

Jerzy BODZENTA, Bogusław BURAK, Władysław HOFMAN,  
Maciej GAŁA, Jacek KUCYTOWSKI, Tadeusz ŁUKASIEWICZ,  
Monika PYKA, Krystyna WOKULSKA

## WPLYW DOMIESZKOWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI AKUSTYCZNE I CIEPLNE MONOKRYSTAŁU NIOBIANU LITU

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości cieplnych i akustycznych monokrystałów niobianu litu. Badania przeprowadzono zarówno dla czystego monokrystału, jak i kryształów domieszkowanych metalami i pierwiastkami ziem rzadkich. Dyfuzyjność cieplna została wyznaczona w oparciu o zmodyfikowaną metodę Angströma. Prędkości fal akustycznych określono za pomocą metody echa. Dodatkowo wyznaczono parametry sieciowe komórek elementarnych monokrystałów niobianu litu.

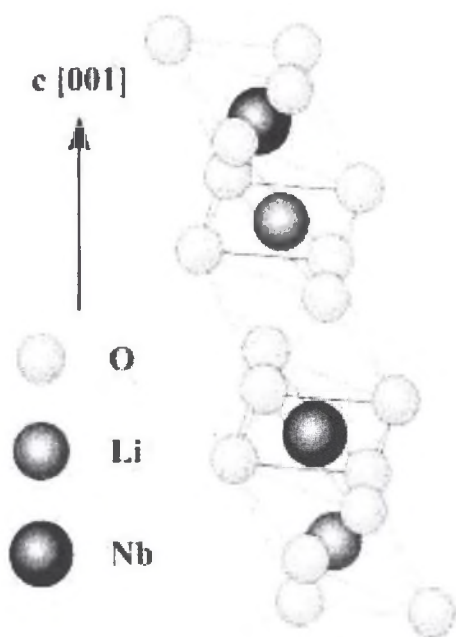
## INFLUENCE OF DOPING ON ACOUSTIC AND THERMAL PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE MONOCRYSTALS

**Summary.** Results of investigations of thermal and acoustic properties of lithium niobate monocrystals are presented in the paper. Investigations were carried out either for pure monocrystal or for crystals doped with metals and rare earth elements. The thermal diffusivity was determined by modified Angström's method. Acoustic wave velocity was measured by pulse echo method. In addition, lattice parameters of lithium niobate unit cell were determined.

## 1. Wstęp

Po raz pierwszy monokryształ niobianu litu  $\text{LiNbO}_3$  został wytworzony przez Matthiasa i Remeika w 1949 roku [17]. Kryształ  $\text{LiNbO}_3$  krystalizuje w układzie romboedrycznym (trygonalnym), grupie przestrzennej  $R3c$ , klasie  $C_{3v}$  (podział Schoenfliesa). Posiada potrójną oś symetrii pokrywającą się z kierunkiem krystalograficznym [001] (osią  $c$ ) oraz trzy płaszczyzny symetrii zawierające tę oś symetrii. Taka struktura określana jest mianem struktury o czwartym stopniu symetrii. Strukturę kryształu schematycznie przedstawia rysunek 1. Płaszczyzny tlenowe o najgęstszym ułożeniu heksagonalnym układają się prostopadle do osi  $c$ . W komórce elementarnej można wyróżnić sześć warstw tlenowych. Jony litu oraz niobu znajdują się w koordynacji oktaedrycznej. W kryształe niobianu litu  $1/3$  wnęk tlenowych obsadzana jest przez jony niobu,  $1/3$  przez jony litu, natomiast  $1/3$  z nich pozostaje pusta. Wzdłuż osi  $c$  możliwe jest wyznaczenie następującej sekwencji wnęk tlenowych: oktaedr tlenowy z jonem niobu Nb, pusta wnęka tlenowa, oktaedr tlenowy z jonem litu Li [1]. Właściwości strukturalne i fizykochemiczne monokryształów  $\text{LiNbO}_3$  silnie zależą od stechiometrii – stosunku liczb atomów Li i Nb, a ten może być istotnie zmieniony przez nawet małe ilości jonów domieszkowych [25].

