

Izabela PRACKA, Waldemar GIERSZ
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-771 Warszawa

Witold JELEŃSKI, Jerzy WIECHUŁA, Henryk JANUS
WSP OPOLE INSTYTUT FIZYKI
ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Badanie efektu piroelektrycznego płytek niobianu litu o różnej orientacji

1. WSTĘP

W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych od szeregu lat prowadzone są badania nad otrzymaniem monokryształów niobianu litu. Na podstawie dotychczasowych badań opracowana została technologia otrzymywania monokryształów niobianu litu o orientacji Y [1]. Płytki z takich monokryształów stanowią podłoża do filtrów telewizyjnych pośredniej częstotliwości. Duże zapotrzebowanie na filtry telewizyjne powoduje konieczność szukania rozwiązań pozwalających na lepsze wykorzystanie materiału podłoża, którego koszt jest wysoki. W tym celu rozpoczęto badania nad technologią wytwarzania monokryształów niobianu litu o obróconej orientacji $128^\circ Y$. Charakteryzuje się on małym poziomem transmisji poprzecznych fal objętościowych, dzięki czemu możliwa jest rezygnacja ze sprzęgacza paskowego, co pozwala na dwukrotne zmniejszenie powierzchni podłoża stosowanego w filtrze z niobianu litu. Posiada on również większą wartość współczynnika sprzężenia elektromechanicznego i większą szybkość fali powierzchniowej oraz mniejsze wartości współczynników temperaturowych tych parametrów w stosunku do orientacji Y [2, 3].

Podczas obróbki cięcia i polerowania stwierdzono, że płytki o obróconej orientacji posiadają dużo większą skłonność do pęknięcia niż płytki o orientacji Y. Przyczyną tego jest piroefekt, który jest znacznie silniejszy w kierunku $128^\circ Y$ niż w innych kierunkach krystalograficznych. Ponieważ oprócz zastosowań wykorzystujących fale powierzchniowe niobianu litu posiada inne zastosowania, gdzie potrzebne są podłoża o innej orientacji, np. podłoża o cięciu $36^\circ Y$, $163^\circ Y$, X, przeprowadzono badania piroefektu dla płytek podłożowych o różnej orientacji. Płytki były wycinane z monokryształów niobianu litu o orientacji Y, wyciąganych metodą Czochralskiego z tygla platynowego grzanego indukcyjnie. Używano zarodka zorientowanego w kierunku Y.

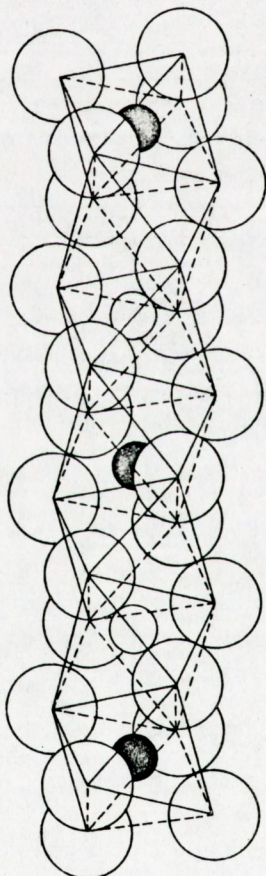
2. WŁASNOŚCI FIZYCZNE NIOBIANU LITU

Niobian litu LiNbO_3 jest ferroelektrykiem o punkcie Curie równym $T_c = 1483 \text{ K}$ i temperaturze topnienia $T_t = 1526 \text{ K}$. Własności piezoelektryczne LiNbO_3 zachowuje aż do temperatury $T_p = 1323 \text{ K}$.

LiNbO_3 krystalizuje w układzie romboedrycznym, w grupie przestrzennej $R_{3C} - C_{3V}^6$ [4]. Stałe sieciowe romboedrycznej komórki elementarnej wynoszą: $a_r = 5.4944 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 52'$. Jedna komórka elementarna zawiera dwie cząsteczki formalne LiNbO_3 . Parametry pseudoheksagonalnej komórki elementarnej wynoszą: $a_h = 5.14829 \text{ \AA}$, $c_h = 13.8613 \text{ \AA}$. Komórka heksagonalna zawiera 6 cząsteczek formalnych. Jony tlenu lokują się w płaszczyznach prostopadłych do osi c , tworząc wnęki oktaedryczne. $1/3$ tych wnęk okupują jony Nb^{5+} , $1/3$ - jony Li^+ , a pozostałe są nie obsadzone. Każdy kation ma 6 najbliższych sąsiadów O^{2-} .

Zarówno w oktaedrach niobowych jak i litowych, atomy tlenu dzielą się na dwie grupy, bliższe jonowi centralnemu i bardziej odległe od niego. Wykaz odległości międzystalomowych i kątów w strukturze LiNbO_3 przedstawiono w tab. 1 [4].

