sim 10$  угловых секунд. Толщина пленки ZnO была 9  $\mu\text{m}$ , электроды представляли собой пленки Al толщиной 0.2  $\mu\text{m}$ , апертура преобразователя была 3 mm. Торцевые грани также были параллельны друг другу и оптически отполированы. Образованный таким образом составной акустический резонатор имел широкую сетку резонансных частот примерно от 100 до 600 MHz с относительной шириной резонансных пиков  $10^{-4}$ – $10^{-5}$ . Расстояния между пиками составляли порядка 1 MHz и задавались толщинами пластины и преобразователя.

Образец помещался между губками гидравлического пресса, создававшего давление в направлении, перпендикулярном направлению распространения акустических волн. Изменение размеров образца в направлении приложенного давления контролировалось измерительными головками "Tesa", располо-

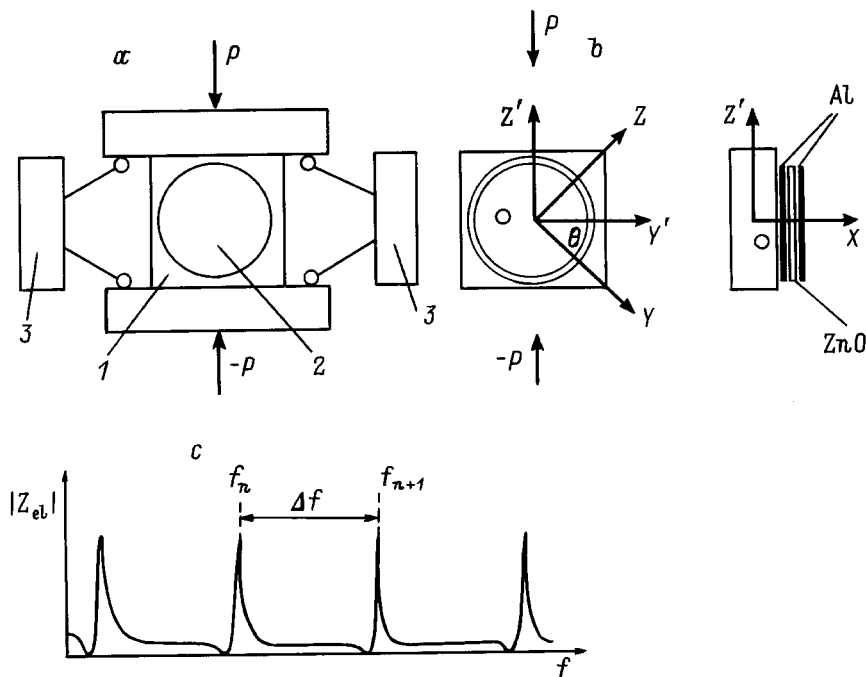


Рис. 1. Схема эксперимента (a, b) и пример частотной зависимости модуля электрического импеданса составного резонатора (c). 1 — образец, 2 — электроакустический преобразователь, 3 — датчики деформаций.

женными по обе стороны от образца и обеспечивавшими точность измерения относительных деформаций до  $10^{-5}$ . Измерялись изменения размера образца вдоль оси  $Z'$  и уход частоты резонатора в зависимости от приложенного давления. Резонансные частоты резонатора определялись с помощью измерителя импеданса (НР4396А), обеспечивающего высокую точность (до долей Нз). Реальная точность измерения частоты была ниже и фактически ограничивалась корректностью фиксации максимума резонансного пика. По нашим оценкам, она была не хуже 10 Нз.

Расстояние между резонансными пиками в частотной области при больших номерах гармоник составного резонатора с достаточно высокой точностью задается формулой

$$\Delta f = \frac{v}{2l}, \tag{1}$$

где  $v$  — зависящая от давления и размеров структуры скорость звука,  $l$  — толщина пластинки в направлении распространения ПАВ, также зависящая от давления. В нашем случае  $l = l_0(1 + \epsilon_x)$ , где  $\epsilon_x$  — относительная продольная деформация вдоль оси  $X$ ,  $l_0$  — начальная толщина пластинки. Таким образом, при приложении давления расстояние между резонансными пиками изменяется. Измеряемые приращение частоты  $\delta\Delta f$  и скорости  $\Delta v$  связаны между собой соотношением

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{\delta\Delta f}{\Delta f} + \epsilon_x. \tag{2}$$

Существенно более высокая точность измерений достигается, если заменить в последней формуле

$\delta\Delta f/\Delta f$  на соотношение  $\delta f_N/f_N$ , где  $f_N$  — частота отдельного резонансного пика с номером  $N$ , а  $\delta f_N$  — ее изменение при давлении.