Niobian litu ma bardzo ciekawe właściwości fizyczne. Czysty monokryształ niobianu litu  $\text{LiNbO}_3$  posiada dużą wartość współczynnika elektrooptycznego oraz współczynnika nieliniowości optycznej [21]. Duża wartość współczynnika elektrooptycznego pozwala wykorzystać niobian litu do budowy modulatorów optycznych oraz przełączników dobroci w zakresie podczerwonym. Natomiast duże wartości współczynnika nieliniowości spowodowały, iż znalazł zastosowanie między innymi jako generator wyższych harmonicznych – głównie drugiej harmonicznej w przypadku diod laserowych o małej mocy w zakresie długości fal 1.3 do 1.55  $\mu\text{m}$ . Dzięki dużym wartościom stałych elektroprężystych czysty kryształ niobianu litu jest wykorzystywany jako przetwornik fal akustycznych dla zakresu od pojedynczych MHz do kilkuset GHz.



Rys. 1. Struktura kryształu  $\text{LiNbO}_3$   
Fig. 1. Structure of  $\text{LiNbO}_3$  crystal

Jak wspomniano, domieszkowanie silnie zmienia właściwości monokryształów  $\text{LiNbO}_3$ . Domieszkowanie żelazem zmienia właściwości elektrooptyczne. Monokryształy takie znalazły zastosowanie w holografii, m.in. w pamięciach holograficznych, a także w sprzęgaczach fazy ([9, 16] i literatura w tamże).

Domieszkowanie pierwiastkami ziem rzadkich oraz metali przejściowych może doprowadzić do występowania efektów nieliniowych z luminescencją bądź akcją laserową jednocześnie [8, 12, 14]. Tak domieszkowane monokryształy znalazły zastosowanie w urządzeniach optoelektroniki zintegrowanej [7], modulatorach elektrooptycznych [2]. Jednoczesne domieszkowanie jonami erbu  $\text{Er}^{3+}$  i iterbu  $\text{Yb}^{3+}$  pozwoliło otrzymać akcję laserową [3, 11, 22].

W przypadku wielu urządzeń współczesnej elektroniki ważnym problemem jest odprowadzanie ciepła z układu. Dlatego poznanie właściwości cieplnych i wpływu domieszkowania na te właściwości ma duże zna-

czeniu. Pomiary zostały wykonane w oparciu o zmodyfikowaną metodę Angströma. Mierzono dyfuzyjność cieplną. Niezależnie wyznaczano gęstość próbek. Znajomość dyfuzyjności cieplnej  $\alpha$ , gęstości  $\rho$  oraz ciepła właściwego  $C$  pozwala wyliczyć współczynnik przewodnictwa cieplnego  $\kappa$  zgodnie z zależnością

$$\kappa = \rho C \alpha. \quad (1)$$

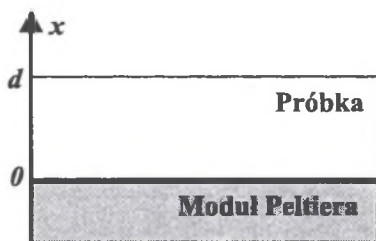
Metoda ta z powodzeniem jest wykorzystywana do wyznaczania właściwości cieplnych różnego rodzaju próbek zarówno tych dobrze, jak i słabo przewodzących ciepło [5, 6, 10, 18, 19].

Prędkość dźwięku w badanych monokryształach wyznaczono metodą echa. Stałe sieciowe zmierzono metodą Bonda. Metody pomiarowe zostały szczegółowo opisane poniżej.

## 2. Zagadnienie teoretyczne

W rozważaniach dotyczących pomiaru właściwości cieplnych przyjęto założenie jednowymiarowości przepływu ciepła przez badaną próbkę. Dodatkowo założono, iż wewnątrz próbki nie istnieją żadne dodatkowe źródła ciepła. Konfigurację zaproponowanego układu pomiarowego przedstawia wstępnie rysunek 2. Pole temperatury w układzie opisuje równanie Fouriera-Kirchhoffa

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (2)$$



Rys. 2. Geometria eksperymentu  
Fig. 2. Geometry of experiment

Jeżeli jedynie dolna powierzchnia próbki ( $x = 0$ ) jest w sposób harmoniczny na przemian grzana i chłodzona, natomiast górna powierzchnia ( $x = d$ ) jest izolowana cieplnie, to warunki brzegowe można zapisać następująco

$$-\kappa \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = A \exp(i 2 \pi f t), \quad (3)$$

$$-\kappa \frac{dT}{dx} \Big|_{x=d} = 0 \quad (4)$$

gdzie  $A$  jest amplitudą gęstości strumienia ciepła, a  $d$  grubością próbki.