Tab. 1. Odległości i kąty międzystalomowe w LiNbO_3 przy 297 K [4]



Rodzaj atomów	Odległości międzystalomowe [Å]	Rodzaj atomów	Kąty międzystalomowe [°]
Nb - Nb	3.765 (0)	0 - Nb - 0	80.1 (0.2)
Li - Li	3.765 (0)		88.7 (0.1)
Nb - Li	3.010 (31)		90.3 (0.1)
	3.054 (7)		99.3 (0.2)
	3.381 (15)	średnio	89.6
	3.922 (31)	0 - Li - 0	74.8 (0.9)
			81.0 (0.3)
Nb - O	1.889 (3)		89.8 (0.4)
	2.112 (4)		108.7 (0.9)
O - O	2.719 (4)	średnio	88.6
	2.801 (1)		
	2.840 (1)		
	2.879 (4)		
	3.042 (2)		
Li - O	3.362 (4)		
	2.068 (11)		
	2.238 (23)		

Rys. 1. Sekwencja oktaedrów tlenowych w kierunku [0001] w niobianie litu

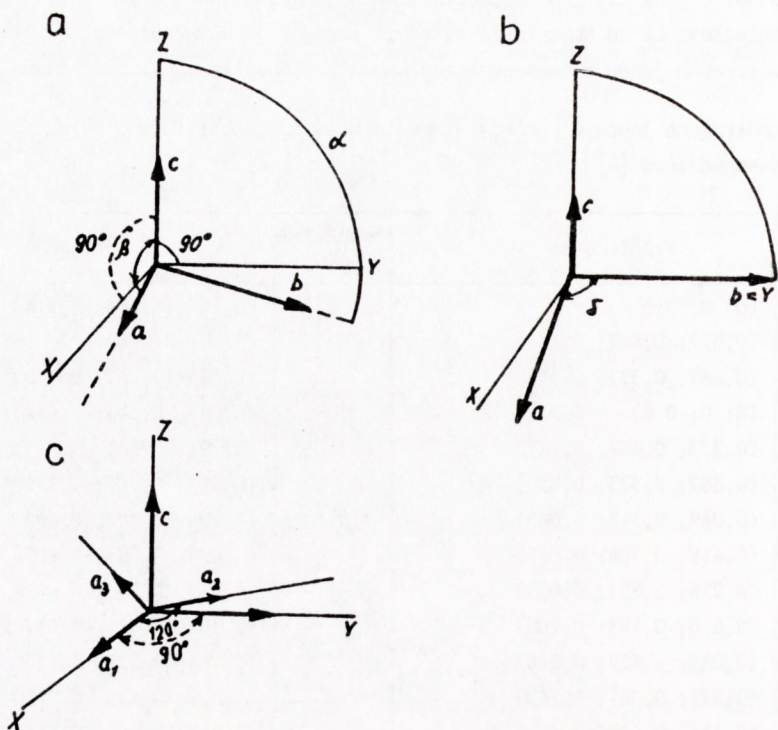
W kierunku osi c jony Li^+ i Nb^{5+} tworzą sekwencję przedstawioną na rys. 1. Względną odległość Li od Nb określa parametr Z równy 0,283 wyrażony jako ułamek stałej c. Współrzędne jonów w heksagonalnej komórce elementarnej LiNbO_3 podano w tab. 2.

Tab. 2. Współrzędne jonów w komórce elementarnej niobianu litu w ujęciu heksagonalnym [4]

Rodzaj jonu	Współrzędne	Rodzaj jonu	Współrzędne
Nb^{5+}	(0; 0; 0;)	Li^+	(0,667; 0,333; 0,116)
	(0,333; 0,667; 0,167)		(0; 0; 0,283)
	(0,667; 0,333; 0,333)		(0,333; 0,667; 0,450)
	(0; 0; 0,5)		(0,667; 0,333; 0,616)
	(0,333; 0,667; 0,667)		(0; 0; 0,783)
O^{2-}	(0,667; 0,333; 0,833)	O^{2-}	(0,333; 0,667; 0,950)
	(0,049; 0,345; 0,065)		(0,284; 0,322; 0,602)
	(0,655; 0,704; 0,065)		(0,678; 0,963; 0,602)
	(0,296; 0,951; 0,065)		(0,037; 0,716; 0,602)
	(0,618; 0,988; 0,268)		(0,382; 0,012; 0,732)
	(0,012; 0,629; 0,268)		(0,988; 0,371; 0,732)
	(0,371; 0,382; 0,268)		(0,629; 0,618; 0,732)
	(0,716; 0,678; 0,398)		(0,951; 0,655; 0,935)
	(0,322; 0,037; 0,398)		(0,345; 0,296; 0,935)
	(0,967; 0,284; 0,398)		(0,704; 0,284; 0,935)

Niobian litu ma komórkę elementarną, której osie główne tworzą ze sobą kąty różne od prostego. Wyznaczenie niektórych istotnych własności fizycznych (tensorowych) w układach współrzędnych związanych z kształtem komórki elementarnej (nieprostokątnej) jest matematycznie bardzo skomplikowane. W związku z tym ustalone zostały ogólne standardy dla kryształów piezoelektrycznych operujące, w przypadku wszystkich struktur krystalograficznych, prostokątnymi układami współrzędnych. W krystalografii własności kryształów są opisywane w naturalnych układach współrzędnych, związanych z głównymi osiami a, b, c i ścianami komórek elementarnych. Pomiędzy tymi układami współrzędnych krystalograficznych a nomenklaturą techniczną są następujące powiązania zilustrowane na rys. 2.

Wielu autorów traktuje układ trygonalny jako swego rodzaju odmianę układu heksagonalnego. W tym przypadku oś +Z pokrywa się z osią +c, oś X biegnie równoległe do jednej z osi +a, oś Y jest prostopadła do osi Z i Y i uzupełnia układ do prawoskrętnego. Kierunki X i Y nie są sobie równoważne w sensie krystalograficznym.



