

УДК 538.911;536.2;536.631

ОСНОВНЫЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛАНГАСИТА ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), ЛАНГАТАТА ($\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) И КАТАНГАСИТА ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 25 ДО 1000°C

© 2012 г. О. М. Кугаенко¹, С. С. Уварова¹, С. А. Крылов¹, Б. Р. Сенатулин¹, В. С. Петраков²,
О. А. Бузанов³, В. Н. Егоров³, С. А. Сахаров³

E-mail: crystalxxi@misis.ru

При исследовании теплофизических параметров: коэффициентов температуропроводности χ , теплопроводности λ , термического расширения и удельной теплоемкости c_p — в основных кристаллографических направлениях X , Y и Z монокристаллов семейства лангасита в интервале температур от 300 до 1300 К обнаружена температурная зависимость определяемых параметров и их анизотропия, уменьшающаяся с ростом температуры.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы получение, исследование и применение кристаллов семейства лангасита — динамично развивающееся направление в акустоэлектронике и пьезотехнике [1, 2]. Кристаллы семейства лангасита — перспективные пьезоэлектрические материалы для устройств акустоэлектроники нового поколения, они могут с успехом заменить традиционно используемые пьезокерамику и α -кварц. Высокий коэффициент электро-механической связи (КЭМС) и малый температурный коэффициент частоты упругих колебаний, отсутствие фазовых переходов до предплавильных температур ($T_{пл} = 1470^\circ\text{C}$) позволяют использовать лангаситы в условиях термических и механических нагрузок, в настоящее время до 600°C , с перспективой дальнейшего расширения температурного интервала до 1000 – 1200°C . Большое преимущество лангаситов по сравнению с кристаллами кварца заключается в возможности уменьшения геометрических размеров элементов, что отвечает требованиям минимизации элементов современной электроники. Проблема теплоотвода для микроэлектронных изделий из монокристаллов семейства лангасита является одной из ключевых, обеспечивающих их надежность. Наряду с обширными исследованиями оптических и акустических свойств лангаситов недостаточно внимания уделяется изучению их теплофизических параметров — важных технологических и эксплуатационных характеристик материала.

Необходимость расширения условий использования монокристаллов семейства лангасита и разработки надежных, с устойчивыми характеристиками устройств на объемных и поверхностных акустических волнах (ПАВ), в частности фильтров на ПАВ и высокотемпературных датчиков физических величин для авиации, космической техники и атомной энергетики, и для прогнозирования их работы в условиях высоких температур, определила актуальность данной работы, цель которой — исследование основных теплофизических характеристик монокристаллов семейства лангасита в интервале температур от 300 до 1300 К.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Семейство лангасита — группа кристаллов, изоструктурных кальций-галлиевому германату ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_{14}$), в настоящее время насчитывает около ста соединений. Наиболее известные соединения группы — лангасит, лантан-галлиевый силикат, (ЛГС, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) [3], лангатат, лантан-галлиевый танталат (ЛГТ, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) и лантан-галлиевый ниобат (ЛГН, $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$), катангасит ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$). Кристаллы имеют высокую акустическую добротность, нулевой температурный коэффициент частоты (ТКЧ) первого порядка, высокий коэффициент электро-механической связи и повторяемость параметров. Применяются кристаллы для создания пьезоэлектрических фильтров с широкими полосами пропускания и высокотемпературных датчиков давления на прямом пьезоэффекте.

Соединения семейства лангасита кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}21$ (тригонального класса симметрии с 23 атомами в элементар-

¹ Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва.

² Экономико-энергетический институт, Москва.

³ ОАО “Фомос-Материалс”, Москва.