Jedynie część rzeczywista sygnału harmonicznego opisanego zależnością (3) ma sens fizyczny. Ponieważ gęstość strumienia ciepła zmienia się harmonicznie, to temperatura próbki będzie również zawierać składową harmoniczną. Rozwiązanie równania (2) można zatem zapisać w postaci

$$\begin{aligned} T(x, t) &= T_0 + \Re[B(x) \exp(i2\pi ft)] = \\ &= T_0 + \Re[B_0(x) \exp(i\varphi(x)) \exp(i2\pi ft)] = \\ &= T_0 + B_0(x) \cos(i2\pi ft + \varphi(x)), \end{aligned} \quad (5)$$

gdzie:  $T_0$  – temperatura średnia,  $B_0(x)$  – amplituda zaburzenia temperatury, a  $\varphi(x)$  – faza składowej harmonicznej mierzona względem fazy strumienia ciepła. Po uwzględnieniu warunków brzegowych (3) i (4) rozwiązanie równania (2) ma postać

$$B(x) = \frac{A}{\kappa} \sqrt{\frac{\alpha}{i\omega}} \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}}(d-x)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}}d\right)}. \quad (6)$$

Równanie (6) jest podstawową zależnością opisującą w sposób ilościowy proces propagacji zaburzenia pola temperatury. W celu wyznaczenia dyfuzyjności cieplnej można skorzystać zarówno ze stosunku amplitud  $\frac{B_0(x)}{B_0(d)}$ , jak i z różnicy faz  $\varphi(d) - \varphi(0)$  dla temperatur zmierzonych na przeciwległych podstawach próbki. Powyższe wielkości mogą być wyznaczone w oparciu o wzór

$$\frac{B(0)}{B(d)} = \cosh\left(\sqrt{i \frac{2\pi f}{\alpha}} d\right) = \frac{B_0(0)}{B_0(d)} \exp(i(\varphi(0) - \varphi(d))). \quad (7)$$

Stosunek amplitudy powierzchni dolnej ( $x = 0$ ) do amplitudy powierzchni górnej ( $x = d$ ) próbki określamy na podstawie zależności

$$\frac{B_0(0)}{B_0(d)} = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \cosh\left(2\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} d\right) + \cos\left(2\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} d\right) \right)}. \quad (8)$$

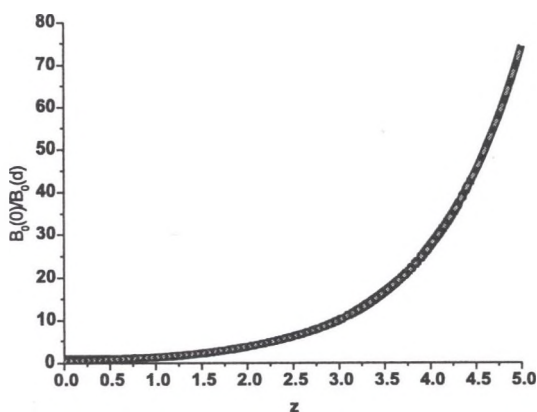
Przesunięcie fazowe zaburzenia temperatury pomiędzy dwoma powierzchniami próbki natomiast określamy ze wzoru

$$\operatorname{tg}(\varphi(0) - \varphi(d)) = \operatorname{tg}\left(\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} d\right) \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} d\right). \quad (9)$$