Rys. 2. Wzajemne relacje między krystalograficznym i technicznym układem współrzędnych; a - układ trójskośny, b - układ jednoskośny, c - układ heksagonalny i romboedryczny

2.1. Własności piroelektryczne kryształów

Kryształy należące do 10 klas krystalograficznych, w których występują biegunowe osie symetrii, są spontanicznie spolaryzowane w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego E_i . Kryształy te zawierają następujące elementy symetrii: 1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm. Wielkość polaryzacji spontanicznej P_i^S tych kryształów w i -tym kierunku krystalograficznym zależy od temperatury T kryształu. Każda zmiana temperatury powoduje zmianę ich polaryzacji spontanicznej. W wyniku tego pojawiają się ładunki elektryczne na powierzchniach kryształu prostopadłych do kierunku polaryzacji spontanicznej. W większości przypadków polaryzacja spontaniczna P_i^S kryształów o symetrii biegunowej jest liniową funkcją temperatury [5]:

$$P_i^S = p_i \cdot T \quad (1)$$

p_i - oznacza współczynnik piroelektryczny określający wartość zmian gęstości ładunku pod wpływem zmian temperatury, jest on wektorem i jego wartość liczbowa w stałej temperaturze zależy od kierunku w kryształach. W stałej temperaturze T , polaryzacja spontaniczna zależy również od wielkości i rodzaju deformacji kryształu η_{mn} oraz natężenia zewnętrznego pola elektrycznego E_i

$$P_i^S = f(T, \eta_{mn}, E_i) \quad (2)$$

Deformacja kryształu η_{mn} zależy od temperatury T , naprężeń mechanicznych σ_{jk} oraz od zewnętrznego pola elektrycznego E_i

$$\eta_{mn} = f(T, \sigma_{jk}, E_i) \quad (3)$$

Dla $E_i = 0$ zmiany polaryzacji spontanicznej i odkształcenia kryształu wywołane zmianą T , η_{mn} , oraz σ_{jk} opisują równania:

$$dP_i^S = \left[\frac{\partial P_i^S}{\partial T} \right] \eta_{mn} dT + \left[\frac{\partial P_i^S}{\partial \eta_{mn}} \right]_T d\eta_{mn} \quad (4)$$

$$d\eta_{mn} = \left[\frac{\partial \eta_{mn}}{\partial T} \right] \sigma_{jk} dT + \left[\frac{\partial \eta_{mn}}{\partial \sigma_{jk}} \right]_T d\sigma_{jk}$$

jeżeli założymy, że $\sigma_{jk} = \text{const.}$, wówczas $d\sigma_{jk} = 0$. Stąd

$$dP_i^S = \left[\frac{\partial P_i^S}{\partial \eta_{mn}} \right]_T \cdot \left[\frac{\partial \eta_{mn}}{\partial T} \right] \sigma_{jk} dT + \left[\frac{\partial P_i^S}{\partial T} \right] \eta_{mn} dT \quad (5)$$

Dzieląc stronami przez dT i uwzględniając, że $\sigma_{jk} = \text{const.}$ otrzymamy:

$$\left[\frac{\partial P_i^S}{\partial T} \right] \sigma_{jk} = \left[\frac{\partial P_i^S}{\partial \eta_{mn}} \right]_T \cdot \left[\frac{\partial \eta_{mn}}{\partial T} \right] \sigma_{jk} + \left[\frac{\partial P_i^S}{\partial T} \right] \eta_{mn} \quad (6)$$

Stąd

$$\left[\frac{\partial P_i^S}{\partial T} \right] \sigma_{jk} - \left[\frac{\partial P_i^S}{\partial T} \right] \eta_{mn} = \left[\frac{\partial P_i^S}{\partial \sigma_{jk}} \right]_T \cdot \left[\frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial \eta_{mn}} \right]_T \cdot \left[\frac{\partial \eta_{mn}}{\partial T} \right] \sigma_{jk} \quad (7)$$

Pochodne cząstkowe występujące w równaniu (7) oznaczają:

$$\left[\frac{\partial P_i^S}{\partial T} \right] \sigma_{jk} = p_i^\sigma \quad - \text{współczynnik piroelektryczny mierzony przy } \sigma = \text{const.}$$

$$\left[\frac{\partial P_i^S}{\partial T} \right] \eta_{mn} = p_i^\eta \quad - \text{współczynnik piroelektryczny mierzony przy } \eta = \text{const.}$$

$$\left[\frac{\partial P_i^S}{\partial \sigma_{jk}} \right]_T = d_{ijk}^T \quad - \text{moduł piezoelektryczny mierzony przy } T = \text{const.}$$

$$\left[\frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial \eta_{mn}} \right]_T = c_{jkmn}^T \quad - \text{moduł sprężystości mierzony przy } T = \text{const.}$$

$$\left[\frac{\partial \eta_{mn}}{\partial T} \right] \sigma_{jk} = \alpha_{mn}^\sigma \quad - \text{współczynnik rozszerzalności cieplnej mierzony przy stałym naprężeniu mechanicznym } \sigma = \text{const.}$$

Zależność (7) można zatem zapisać:

$$p_i^\sigma - p_i^\eta = d_{ijk}^T \cdot c_{jkmn}^T \cdot \alpha_{mn}^\sigma = p_i'' \quad (8)$$

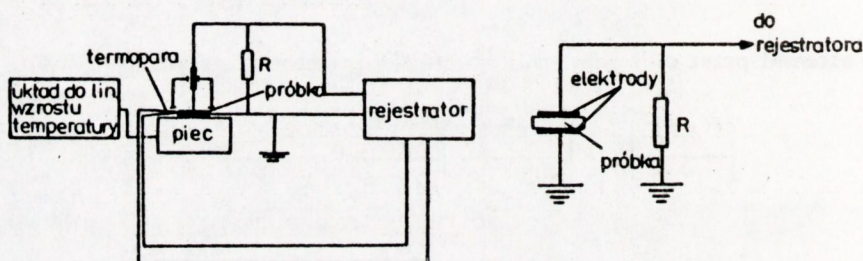
Współczynnik p_i^{σ} określa całkowity efekt piroelektryczny kryształu wywołany zmianą temperatury przy stałym naprężeniu mechanicznym σ , natomiast p_i^{η} określa rzeczywisty efekt piroelektryczny kryształu przy stałym jego odkształceniu.