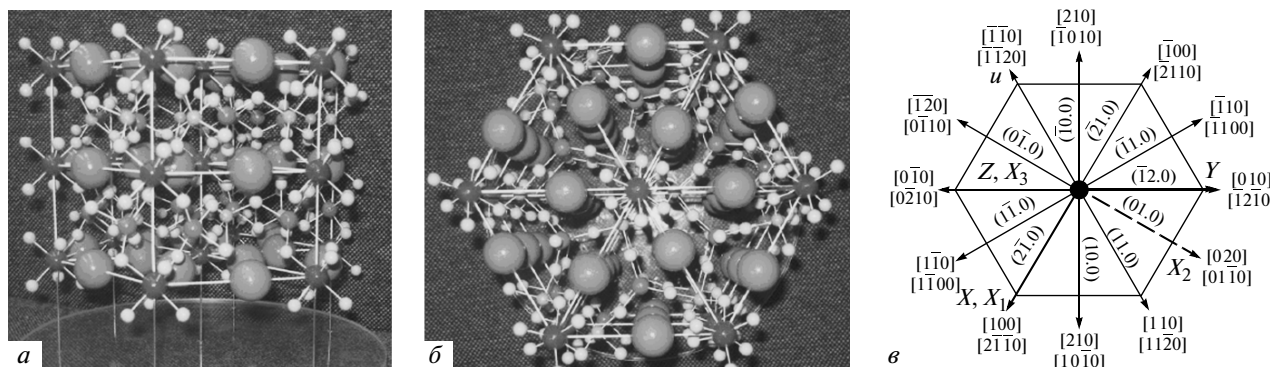


Рис. 1. – Шариковая модель структуры кристаллов семейства лангасита: а – вид параллельно оси Z, б – вид перпендикулярно оси Z, в – системы кристаллографических координат для кристаллов тригональной сингонии.

ной ячейке, точечная группа 32), (рис. 1) [4], кристаллы формируются слоями, расположенными перпендикулярно кристаллографическому направлению [0001]. Параметр элементарной ячейки в направлении [0001] в 1.6 раза меньше параметра в перпендикулярном направлении $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (табл. 1).

Для кристаллов семейства лангасита характерна разупорядоченность структуры из-за того, что два из катионов в каждом составе занимают одно и то же положение в элементарных ячейках кристаллической структуры, в ЛГС это Ga^{3+} и Si^{4+} , в ЛГТ – Ga^{3+} и Ta^{5+} [7]. Легирование алюминием или титаном наряду с некоторым упорядочением структуры приводит к увеличению пьезоэффекта, улучшению электромеханических параметров, уменьшению упругих потерь и к более высокой добротности кристаллов ЛГС [7].

Кристаллы ЛГС и ЛГТ – это конгруэнтно плавящиеся соединения в тройных оксидных системах $La_2O_3-Ga_2O_3-SiO_2$, $La_2O_3-Ga_2O_3-Ta_2O_5$. Отсутствие структурных фазовых переходов и конгруэнтный характер плавления соединений позволяют использовать технологии выращивания монокристаллов группы ЛГС из расплава, традиционным является метод Чохральского [8]. Скорость выращивания кристалла вдоль направления [0001] более чем в 2 раза превышает скорость выращивания вдоль направления $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$, что соответствует структуре кристаллов. Особый контроль при вытягивании из расплава

монокристалла ведется за скоростью его вращения, неравномерность которой приводит к возникновению ростовых дефектов [8]. Для устранения внутренних напряжений выращенные кристаллы подвергаются отжигу в температурном диапазоне 700–1100°C, что значительно уменьшает вероятность возникновения трещин в слитках при их механической обработке. Используемые в настоящее время способы выращивания позволяют получать высокосовершенные монокристаллы семейства лангасита диаметром до 150 мм и массой до 20 кг [9].