Zależności wielkości (8) i (9) w funkcji parametru przedstawione zostały na rysunkach 3 i 4. Dla  $z > \pi/2$  równania (8) i (9) mogą być aproksymowane zależnościami przybliżonymi

$$\frac{B_0(0)}{B_0(d)} \Big|_{z > \frac{\pi}{2}} \approx \frac{1}{2} \exp(z), \quad (10)$$

$$(\varphi(0) - \varphi(d)) \Big|_{z > \frac{\pi}{2}} \approx z. \quad (11)$$

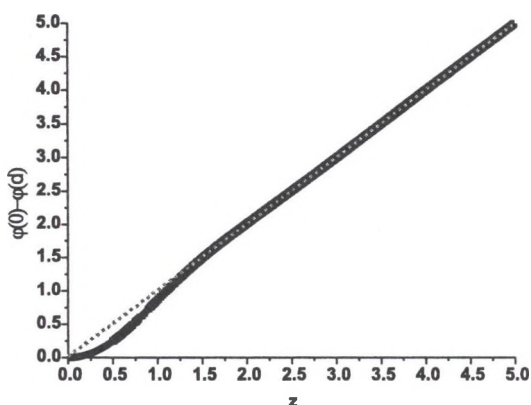


Rys. 3. Krzywe opisane wzorami (8) i (10)

Fig. 3. Curves described by equs (8) and (10)

Na rysunkach 3 i 4 czarna linia oznacza zależności opisane wzorami dokładnymi (8) i (9), natomiast szara przerywana linia odpowiednie aproksymacje – wykładniczą i liniową.





Rys. 4. Krzywe opisane wzorami (9) i (11)

Fig. 4. Curves described by equs (9) and (11)

W opisanym poniżej eksperymencie skupiono się jedynie na analizie opóźnienia fazowego.

Równanie (2) jest poprawne w przypadku ciał izotropowych. W przypadku kryształów do opisu zjawisk związanych z transportem ciepła wykorzystuje się rachunek tensorowy.

W kryształach wektor  $\mathbf{h}$ , opisujący ilość ciepła przechodzącego w jednostce czasu przez jednostkę powierzchni prostopadłych do osi  $OX_i$ , na ogół nie jest równoległy do gradientu temperatury, zatem równanie opisujące przewodnictwo cieplne należy przedstawić w postaci [15]

$$h_i = -\kappa_{ij} \frac{dT}{dx_j}, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (12)$$

Jak łatwo zauważyć, każda składowa  $h_i$  zależy od wszystkich trzech składowych gradientu temperatury. Ponieważ tensor  $\kappa_{ij}$  jest tensorem symetrycznym, zatem posiada on sześć składowych niezależnych. Po sprawdzeniu tego tensora do układu osi głównych będzie on posiadał jedynie trzy składowe niezależne i będzie zapisany w postaci

$$\kappa_{ij} = \begin{bmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{bmatrix}. \quad (13)$$

Biorąc pod uwagę symetrię kryształu  $\text{LiNbO}_3$ , który posiada potrójną oś symetrii oraz trzy płaszczyzny symetrii, oraz fakt, iż jest to kryształ jednoosiowy optycznie, tensor współczynników przewodnictwa cieplnego może być przedstawiony za pomocą dwóch składowych. Przy czym należy dobrać tak osie współrzędnych, aby oś  $OX_3$  była równoległa do potrójnej osi symetrii kryształu. Tensor współczynników przewodnictwa cieplnego w notacji macierzowej ma zatem postać

$$\kappa_{ij} = \begin{bmatrix} \kappa_1 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_2 & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_3 \end{bmatrix}. \quad (14)$$

Z powyższego równania można wnioskować, że w płaszczyźnie  $XY$  składowa współczynnika przewodnictwa nie zmienia swojej wartości i nie zależy od kierunku krystalograficznego. Składowa  $\kappa_3$  opisuje zjawisko wzdłuż kierunku pokrywającego się z osią  $c$  [001]. Patrząc na wzór (2) łatwo stwierdzić, iż dyfuzyjność cieplna także będzie tensorem drugiego rzędu, ponieważ gęstość i ciepło właściwe są wielkościami skalarnymi. Zatem dyfuzyjność cieplną można by zapisać w notacji macierzowej w postaci

$$\alpha_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{bmatrix}. \quad (15)$$