Współczynnik p_i^{η} określa efekt piroelektryczny zależny od wielkości efektu piezoelektrycznego i rozszerzalności cieplnej kryształu, wywołanych zmianą temperatury. Wartość liczbowa tego współczynnika może być niekiedy większa od wartości współczynnika p_i^{σ} opisującego rzeczywisty efekt piroelektryczny. Dla znalezienia wartości p_i^{η} niezbędna jest znajomość wartości liczbowych d_{ijk}^I , d_{jkmn}^I oraz α_{mn}^{σ} . W pracy ograniczyliśmy się do wyznaczenia wypadkowego współczynnika piroelektrycznego zdefiniowanego wzorem:

$$p_i = \left[\frac{\Delta P_s}{\Delta T} \right]_{\beta} = \frac{I}{\beta \cdot S} = \frac{U}{R \cdot \beta \cdot S} \quad (9)$$

gdzie: $\beta = \frac{\Delta T}{\Delta t}$ - szybkość liniowych zmian temperatury,

I - natężenie prądu piroelektrycznego mierzonego za pomocą układu przedstawionego na rys. 3.



Rys. 3. Schemat układu pomiarowego do badań własności piroelektrycznych

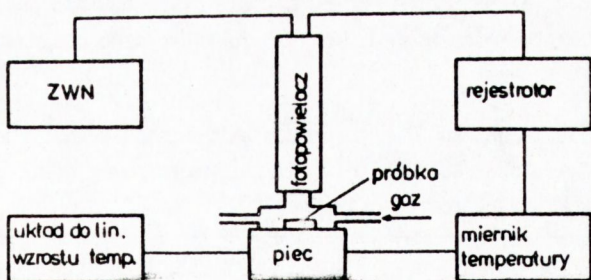
Współczynnik piroelektryczny dla LiNbO_3 wg [6] zawiera się w przedziale:

$$p_i = \langle 2; 6 \rangle \cdot 10^{-3} \frac{\mu\text{C}}{\text{K} \cdot \text{cm}^2}.$$

Pole elektryczne powstające w wyniku termicznie indukowanych zmian polaryzacji spontanicznej P_s może osiągnąć wystarczająco dużą wartość do wywołania elektrycznych przebiegów (wyładowań elektrycznych) w gazie otaczającym próbkę [6-8] niekiedy nazywanych piroluminescencją [9].

Rosenblum [7] oszacował, że podczas zmiany temperatury od 298 K do 373 K w monodomenowych próbkach LiNbO_3 następuje zmiana $\Delta P_s = 0,015 \text{ C/m}$ co odpowiada polom na powierzchni $E_0 = 1,35 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ wystarczającym do spowodowania emisji polowej z próbki.

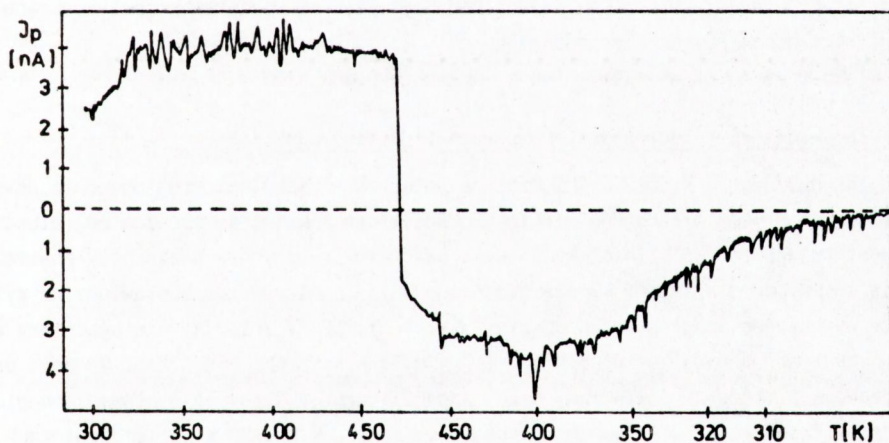
W pracy przedstawiono również wyniki badań wpływu szybkości zmian temperatury i rodzaju atmosfery gazowej otaczającej próbkę, na wyładowania elektryczne przy powierzchni próbek LiNbO_3 o różnym cięciu. Schemat stosowanego układu pomiarowego pokazano na rys. 4.



Rys. 4. Schemat układu pomiarowego do badań wyładowań elektrycznych przy powierzchni LiNbO_3

2.2. Zależność natężenia prądu piroelektrycznego od szybkości ogrzewania próbek LiNbO_3 i od orientacji krystalograficznej ich ścianek

Stosując układ pomiarowy przedstawiony na rys. 3 przeprowadzono pomiary zależności natężenia prądu piroelektrycznego od temperatury dla temperatur wzrastających i malejących z przedziału $< 293; 463 > \text{K}$. Stosowano trzy stałe prędkości liniowego wzrostu temperatury: $\beta_1 = 0,6 \text{ K/s}$, $\beta_2 = 0,34 \text{ K/s}$, $\beta_3 = 0,03 \text{ K/s}$. Badania prowadzono dla próbek o cięciu: X, Y, 36°Y , 128°Y , 163°Y wyprodukowanych przez ITME. Na płytki napyłono srebrne elektrody o wymiarach $8 \cdot 8 \text{ mm}^2$. Stwierdzono, że zgodnie z zależnością (9) natężenie prądu piroelektrycznego jest proporcjonalne do β . Na rys. 5 przedstawiono przykładowo zależność prądu piroelektrycznego od temperatury dla próbki o cięciu 128°Y ogrzewanej i chłodzonej ze stałą szybkością $\beta = 0,34 \text{ K/s}$.