Теплофизические параметры: коэффициенты температуропроводности, теплопроводности, термического расширения монокристаллов ЛГС, ЛГТ и катангасита – исследовали в основных кристаллографических направлениях [0001], $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$ в интервале температур от 300 до 1300 К. Образцы для исследования вырезали из монокристаллических буль в виде пластин или столбиков, с кристаллографической ориентацией X, Y, Z, поверхности образцов шлифовали и полировали до оптического качества для удаления приповерхностных слоев, нарушенных при резке и грубой шлифовке. Удельную теплоемкость измеряли на неориентированных пластинах.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения коэффициента температуропроводности χ проводили методом лазерной вспышки на

Таблица 1. Кристаллографические характеристики лангасита, лангатата, катангасита и кварца [5, 6]

Соединение	Лангасит	Лангатат	Катангасит	Кварц
Параметры решетки, Å	$a_0 = 8.162$	$a_0 = 8.228$	$a_0 = 8.09831$	$a_0 = 4.9133$
	$c_0 = 5.087$	$c_0 = 5.124$	$c_0 = 4.97694$	$c_0 = 5.4053$
	$c_0/a_0 = 0.6233$	$c_0/a_0 = 0.6228$	$c_0/a_0 = 0.6146$	$c_0/a_0 = 0.9090$
Объем элементарной ячейки, Å ³	293.48	300.42	282.67	113

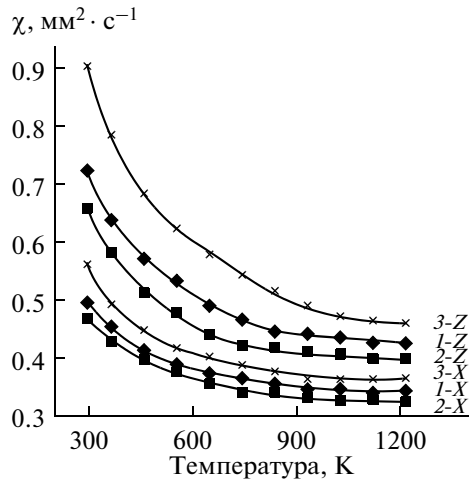


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности χ монокристаллов лангасита (1), лангатата (2), катангасита (3) в направлении осей Z, X и Y.

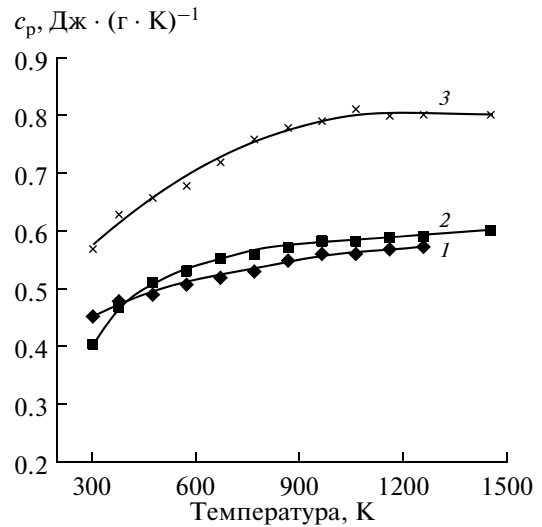


Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости c_p монокристаллов лангасита (1), лангатата (2), катангасита (3).

приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash в атмосфере аргона со скоростью продувки $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Были использованы образцы в виде пластин с кристаллографической ориентацией срезов X, Y, Z, диаметром 12.6 мм и высотой 2 мм. Так как исследуемые монокристаллы прозрачны на длине волны 1.06 мкм, для поглощения образцами лазерного излучения на них предварительно напыляли тонкий слой графита. Температурная программа представляла собой динамические участки нагрева со скоростью $5\text{--}10 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ и изотермические участки (от 300 до 1300 К с интервалом 100 К), на которых проводились четыре–пять вспышек-измерений. Для расчета температуропроводности использовалась модель “излучение + коррекция импульса”, предназначенная для анализа результатов измерений полупрозрачных образцов. Графики сигнала детектора и коэффициенты корреляции показывали хорошее соответствие используемой расчетной модели и экспериментального сигнала. Погрешность измерения температуропроводности составляет 5%.

Температурные зависимости температуропроводности в основных кристаллографических направлениях $[0001]$, $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$ монокристаллов построены по усредненным данным (рис. 2).