### 3. Eksperyment

#### 3.1. Charakterystyka próbek

Wszystkie monokryształy  $\text{LiNbO}_3$  zostały wytworzone w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie z wykorzystaniem metody wyciągania kryształów Czochralskiego [13]. Czysty kryształ wytwarzany jest poprzez stopienie  $\text{Li}_2\text{O}$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  w tyglu platynowym grzanym indukcyjnie do temperatury około  $1250^\circ\text{C}$ . Kierunek wyciągania kryształów pokrywa się z osią  $c$ , czyli kierunkiem [001], gdyż wzdłuż tego kierunku najłatwiej wytwarzać monokryształy niobianu litu. Wszystkie próbki zostały



spolaryzowane w oparciu o procedurę opisaną w artykule [20], co pozwoliło otrzymać kryształy będące pojedynczą domeną. Domieszki pierwiastków są wprowadzane do mieszaniny  $\text{Li}_2\text{O}$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  w postaci tlenków. Ilość domieszki w monokryształe została określona z wykorzystaniem optycznej spektroskopii emisyjnej.

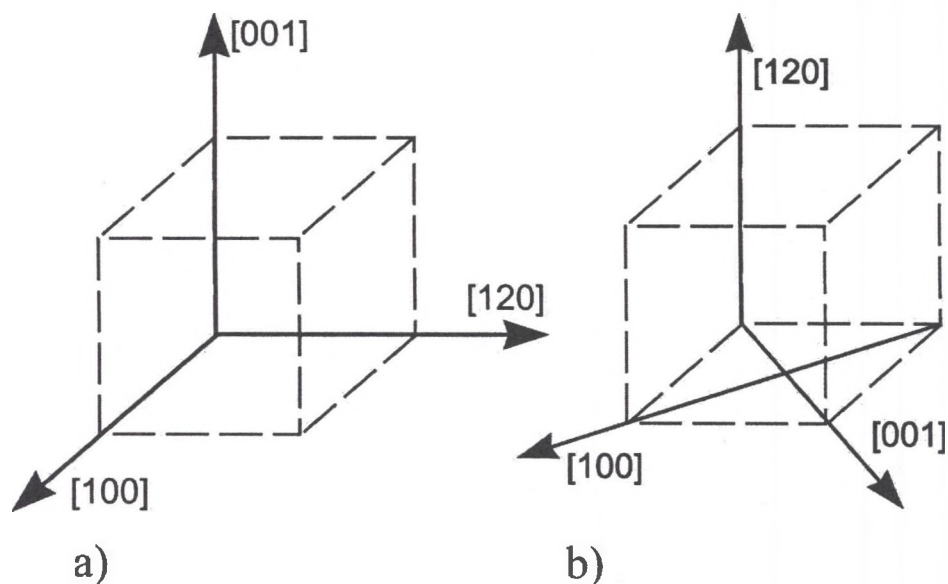
Tabela 1

Charakterystyka monokryształów niobianu litu  $\text{LiNbO}_3$ 

Prób.	Ilość i rodzaj domieszki [%at.]	Kier.	Grubość próbki [mm]	Prób.	Ilość i rodzaj domieszki [%at.]	Kier.	Grubość próbki [mm]
#1	-	[100]	9.88	#5	Dy: 1.0	[120]	6.76
		[120]	10.00	#6	Dy: 1.7	[120]	6.70
		[001]	10.00	#7	Er: 0.1	[120]	6.60
#2	Cu: 0.05	[100]	10.06	#8	Er: 1.0 Yb: 0.1	[120]	6.67
		[120]	9.63				
		[001]	8.97				
#3	Fe: 0.10	[100]	10.12	#9	Er: 1.0 Yb: 0.5	[120]	6.72
		[120]	10.10				
		[001]	10.13				
#4	Dy: 0.3	[120]	6.78	#10	Er: 1.0 Yb: 1.0	[120]	6.77

Wszystkie próbki były w kształcie prostopadłościanów. Badania przeprowadzono dla dwóch konfiguracji próbek. Próbki typu 1 to takie monokryształy, których krawędzie pokrywają się z następującymi kierunkami krystalograficznymi [100], [120], [001]. Schematycznie sytuację tę przedstawia rysunek 5a. Tak wycięto czysty monokryształ  $\text{LiNbO}_3$  oraz próbki domieszkowane miedzią i żelazem. Pozostałe próbki to próbki typu 2, w których kierunki [100] oraz [001] zostały obrócone wokół osi [120] o kąt  $45^\circ$  (rys. 5b). Tę konfigurację posiadają monokryształy domieszkowane dyspro-

zem, erbem oraz erbem i iterbem. Podstawowe dane dotyczące badanych próbek zebrano w tabeli 1.