Rys. 5. Zależność prądu piroelektrycznego od temperatury dla próbki LiNbO_3 o cięciu 128°Y ogrzewanej i chłodzonej ze stałą szybkością $0,34 \text{ K/s}$

Dla stałej szybkości wzrostu temperatury natężenie prądu piroelektrycznego I_p powinno być stałe. Odchylenia widoczne na rysunku są spowodowane ustalaniem się równowagi termicznej w początkowej fazie grzania i chłodzenia oraz zmniejszeniem szybkości chłodzenia dla $T < 360 \text{ K}$ (zbyt mała wydajność chłodnicy). Widoczne na krzywej $I_p = f(T)$ "skoki" prądu są spowodowane wyładowaniami w gazie przy powierzchni próbki.

Wartości natężenia I_p i gęstości j_p prądu piroelektrycznego dla badanych próbek wyznaczone przy $\beta = 0,34$ K/s oraz współczynniki piroelektryczne obliczone z zależności (9) zestawiono w tab. 3.

Tab. 3. Natężenie I_p i gęstość j_p prądu piroelektrycznego wyznaczone przy $\beta = 0,34$ K/s oraz współczynniki piroelektryczne p_i obliczone z zależności (9) dla płytek LiNbO_3 o różnej orientacji

Rodzaj cięcia	I_p [nA]	j_p [$\frac{\text{nA}}{\text{cm}^2}$]	p_i [$\frac{\mu\text{C}}{\text{K} \cdot \text{cm}^2}$]
X	$3,42 \cdot 10^{-2}$	$5,34 \cdot 10^{-2}$	-
Y	$3,42 \cdot 10^{-2}$	$5,34 \cdot 10^{-2}$	-
36°Y	1,92	3,0	$8,8 \cdot 10^{-3}$
128°Y	2,67	4,2	$12,3 \cdot 10^{-3}$
163°Y	1,06	1,7	$4,9 \cdot 10^{-3}$

W przypadku próbek X i Y natężenie prądu piroelektrycznego jest tak małe, że uniemożliwia wyznaczenie wartości p_i . Nie stwierdzono również w tych próbkach zmiany kierunku przepływu prądu przy odwróceniu kierunku zmian temperatury. W próbkach o cięciu X i Y wektor polaryzacji spontanicznej P_s leży w płaszczyźnie płytki. W związku z tym podczas zmian temperatury na powierzchniach (z napyłonymi elektrodami) nie pojawiają się ładunki związane z piroefektem.

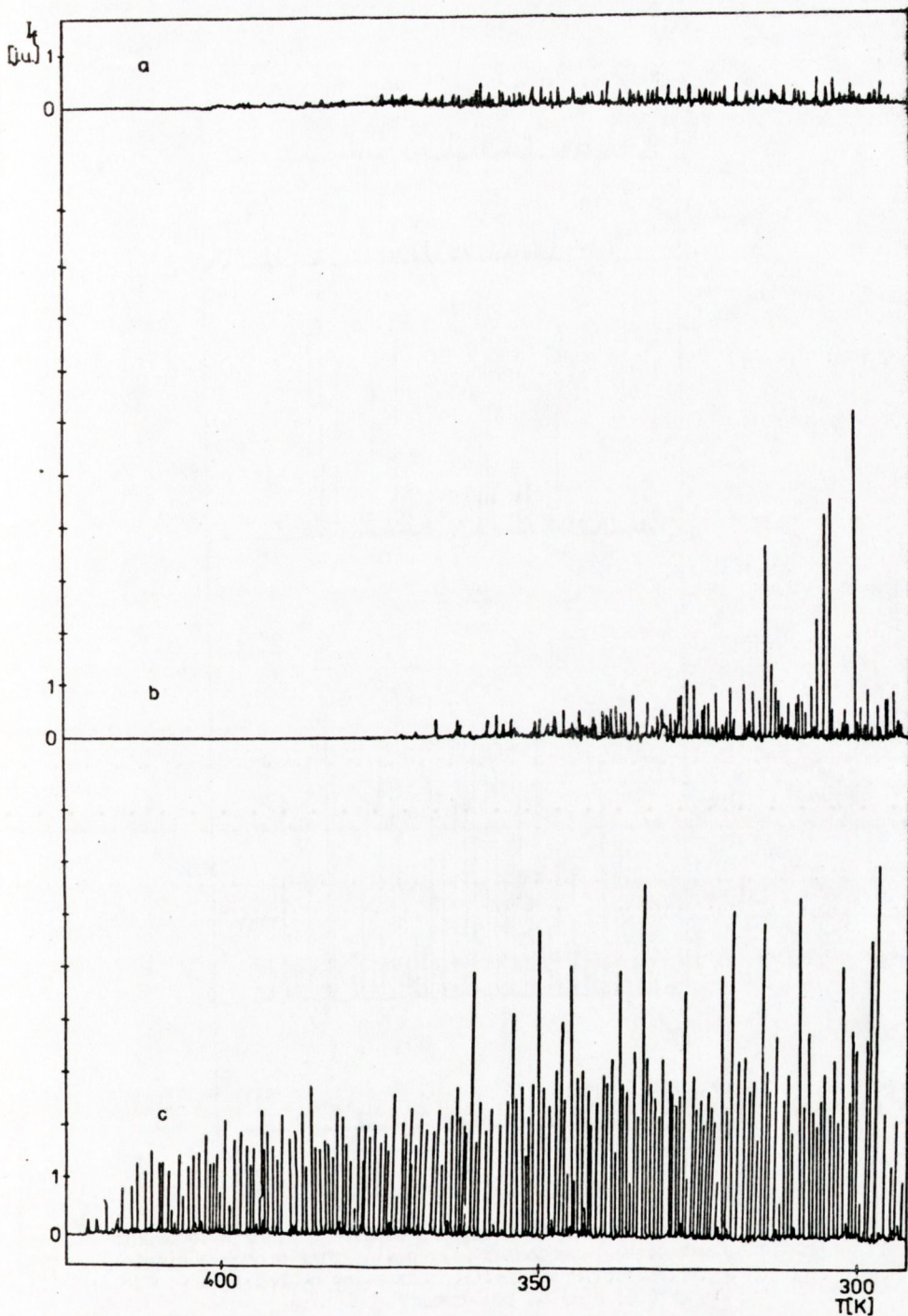
Dla próbek o cięciu 128°Y, 163°Y i 36°Y odwrócenie kierunku zmian temperatury powodowało zmianę kierunku przepływu prądu. Podobny wpływ na kierunek przepływu prądu piroelektrycznego ma odwrócenie próbki.