Измерения удельной теплоемкости c_p проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 404 C Pegasus в платиновых тиглях при поддержании инертной динамической атмосферы (аргон, скорость продувки $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$). Массы образцов определяли с погрешностью 0.01 мг на весах Sartorius ME 235. Температурные зависимости удельной теплоемкости исследованных монокристаллов измерены в

температурном интервале от комнатной до 1300 К (рис. 3) при скорости нагрева образцов $10 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Погрешность измерения удельной теплоемкости составляет 2.5%.

Коэффициенты теплопроводности λ кристаллов ЛГС, ЛГТ и катангасита рассчитаны для трех кристаллографических ориентаций X, Y, Z на основании полученных экспериментальных температурных зависимостей температуропроводности и теплоемкости в интервале температур от 300 до 1300 К при одинаковых температурах измерения по формуле:

$$\lambda(T) = \chi(T)c_p(T)\rho(T), \quad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт·(м·К) $^{-1}$; χ – коэффициент температуропроводности (м 2 ·с $^{-1}$); c_p – удельная теплоемкость, Дж·(кг·К) $^{-1}$; T – температура измерения; ρ – плотность (рис. 4).

Коэффициент теплового расширения (КТР) монокристаллов измеряли на dilatометре LINSEIS 76/1000. Образцы в виде цилиндрических стержней (длина 3 см, диаметр 0.5 см, с ориентацией оси цилиндра по оси X и Z) помещали в типовую кварцевую камеру с кварцевым толкателем и нагревали от комнатной температуры до 1000 К со скоростью $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ на воздухе. При расчете КТР осуществлялась коррекция полученных значений изменения длины образца на тепловое расширение системы (толкатель и держатель). Погрешность измерения 3.5%.

На рис. 5 представлены полученные в работе температурные зависимости значений среднего КТР монокристаллов лангатата и катангасита.

Измеренные в данной работе теплофизические параметры: коэффициенты температуропроводности

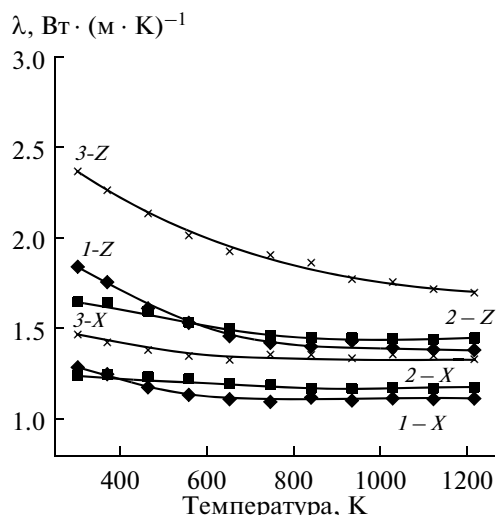


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности λ монокристаллов лангасита (1), лангата (2), катангасита (3) в направлении осей Z, X и Y.

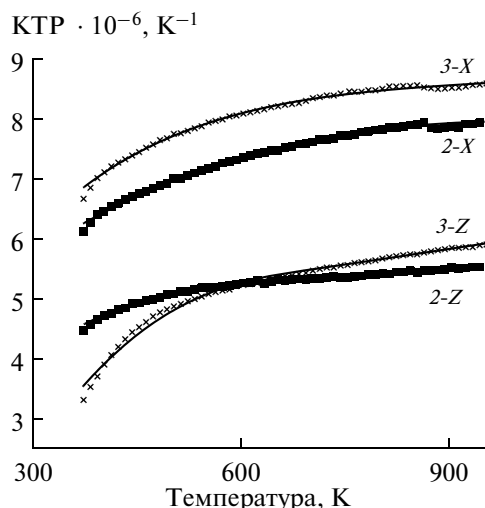


Рис. 5. Температурная зависимость КТР монокристаллов катангасита – 3 —■— и лангата – 2 —◆— в направлении осей X, Y, Z.