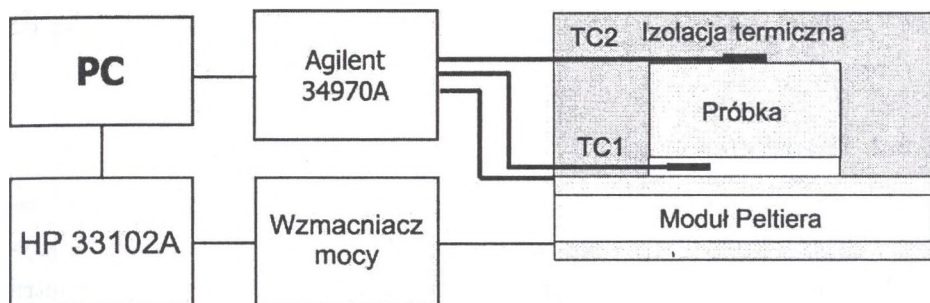
Rys. 5. Orientacja próbek kryształu  $\text{LiNbO}_3$ : a) próbki typu 1, b) typu 2  
 Fig. 5. Orientation of lithium niobate crystal samples: a) type 1, b) type 2

## 3.2. Badania cieplne

### 3.2.1. Stanowisko pomiarowe

Schemat stanowiska pomiarowego do wyznaczania dyfuzyjności cieplnej przedstawia rysunek 6. Na radiatorze wraz z wentylatorem został umieszczony moduł Peltiera o wymiarze  $40 \times 40 \text{ mm}^2$ , który posłużył jako źródło zmiennego w czasie strumienia ciepła. Na powierzchni modułu umieszczony jest cienki miedziany krążek, wewnątrz którego znajduje się termopara typu  $K$ . Próbkę umieszcza się na krążku. Z górnej powierzchni próbki zbierany jest sygnał także za pomocą dociśniętej termopary typu  $K$ . Całość znajduje się w osłonie ze styropianu.

Moduł Peltiera zasilany jest za pomocą generatora HP33102A. Na wejście podawany jest sygnał harmoniczny, dodatkowo wzmacniany przy uży-



Rys. 6. Schemat układu wykorzystującego zmodyfikowaną metodę Angströma

Fig. 6. Experimental setup using modified Angström method

ciu wzmacniacza mocy. Prąd wytwarzający zmienny strumień ciepła można opisać za pomocą zależności

$$I = I_m \sin(2\pi f t), \quad (16)$$

gdzie:  $I_m$  jest amplitudą prądu, a  $f$  częstotliwością. Całe stanowisko jest sterowane komputerowo poprzez magistralę GPIB. Sygnały z termopar TC1 i TC2 oraz prąd podawany na moduł rejestrowane są przez miernik Agilent 34970A. Pomiary wykonano w przedziale częstotliwości od 10 mHz do 50 mHz. Dla każdej częstotliwości przeprowadzono pomiary dla trzech pełnych okresów, przy czym w czasie jednego okresu zbierano 20 punktów pomiarowych. Do każdego zbieranego przebiegu temperaturowego dopasowywano zależność

$$T_i = T_0 + B_{0i} \sin(2\pi f t - \varphi_i). \quad (17)$$

Indeks  $i$  jest równy 1 dla sygnału z termopary TC1 i 2 dla termopary TC2. Jeżeli opóźnienie fazowe zapisze się w przybliżonej postaci

$$\Delta\varphi = d\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}, \quad (18)$$

to dyfuzyjność cieplną można określić ze wzoru

$$\alpha = \pi\left(\frac{d}{a}\right)^2, \quad (19)$$

przy czym  $a$  jest współczynnikiem kierunkowym prostej, dopasowanej do wykresu  $\Delta\varphi = g(f^{1/2})$ .