Приводимые далее на графиках значения  $\delta f/f$  соответствуют результатам усреднения по нескольким пикам.

В настоящей работе мы не измеряли  $\epsilon_x$  непосредственно. Необходимые для анализа данные вычислялись по известной формуле

$$\epsilon_x = s_{1j}T'_j, \tag{3}$$

где  $s_{1j}$  и  $T'_j$  — соответственно компонента матрицы упругой податливости и механического напряжения (с учетом поворота системы координат в соответствии с геометрией опыта). В расчетах использовались данные для  $s_{1j}$  из [9]. Следует отметить, что результаты такого расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными других авторов по измерению зависимости  $\epsilon_x$  от давления.

Теория, описывающая эффекты распространения акустических волн в одноосно деформированных средах, оперирует с двумя определениями скорости акустических волн [10,11]. Вводятся следующие параметры:  $w$  — так называемая "естественная" скорость, формально определяемая как скоростью волн в кристалле, размеры которого в направлении распространения акустических волн при наложении давления не изменяются, и  $v$  — истинная скорость звука в деформированном кристалле. Связь между ними определяется соотношением  $w = vl/l_0$ . Очевидно, что

в отсутствие деформации  $w = v = w_0 = v_0$ . Согласно теории, имеем

$$\frac{\Delta w}{w} = -\frac{1}{2c_0} \left[ (M_i N_i)^2 + 2c_0 F_p + G_p \right], \quad (4)$$

где

$$c_0 = \rho w_0^2,$$

$$F_p = s_{qv\beta\gamma} U_q U_v M_\beta M_\gamma,$$

$$G = s_{tv\beta\gamma} c_{i\beta j q t v}^* N_i N_j U_q U_l M_\beta M_\gamma,$$

$\rho$  — плотность материала,  $s_{qv\beta\gamma}$  — тензор упругих податливостей,  $U_i$  — компонента вектора смещения в недеформированном состоянии,  $N_i$  — компонента направляющего вектора для акустической волны в недеформированном состоянии,  $c_{i\beta j q t v}$  — тензор модулей упругости шестого ранга.

Заметим, что в линейном приближении

$$\frac{\delta w}{w_0} = \frac{\delta v}{v_0} - \varepsilon_x. \quad (5)$$

Подставив сюда  $\delta v/v_0$  из (2), получим

$$\frac{\delta w}{w_0} = \frac{\delta \Delta f}{\Delta f} = \frac{\delta f_N}{f_N}. \quad (6)$$

Это означает, что использованный нами метод позволяет непосредственно измерять "естественную" скорость акустических волн.

## 2. Результаты и их обсуждение

Относительное изменение частоты резонатора  $\delta f/f$  как функции давления в одном из образцов (при  $\theta = 60^\circ$ ) представлено на рис. 2. Положения резонансных пиков составного резонатора измерялись на частотах вблизи 390 МГц. Видно, что вначале частота пиков растет с давлением, а затем происходит резкий скачок частоты вниз. Дальнейшее увеличение давления снова вызывает рост  $\delta f$ , но с меньшим, чем раньше, наклоном кривой. Последующее уменьшение давления приводит к монотонному снижению  $\delta f/f$ , но также с наклоном кривой существенно меньшим, чем при начальном увеличении давления. Как сообщалось в предыдущих работах, переход в состояние сегнетобиэластического двойника при одноосном давлении [5] также сопровождается резким скачком на графике зависимости деформации от механического напряжения.

На рис. 3 изображена зависимость средней аксиальной деформации от давления для этого же образца. Видно, что  $\varepsilon_z'$  скачкообразно меняется при том же давлении, что и  $\delta f/f$ . Совпадение давлений, при которых наблюдаются особенности в зависимости  $\varepsilon_z'$  и  $\delta f/f$  от  $P$ , позволяет утверждать, что наблюдаемый скачок в  $\delta f/f$  также связан с эффектом сегнетобиэластического переключения. Наклон кривой