проводности χ , теплопроводности λ , термического расширения и удельной теплоемкости c_p — соответствуют известным в литературе значениям при комнатной температуре [10, 11], нами не выявлено литературных данных по значению параметров при высоких температурах.

Величины измеряемых параметров и их температурные зависимости определяются кристаллографической ориентации образцов. Анизотропия сил связи в кристаллах приводит к анизотропии теплофизических характеристик. Анизотропия физических свойств кристаллов тесно связана с их симметрией и проявляется тем сильнее, чем ниже симметрия кристаллов. Для оценки степени анизотропии измеренных теплофизических параметров монокристаллов проведен расчет коэффициента анизотропии теплопроводности $\beta = \frac{\lambda_z}{\lambda_x}$ в интервале температур измерения (рис. 6, табл. 2), который равен отношению величин соответствующих параметров при одинаковых температурах в направлении основной оптической оси кристалла — оси Z к величине в перпендикулярном направлении — по оси X или Y.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных температурных и кристаллографических зависимостей теплофизических параметров кристаллов семейства лангасита позволил определить следующее.

1. Для кристаллов группы лангаситов характерна анизотропия теплопроводности (рис. 2, 4). В направлении оси Z значение λ выше, чем в перпендикулярном направлении, т.е. более плотно упакованным слоям (в направлении оси Z) соот-

ветствуют более высокие значения коэффициента теплопроводности. В кристаллографических направлениях $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$ различие измеряемых параметров не превышает погрешности измерений, что позволяет считать их равными, поэтому на графиках приведена только одна кривая X для направлений $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

2. Известно, что неметаллическим кристаллам свойственны определяемые тепловыми колебаниями решетки решеточная (фононная) теплоемкость и теплопроводность в отличие от металлов, где в переносе тепла участвуют в основном свободные электроны, а не фононы, а решеточная составляющая равна 1–2% от электронной теплопроводности. В диэлектриках, практически не имеющих свободных электронов, перенос тепла осуществляется только фононами, средняя длина пробега которых зависит от процессов фонон-фононного рассеяния и слабо зависит от примесей и

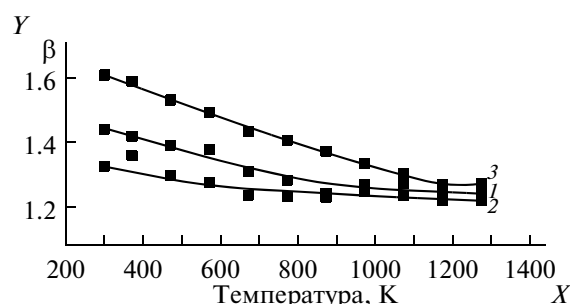


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов анизотропии теплопроводности $\beta = \lambda_z/\lambda_x$ монокристаллов лангасита (1), лангата (2), катангасита (3) в направлении осей Z, X и Y.

Таблица 2. Теплофизические параметры кристаллов семейства лангасита при температурах 300 К и 1300 К

Свойство	Кристалл						
	La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄		La ₃ Ta _{0.5} Ga _{5.5} O ₁₄		Ca ₃ TaGa ₃ Si ₂ O ₁₄		
Температура измерения, К	300	1300	300	1300	300	1300	
Удельная теплоемкость, Дж · (г · К) ⁻¹	0.45	0.57	0.40	0.6	0.57	0.8	
Коэффициент теплопроводности, Вт · (м · К) ⁻¹	по оси X	1.3	1.1	1.2	1.2	1.5	1.4
	по оси Z	1.9	1.4	1.7	1.5	2.4	1.7
Коэффициент анизотропии теплопроводности, $\beta = \frac{\lambda_z}{\lambda_x}$, отн. ед	1.4	1.24	1.3	1.2	1.6	1.2	
КТР, 10 ⁻⁶ · К ⁻¹	по оси Z	5.63 [11]	Нет	4.45	5.6	3.3	5.8
	по оси X	4.08 [11]	Нет	6.13	8	6.67	8.5
Коэффициент анизотропии КТР, $\gamma = \frac{КТР_z}{КТР_x}$, отн. ед	1.38	Нет	1.38	0.7	0.49	0.68	

дефектов. В кристаллах увеличение температуры от комнатной до температуры Дебая приводит к появлению новых мод колебаний решетки. При превышении температуры Дебая новые виды колебаний не возникают, а с дальнейшим ростом температуры только увеличивается амплитуда колебаний и возрастает влияние рассеяния фононов, при этом теплоемкость не зависит от температуры.