### 3.2.2. Wyniki doświadczalne

Pomiary wykonano dla 10 różnych próbek scharakteryzowanych w tabeli 1. Początkowo określono jedynie dyfuzyjność cieplną dla kierunku krytalograficznego [120]. W następnej fazie określono wartości tego parametru dla pozostałych kierunków w przypadku próbek #1, #2 i #3. Otrzymane wyniki zgromadzono w tabeli 2. Przedstawia je również rysunek 7.

Analiza wyników otrzymanych dla próbek #1, #2 i #3 pozwala stwierdzić zależność dyfuzyjności cieplnej od kierunku krytalograficznego.

W przypadku tych próbek wartości  $\alpha$  w kierunku [100] i [120] są zbliżone do siebie, natomiast różnią się one od wartości w kierunku [001]. Otrzymane wyniki są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi oraz zależnością (15). Wartość dyfuzyjności cieplnej wzdłuż osi  $c$  jest większa niż w przypadku dwóch pozostałych kierunków.

Tabela 2

Dyfuzyjność cieplna monokryształów  $\text{LiNbO}_3$ 

Próbka	Dyfuzyjność cieplna [ $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	Próbka	Dyfuzyjność cieplna [ $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]
#1[100]	7.78(39)	#3[001]	8.71(56)
#1[120]	7.42(27)	#4[120]	4.70(16)
#1[001]	8.46(48)	#5[120]	4.84(15)
#2[100]	7.17(79)	#6[120]	5.70(17)
#2[120]	7.14(43)	#7[120]	4.04(83)
#2[001]	8.96(99)	#8[120]	4.33(40)
#3[100]	7.84(99)	#9[120]	4.59(19)
#3[120]	7.73(72)	#10[120]	5.62(26)

W przypadku domieszkowania pierwiastkami metali przejściowych zmiany dyfuzyjności cieplnej w stosunku do wartości otrzymanych dla czy-

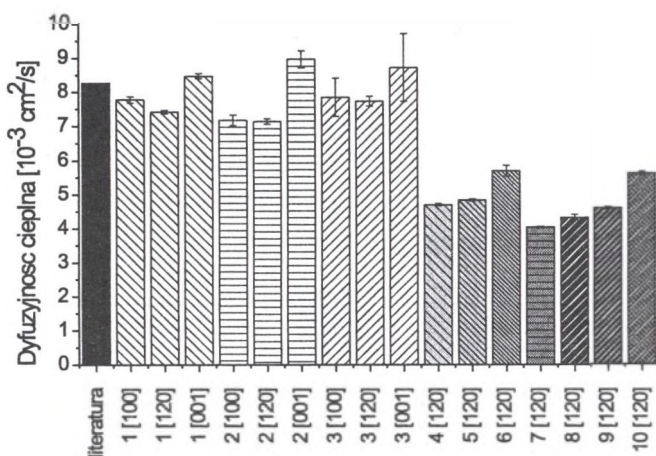
Rys. 7. Dyfuzyjność cieplna monokryształów  $\text{LiNbO}_3$ 

Fig. 7. Thermal diffusivity of lithium niobate crystals

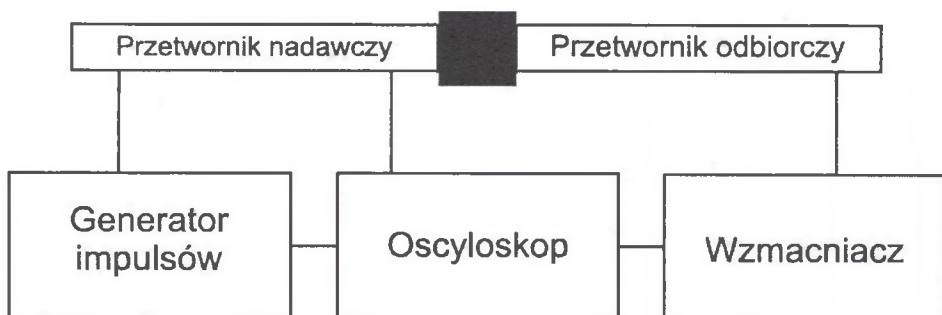
stego monokryształu  $\text{LiNbO}_3$  są niewielkie. Może to być związane z niewielką ilością domieszki wprowadzonej do kryształu (0.05 %at. dla Cu i 0.1 %at. dla Fe). Większe zmiany dyfuzyjności cieplnej zaobserwowano w przypadku domieszkowania pierwiastkami ziem rzadkich. Wprowadzenie domieszek tego rodzaju powoduje zmniejszenie dyfuzyjności cieplnej w stosunku do wartości dla kryształu czystego oraz domieszkowanego pierwiastkami metalicznymi. Co ciekawe, obserwuje się wzrost wartości  $\alpha$  wraz ze wzrostem ilości wprowadzonej.