Największe wartości współczynnika p_i wykazują próbki 128°Y.

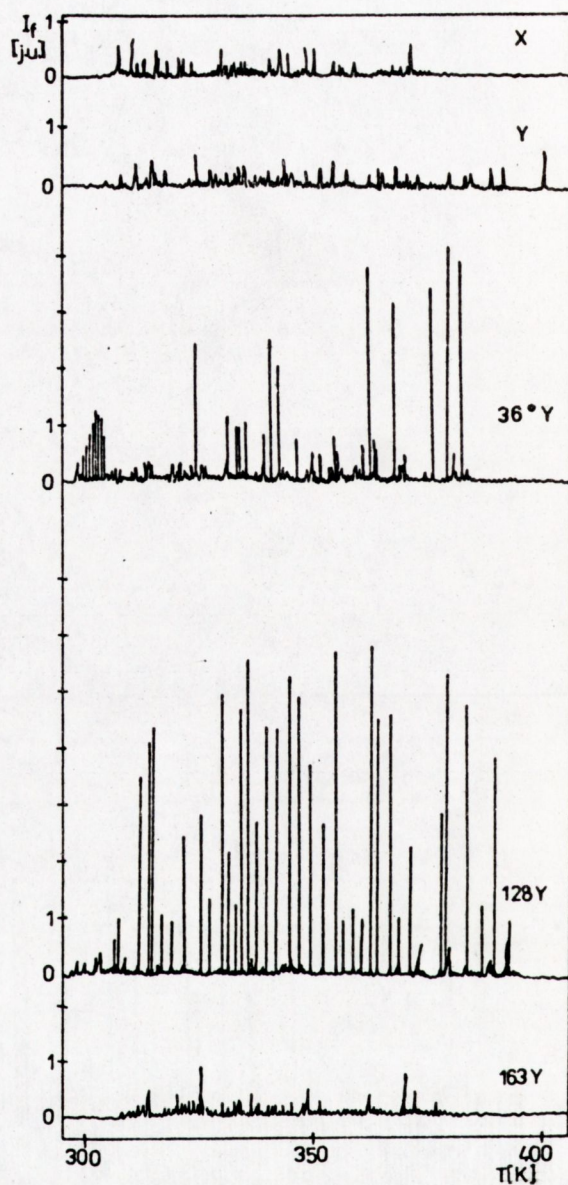
2.3. Wyładowania elektryczne przy powierzchni płytek LiNbO_3

Podczas ogrzewania próbek LiNbO_3 zmiana polaryzacji spontanicznej powoduje powstanie nieskompensowanych ładunków elektrycznych, które z kolei są źródłem pól elektrycznych wystarczających do zainicjowania wyładowań elektrycznych w gazie przy powierzchni kryształu. Do badania tego zjawiska stosowano układ pomiarowy przedstawiony na rys. 4. Pomiary wykonywano na próbkach o cięciu X, Y, 36°Y, 128°Y i 163°Y, stosując trzy różne szybkości grzania $\beta_1 = 0,03$ K/s, $\beta_2 = 0,34$ K/s i $\beta_3 = 0,6$ K/s. Badania przeprowadzono w atmosferze powietrza, helu, argonu i azotu. Obserwacje prowadzono dla temperatur rosnących i malejących, w granicach od 290 K do 490 K. W temperaturach wyższych od 470 K nie obserwuje się już wyładowań.

Stwierdzono, że w danej atmosferze otaczającej próbkę LiNbO_3 liczba wyładowań w jednostce czasu i natężenie emisji światła zależy od szybkości ogrzewania. Przy większych szybkościach wzrostu temperatury, $\beta = 0,34$ i 0,6 K/s częstość wyładowań jest tak duża, że ze względu na bezwładność układu rejestrującego obserwuje się szerokie płaskie maksimum utrudniające porównywanie krzywych. Takich maksimów nie obserwuje się przy $\beta = 0,03$ K/s co ułatwia interpretację otrzymanych wyników dla próbek o różnej orientacji badanych w różnych atmosferach.