3. При нагреве монокристаллов лангасита и лангатата от 300 до 700 К наблюдается монотонное нелинейное увеличение удельной теплоемкости (рис. 3). При превышении температуры 700 К значения теплоемкости перестают зависеть от температуры, что связано с переходом в область температур выше температуры Дебая, для этих кристаллов равной 740 К [10].

В кристаллах катангасита нелинейное увеличение теплоемкости наблюдается до более высоких температур нагрева с выходом на независимость теплоемкости от температуры при нагреве выше 1000–1100 К, что, очевидно, указывает на более высокую температуру Дебая в этих кристаллах и связано с более совершенной упорядоченной структурой кристаллов катангасита по сравнению с лангаситом и лангататом.

4. Исследуемые монокристаллы семейства лангасита обладают необычно низкой теплопроводностью: от 1.1–1.5 по оси X до 1.7–2.4 Вт · (м · К)⁻¹ по оси Z, на порядок ниже теплопроводности кристаллического кварца, что характерно для разупорядоченных структур (табл. 2).

5. Как видно из графиков на рис. 2–4, наибольшие значения как удельной теплоемкости c_p , так и коэффициентов температуропроводности χ и теплопроводности λ , измеренных в кристалло-

графических направлениях как в направлении [0001], так и вдоль $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$, имеют кристаллы катангасита. При комнатной температуре λ и χ кристаллов катангасита в 1.5 раза выше, чем у лангасита и лангатата в тех же направлениях, что связано с зависимостью теплопроводности от степени совершенства кристаллов, у более дефектных кристаллов теплопроводность ниже, а кристаллы катангасита имеют более упорядоченную структуру по сравнению с лангаситом и лангататом.

6. Во всех исследуемых монокристаллах при нагреве от 300 до 1300 К наблюдается уменьшение коэффициентов температуропроводности (рис. 2), и теплопроводности (рис. 4) в среднем до 50% в направлении [0001] и до 15% в направлении $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$. Это нелинейное уменьшение χ и λ связано с возрастающим рассеянием фононов, обусловленным увеличением амплитуды колебания ионов кристаллической решетки.

Характерен для всех кристаллов высокотемпературный участок при нагреве выше 700 К, где коэффициент теплопроводности не зависит от температуры.

7. Анализ температурной зависимости коэффициента анизотропии теплопроводности показал, что эффект анизотропии сильнее выражен в упорядоченных кристаллах катангасита (рис. 6). Наиболее высокие значения коэффициентов анизотропии наблюдаются при комнатной температуре, в процессе нагрева до 1000 К коэффициент анизотропии монотонно уменьшается, что связано с уменьшением анизотропии кристаллов с ростом температуры, а при дальнейшем нагреве от 1000 до 1300 К коэффициент анизотро-

пии становится температурно независимым для всех кристаллов.

Для всех исследованных кристаллов (в пределах погрешности измерения) коэффициент анизотропии при нагреве выше 1000 К равен 1.3, при этом степень уменьшения анизотропии при нагреве различна: в кристаллах катангасита с ростом температуры от комнатной до 1000 К наблюдается уменьшение коэффициента анизотропии более чем на 30%. В менее упорядоченных кристаллах такая сильная температурная зависимость анизотропии не наблюдается, в кристаллах лангасита коэффициент анизотропии уменьшается на 10%, в кристаллах лангатата — на 6%. (рис. 6).