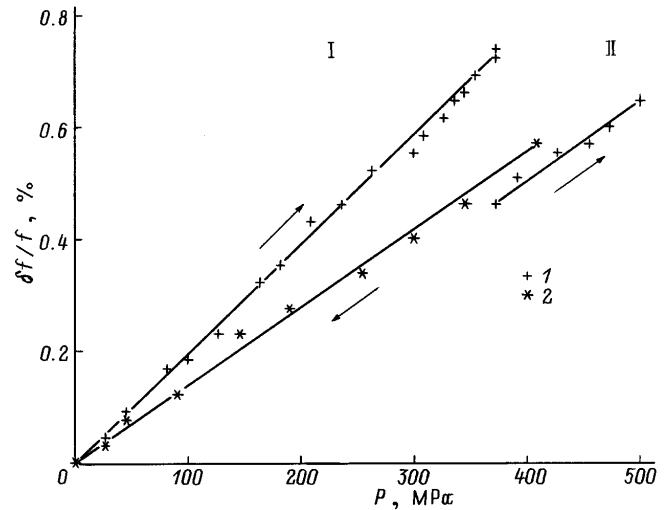


Рис. 2. Связь между относительным изменением частоты и давлением для одного из образцов с  $\theta = 60^\circ$ . 1 — данные, полученные в процессе увеличения давления, 2 — данные, соответствующие уменьшению давления после сегнетобиэластического переключения.

после скачка увеличивается и остается практически неизменным при последующем снижении давления. Состояние образца при увеличении давления до скачка будем обозначать как I, после скачка — как II. При снижении давления (после того как переход произошел) уменьшение как деформации, так и относительного изменения частоты происходит монотонно, без каких-либо скачков. При последующих циклах увеличения и уменьшения давления зависимости  $\varepsilon_z'$  и  $\delta f/f$  от  $P$  остаются монотонными и соответствуют фазе II. Данный факт подтверждает необратимость перехода решетки в двойниковое состояние. Полученные результаты согласуются с данными работ [3–5]

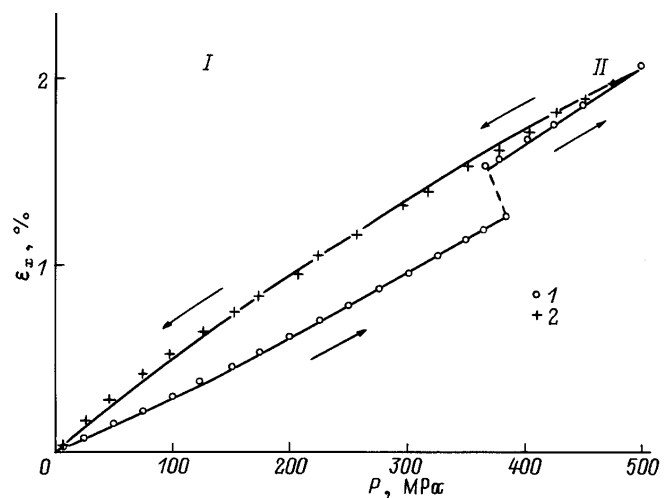


Рис. 3. Зависимость среднего значения относительной деформации от давления для образца X-среза с  $\theta = 60^\circ$ . 1 — увеличение давления, 2 — уменьшение давления.

(заметим, что в принципе кристаллическую решетку можно вернуть в фазу I, для этого необходимо прикладывать одноосное давление в другом специально выбранном направлении).

На основании полученных данных была сделана оценка относительного изменения скорости звука до и после перехода. Для этого нужно было учесть относительное изменение размеров образца вдоль направления распространения акустических волн. В соответствии с (3)

$$\epsilon_x = -P(s_{12}^T \sin^2 \theta + s_{13}^T \cos^2 \theta - s_{14}^T \sin \theta \cos \theta), \quad (7)$$

где  $\theta$  — угол между  $Z$  и  $Z'$ . Согласно (7), для нашей геометрии опытов  $\epsilon_x$  при переключении меняет знак: до перехода относительная деформация отрицательна, а после перехода — положительна. Это было подтверждено экспериментально в [4]. Кроме того, абсолютное значение  $\epsilon_x$  существенно больше в том случае, когда образец находится в двойниковом состоянии II, чем в случае исходного состояния I. Таким образом, пока кристаллическая решетка находится в состоянии I и изменение (уменьшение!) размера образца в направлении оси  $X$  относительно мало, влияние  $\epsilon_x$  на  $\delta f/f$  невелико. После перехода в состояние II образец скачком удлиняется, чем в соответствии с (1) можно объяснить экспериментально наблюдаемое резкое уменьшение  $\delta f/f$  при сегнетоэластическом переключении. На рис. 4 сплошными линиями показаны вычисленные согласно (4) теоретические зависимости "естественной" скорости от давления  $WI$  для образца в фазе I и  $WII$  для образца в фазе II. Разница в наклонах кривых для  $WI$  и  $WII$  отражает роль главного фактора  $G/(2c_0)$  в