Rys. 6. Wpływ atmosfery otaczającej próbkę o cieciu 163°Y na natężenie światła emitowanego przez wyładowania elektryczne przy jej powierzchni podczas obniżania temperatury ($\beta = 0,03 \text{ K/s}$), a - powietrze, b - argon, c - hel



Rys. 7. Zależność natężenia światła emitowanego przez wyładowania elektryczne (w argonie) przy powierzchni próbek o cięciu X, Y, 36°Y, 128°Y i 163°Y podczas ich ochładzania ($\beta = 0,03$ K/s) od temperatury

Na rys. 6 przedstawiono wpływ atmosfery gazu otaczającego próbkę na natężenie światła emitowanego podczas wyładowań elektrycznych związanych z piroefektem. Dla przykładu wybrano próbkę o cięciu $163^\circ Y$ chłodzoną z szybkością $0,03$ K/s.

Wpływ orientacji próbki na wyładowania w atmosferze argonu pokazano na rys. 7.

Przedstawione na rysunkach 6 i 7 zależności wskazują, że na wyładowania elektryczne ma wpływ zarówno atmosfera otaczająca próbkę jak i rodzaj cięcia. Najwyraźniejsze różnice pomiędzy próbkami o różnej orientacji obserwowano w argonie, a najmniejsze w powietrzu. Częstość wyładowań przy $\beta = \text{const.}$ jest najmniejsza dla próbek X i Y zaś największa dla próbek $128^\circ Y$ i $36^\circ Y$ co jakościowo jest zgodne z wartościami współczynnika piroelektrycznego p_1 (tab. 3). Największe natężenie emisji światła podczas wyładowań elektrycznych obserwowano w atmosferze helu, a najmniejsze w powietrzu. Bardziej szczegółowe wyniki pomiarów można znaleźć w sprawozdaniu z realizacji tematu: "Badanie efektu piroelektrycznego i własności optycznych płytek niobianu litu o różnej orientacji" [10].

Dodatkowo przeprowadzono badania wpływu cieczy na wyładowania elektryczne przy powierzchni LiNbO_3 . Do badań użyto nafty, oleju silikonowego, gliceryny i elektrolitów. Jeżeli próbki były całkowicie zanurzone w cieczy to nie obserwowano rozblysków związanych z wyładowaniami elektrycznymi. Natomiast w przypadku próbek pokrytych cienką warstwą cieczy (zwilżonych) obserwowano nieregularne rozblyski.

3. DYSKUSJA UZYSKANYCH WYNIKÓW

Podczas ogrzewania próbek LiNbO_3 zmiana wartości wektora P_g powoduje powstanie nieskompensowanych ładunków elektrycznych, które są źródłem pól elektrycznych o wystarczająco dużym natężeniu do wzbudzenia wyładowań elektrycznych w gazie przy powierzchni kryształu. Wyładowania neutralizują znaczną część ładunku zgromadzonego na powierzchni kryształu, co prowadzi do zmniejszenia natężenia pola. Zmiana temperatury powoduje, że proces ten jest periodyczny. Wyładowania elektryczne obserwowano podczas zmian temperatury w przedziale $\langle 290; 470 \rangle$ K. Powyżej 470 K wyładowania nie występują. W tab. 4 zestawiono najwyższe temperatury, przy których obserwowano jeszcze wyładowania (przy szybkości zmian temperatury $\beta = 0,03$ K/s. Przy większych β temperatury te były nieco wyższe.

Tab. 4. Najwyższe temperatury, dla których obserwuje się jeszcze wyładowania elektryczne, dla $\beta = 0,03$ K/s, przy powierzchni próbek LiNbO_3 podczas zmian temperatury

Rodzaj cięcia	Temperatura [K]		
	Atmosfera otaczająca próbkę		
	powietrze	hel	argon
X	425	430	385
Y	425	430	405
$36^\circ Y$	405	405	395
$128^\circ Y$	385	395	395
$163^\circ Y$	405	425	385

Zanik wyładowań w wyższych temperaturach można wyjaśnić skupiając się na analizie wartości natężenia pola elektrycznego przy powierzchni próbki. Rozważmy więc kryształ umieszczony na uziemionej płytce grzejnej w próżni. Na powierzchni próbki pojawi się zewnętrzne pole E_0 :

$$|E_0| = 4\pi|\eta| = 4\pi|P_s| \quad (10)$$

gdzie η - gęstość ładunku powierzchniowego.

W każdym realnym kryształe wewnętrzne pole E_1 powoduje kompensację powierzchniowego ładunku η dzięki istnieniu przewodnictwa σ . W próżni zmiana ładunku z czasem [10] zachodzi zgodnie z zależnością:

$$\eta(t) = \eta_0 \cdot \exp\left[-\frac{\epsilon t}{\sigma}\right] \quad (11)$$

gdzie ϵ - stała dielektryczna.

W gazie występuje dodatkowo kompensacja związana z jonami gazu osiadającymi na powierzchni próbki. Podczas zmian temperatury występują dwa konkurencyjne procesy - uwalnianie ładunków ekranujących, powodujących dzięki zmianie polaryzacji kryształu ΔP_s powstanie nieskompensowanych pól o natężeniu $10^5 - 10^7$ V/cm [6, 7] i przepływ prądu relaksacji, którego wartość zależy od oporu właściwego kryształu. W LiNbO_3 opór właściwy ρ jest dla $T = 293$ K większy od $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, a dla $T = 673$ K jest rzędu $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Temperatura gaśnięcia jest temperaturą, przy której prąd relaksacji jest na tyle duży, że natężenie wypadkowego pola elektrycznego jest zbyt małe, aby wywołać wyładowania elektryczne.