8. Известно, что при дилатометрических исследованиях при нагреве линейные размеры увеличиваются в результате теплового расширения. Повышение температуры кристалла приводит к увеличению энергии колебательного движения атомов в узлах кристаллической решетки и соответственно к возрастанию амплитуды этих колебаний. Причина теплового расширения кристаллов заключается прежде всего в ангармоничности колебаний атомов в узлах решетки.

В кристаллах семейства лангасита наблюдается монотонное увеличение КТР при нагреве (рис. 5), что указывает на отсутствие фазовых превращений в исследованном интервале температур, КТР кристаллов катангасита превышает КТР лангатата примерно в 2 раза при комнатной температуре, различие по величине КТР разных кристаллов с нагревом уменьшается. В процессе нагрева от 300 до 1000 К КТР увеличивается в кристаллах лангатата на 15%, а в кристаллах катангасита — на 30%. Температурные коэффициенты линейного расширения вдоль направления $[0001]$ и вдоль $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$ различны. Наблюдается анизотропия величины КТР: в направлении $[0001]$ значения КТР меньше на 30%, чем в направлении $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования теплофизических свойств монокристаллов семейства лангасита показали, что при нагреве от 300 до 1300 К температуропроводность всех исследуемых кристаллов монотонно уменьшается на 20–30% в направлении оси Z и на 10–15% перпендикулярно ей; теплопроводность уменьшается на 50%, а удельная теплоемкость монотонно возрастает. С ростом температуры происходит уменьшение соответствующих коэффициен-

тов анизотропии теплопроводности, плотноупакованным направлениям в кристалле соответствуют более высокие значения χ и λ . Обнаружено, что исследуемые кристаллы обладают необычно низкой теплопроводностью 1.2–2.4 Вт · (м · К)⁻¹, значения которой на порядок ниже теплопроводности кристаллического кварца.

При конструировании устройств на основе монокристаллов семейства лангасита необходимо учитывать как температурную зависимость теплофизических характеристик, так и уменьшение степени анизотропии свойств с ростом температуры. Полученные температурные зависимости теплофизических параметров позволяют расширить до 1300 К температурный интервал использования пьезоэлементов на основе кристаллов семейства лангасита в качестве высокоэффективных датчиков давления, детонации, вибрации для космической и авиационной техники, в атомных реакторах, двигателях внутреннего сгорания.

Работа выполнена в Национальном исследовательском технологическом университете “МИСиС”, Россия, Москва.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.Г., Гуляев Ю.В., Котелянский И.М. и др. // УФН. 2005. Т. 175. С. 900.
2. Андреев И.А., Шапкин В.В. // Физика тв. тела. 1979. Т. 21. С. 1576.
3. Милль Б.В., Буташиин А.В., Эллерн А.М. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1983. Т. 19. С. 1715.
4. Козлова А.П. // 62 Дни науки студентов МИСиС: Тез. докл. Москва. 2007. М.: Изд-во МИСиС, С. 114.
5. Zengmei W., Duorong Yu. et al. // J. Crystal Growth. 2003. V. 253. P. 398.
6. Bohm J. et al. // J. Crystal Growth. 1999. V. 204. P. 128.
7. Милль Б.В., Буташиин А.В., Ходжабаган Г.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1385.
8. Кознов Г.Г. Пат. 2126063РФ, С1, МКИ6 С 30 В 29/34, 15/00. Способ получения шихты для выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката № 96118840/25; заявл. 23.09.96; опубл. 10.02.98, Бюл. № 4. С. 3.
9. Бузанов О.А. Пат. 2108417 РФ, С1, МКИ6 С 30 В 29/34, 15/00. Способ выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката № 96113676/25; заявл. 27.06.96; опубл. 10.04.98 // БИ. 1998. № 10. С. 3.
10. Андреев И.А. // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 6. С. 80.
11. Haikuan Kong, Jiyang Wang et al. // Cryst. Res. Technol. 2004. № 8. P. 686.