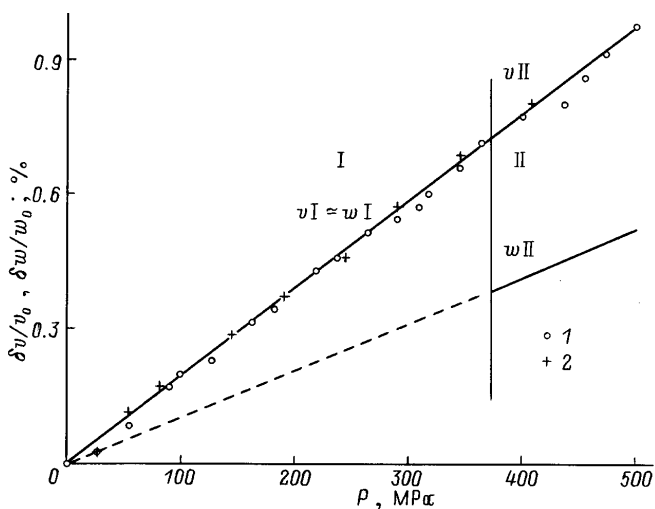


Рис. 4. Вычисленные значения "естественной" скорости звука для различных ориентаций полярной оси (сплошные кривые). 1 и 2 — рассчитанные значения истинной скорости звука в зависимости от давления. Данные соответствуют образцу с  $\theta = 60^\circ$ .

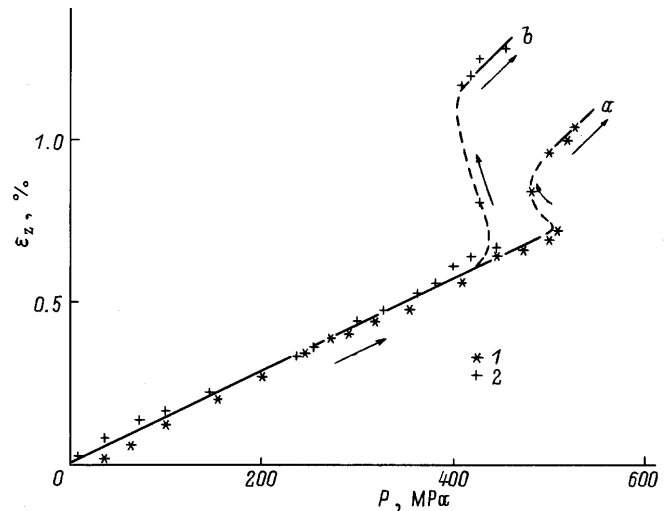


Рис. 5. Зависимость среднего значения относительной деформации от давления для образца с  $\theta = 45^\circ$ . 1 — первый цикл приложения давления, 2 — повторное приложение давления.

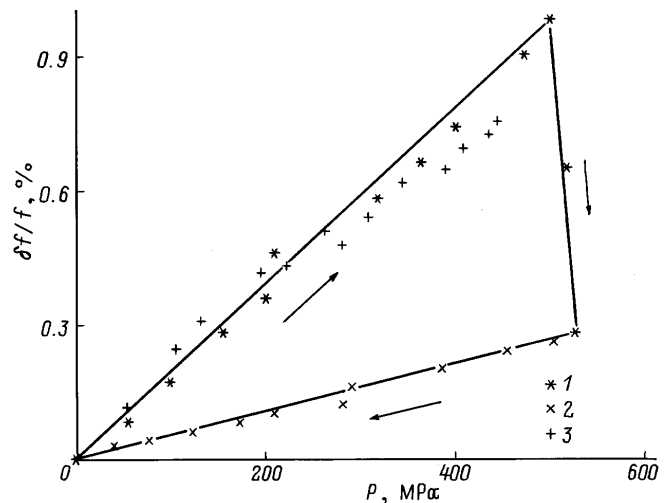


Рис. 6. Зависимость относительного изменения частоты составного акустического резонатора от давления для образца с  $\theta = 45^\circ$ . 1 — увеличение давления при первом цикле его приложения, 2 — уменьшение давления, 3 — повторное приложение давления к образцу (увеличение давления).