Atmosfera otaczająca próbkę ma wpływ na intensywność wyładowań elektrycznych i temperaturę, przy której zanikają wyładowania. Spowodowane to jest różnicą w napięciu przebiccia, energii jonizacji i ruchliwości jonów w poszczególnych gazach.

Gazy szlachetne pomimo wysokiej energii jonizacji mają stosunkowo niską wytrzymałość na przebiccie. Spowodowane to jest niewielką różnicą pomiędzy energią wzbudzenia i energią jonizacji. W związku z tym nie występują w nich nieelastyczne zderzenia między atomami a elektronami i tym samym elektrony nie tracą energii, jeżeli jest ona mniejsza od energii jonizacji. Gazy mające niskie energie wzbudzenia mają znacznie wyższą wytrzymałość dielektryczną na przebiccie niż gazy charakteryzujące się wysokimi potencjałami wzbudzenia. Dla użytych gazów napięcie przebiccia jest najniższe dla helu, a najwyższe dla powietrza. Ponieważ wyładowaniom elektrycznym towarzyszy emisja światła charakterystyczna dla danego gazu, zatem na rejestrowaną za pomocą fotopowielacza intensywność wyładowań nakłada się jeszcze czułość spektralna detektora.

Zanurzenie płytek LiNbO_3 w cieczach może spowodować szybszą neutralizację ładunków powierzchniowych (ciecze o małym oporze właściwym) lub wzrost wartości napięcia przebiccia (ciecze o dużym oporze właściwym). W obu przypadkach powoduje to, że praktycznie nie obserwuje się wyładowań elektrycznych przy powierzchni próbek zanurzonych w cieczy. Pokrycie powierzchni próbki warstwą cieczy przewodzącej zmniejsza natężenie powierzchniowego pola elektrycznego co powoduje nie tylko zanik wyładowań lecz również może spowodować zmniejszenie naprężeń wewnątrz próbki wywołanych np. odwrotnym efektem piezoelektrycznym.

Badania piezoeffectu [10] wykazały, że płytki LiNbO_3 wykazują występowanie bardzo dużej liczby piezorezonansów (maksimów dla zależności admitancji płytki od częstotliwości) dla płytek o różnych cięciach Y. Jednak dla płytek o cięciu 36°Y , 128°Y i 163°Y wysokości tych maksimów są znacznie większe niż dla płytek o cięciu Y, co świadczy o szczególnie dużej wartości współczynnika sprzężenia elektromechanicznego dla tak wyciętych płytek. Zestawienie tego faktu ze stwierdzoną największą wartością współczynnika piroelektrycznego p_1 dla płytek o cięciu 128°Y (patrz tab. 3) pozwala zaptulować, że płytki o tym cięciu są szczególnie wrażliwe na wszelkie zmiany pól temperaturowych, naprężeń mechanicznych oraz pól elektrycznych.

Wydaje się więc, że przyczyną większej częstotliwości pękania płytek o orientacji 128°Y podczas ich wycinania jest wrażliwość tych próbek na zmiany warunków termicznych, mechanicznych i elektrycznych, co może prowadzić do powstania wewnątrz nich naprężeń większych od naprężeń, przy których następuje pęknięcie.

Dla sprawdzenia powyższego postulatu należałoby przeprowadzić próby obróbki kryształów LiNbO_3 :

- dodając do materiału ściernego niewielkie ilości cieczy przewodzącej,
- stosując inne częstości pracy urządzeń tnąco-szlifująco-polerujących.

Wstępne wyniki badań efektu piezoelektrycznego sugerują, że istnieje możliwość określania metodą piezoelektryczną jakości cięcia płytek oraz naniesienia elektrod. Wymagałoby to jednak przeprowadzenia badań na znacznie większej ilości próbek.

LITERATURA

- [1] Pracka I.: Sprawozdanie z tematu: "Technologia otrzymywania monokryształów i p tek Y (LiNbO_3) 76, marzec 1988
- [2] Sato H., et al.: "Optimum cut for related Y cut LiNbO_3 crystals used as the substrate of elastic surface wave filters", J. Ac. Soc. Jap., 1974, 30, 10
- [3] Shibayama K., et al.: "Optimum cut related Y-cut LiNbO_3 crystals used as the substrate of acoustic-surface-wave filters", Proc. of the IEEE, 1976, 64, 5
- [4] Salucha W.: "Wstęp do piezoelektroniki" WKŁ, Warszawa 1980
- [5] Krajewski T.: "Zagadnienia fizyki dielektryków", WKŁ, 1970
- [6] Belinicher V.I., et al.: "Study of optical effect of destruction in lithium niobate crystals", Phys. Twerdowo Tela, 1976, 18, 2256
- [7] Rosenblum B.: "Thermally stimulated field emission from pyroelectric LiNbO_3 ", Appl. Phys. Lett., 1974, 25, 17
- [8] Janucz Cz., et al.: "Thermostimulated exoelectron emission from LiNbO_3 crystals", Zeszyty Nauk. WSP w Opolu, Fizyka 1986, 22, 76
- [9] Poprawski R., et al.: "Pyroelectric luminescence from TGS crystals", Acta Phys. Pol., 1986, A67, 567
- [10] Jeleński W., i in.: Badanie efektu piroelektrycznego i własności optycznych płytek niobianu litu o różnej orientacji, listopad 1988