(4), в котором меняют знаки и  $s_{14}$ , и  $c_{114}$  (данные о величинах констант при оценках взяты из [12]). Здесь же представлены результаты расчета истинной скорости в соответствии с (5), (7) на основе данных, представленных на рис. 2 (истинная скорость для фазы I близка к "естественной" для этой фазы). "Возвращение" всех экспериментальных точек для истинной скорости к кривой I объясняется зависимостью деформации от давления: положительный скачок  $\epsilon_x$  после переключения существенно компенсирует скачок "естественной" скорости.

Как указывалось, эффект сегнетобиэластического переключения является необратимым: после снятия напряжения решетка остается в новом состоянии.

Однако, как показали опыты, для того, чтобы весь образец окончательно перешел в состояние двойника, необходимо продолжать увеличивать давление и после значений, при которых происходит переключение. В противном случае переход в отдельных участках образца не произойдет, а после снятия давления кристаллическая решетка, по крайней мере части образца, может вернуться в исходное состояние. В качестве примера приведены данные для образца  $X$ -среза, давление к которому прилагалось под углом  $45^\circ$  по отношению к оси  $Z$ . На рис. 5 показаны зависимости  $\varepsilon_{z'}$  от  $P$ . При первом цикле приложения давления ( $\sim 500$  МПа) наблюдается резкий скачок в зависимости  $\varepsilon_{z'}(P)$  (кривая  $a$ ). Одновременно скачок наблюдался и в зависимости  $\delta f/f$  от  $P$  (рис. 6). Сразу же после скачка прикладываемое давление уменьшалось, и кривая  $\delta f/f$ , как это видно из рис. 6, возвращалась к нулю, причем наклон кривой был гораздо меньше, чем до переключения при увеличении  $P$ . Доказательство того, что переключение происходит не полностью, содержится в результатах, полученных при повторном приложении механического напряжения. Оказалось (см. рис. 5, кривая  $b$ , и рис. 6), что при этом экспериментальные точки  $\varepsilon_{z'}$  и  $\delta f/f$  близки к соответствующим точкам, полученным для исходной фазы при первом приложении давления. Это и позволяет предположить, что после снятия механического напряжения большая часть объема образца возвратилась в исходную фазу I.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что, используя метод составного акустического резонатора, можно надежно регистрировать эффект сегнетобиэластического переключения при одноосном давлении. Исследованы две экспериментальные ситуации. При достаточно полном и необратимом переходе кристаллической решетки в новое (двойниковое) состояние скачок частоты резонатора в момент переключения отражает в основном изменение размеров кристалла. При этом зависимости истинной скорости акустических волн от давления близки друг к другу в обеих фазах. В случае неполного перехода решетка после уменьшения давления, возвращается в состояние, близкое к исходному.

По сравнению с традиционными оптическими методами данные, полученные методом составного акустического резонатора, содержат дополнительную информацию о поведении скоростей акустических волн в зависимости от давления и при сегнетобиэластическом переключении.

Авторы выражают благодарность Ю.В. Гуляеву за поддержку настоящей работы.

Эта работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 96-02-17480.

## Список литературы

- [1] K. Aizu. J. Phys. Soc. Jap. **34**, 121 (1973).
- [2] R.E. Newnham, L.E. Cross. Mar. Res. Bull. **9**, 1021 (1974).
- [3] T.L. Anderson, R.E. Newnham, L.E. Cross. 31st Ann. Symp. on Frequency Control (1977). P. 171–177.
- [4] J. Markgraaff. Phys. Chem. Minerals. **43**, 102 (1986).
- [5] P.L. Guzzo, J.J. Boy. 32nd Ann. Symp. on Frequency Control (1978). P. 43–49.
- [6] G.D. Mansfeld, A.D. Freik, B. Krutov. 7th European Frequency and Time Forum (1993). P. 261–266.
- [7] G.D. Mansfeld. IEEE Ultrasonics Symposium (1994). P. 655–658.
- [8] Б.Н. Крутов, Г.Д. Мансфельд, А.Д. Фрейк. Акуст. журн. **40**, 4, 633 (1994).
- [9] R. Bechmann. Phys. Rev. **110**, 1060 (1958).
- [10] R.N. Thurston, H.J. McSkimin, Jr. P. Andreatch. J. Appl. Phys. **37**, 267 (1966).
- [11] В.Е. Лямов. Поляризационные эффекты и анизотропия взаимодействия акустических волн в кристаллах. М. (1983).
- [12] R.N. Thurston, K. Brygger. Phys. Rev. **133**, A1604 (1964).