### 3.3. Badania akustyczne

#### 3.3.1. Stanowisko pomiarowe

W celu wyznaczenia wartości prędkości fal akustycznych posłużono się układem przedstawionym na rysunku 8. W tym przypadku zastosowano metodę echa, w konfiguracji dwóch przetworników, z których jeden pracuje jako nadawczy, natomiast drugi jako odbiorczy. Głowice pracują na częstotliwości rezonansowej 10 MHz. Badania przeprowadzono dla konfiguracji stykowej (kontaktowej), w której głowice i badana próbka są rozdzielone cienką warstwą substancji sprzęgającej (gliceryny). W pomiarach

wykorzystano generator impulsowy, pobudzający przetwornik nadawczy. Przetwornik odbiorczy rejestruje kolejne echa odbite od powierzchni czołowych. W celu analizy sygnał odbierany był wzmacniany, a następnie analizowany za pomocą oscyloskopu cyfrowego firmy TEKTRONIX TDS 350. Z oscyloskopu odczytywano czasy przejść odpowiadające kolejnym echem, docierającym do przetwornika.



Rys. 8. Schemat układu do pomiaru prędkości fal akustycznych  
Fig. 8. Experimental setup to measured velocity of acoustic wave

Prędkości fal akustycznych propagujących się w próbce można wyznaczyć w oparciu o zależność

$$v = 2 \frac{d}{\Delta t}, \quad (20)$$

gdzie  $\Delta t$  jest zmierzonym czasem przejścia.

### 3.3.2. Wyniki doświadczenia

Badania wykonano dla wszystkich próbek, zarówno typu 1, jak i 2. Wyniki zgromadzono w tabeli 3. W niniejszej pracy przedstawiono jedynie wartości prędkości fal akustycznych dla kierunków: [100], [120], [001], dla próbek typu 1. W przypadku próbek typu 2 przedstawiono jedynie wyniki dla kierunku [120]. Odpowiadają one zmierzonym wartościom dyfuzyjności cieplnej. Prędkości fal akustycznych zebrano również na rysunku 9.

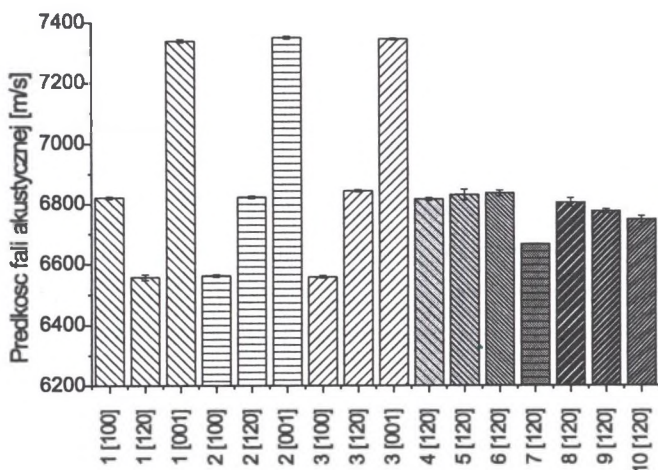
W przypadku próbek domieszkowanych dysprozem (próbki #4–#6) obserwuje się wzrost prędkości fal akustycznych wraz ze wzrostem wprowadzonej domieszki. W przypadku próbek domieszkowanych dwoma rodzajami pierwiastków, tj. erbem Er i iterbem Yb, występuje efekt odwrotny.



Tabela 3

Prędkości fal akustycznych monokryształów  $\text{LiNbO}_3$ 

Próbka	Prędkość fali akustycznej [m s <sup>-1</sup> ]	Próbka	Prędkość fali akustycznej [m s <sup>-1</sup> ]
#1[100]	6821,3(41)	#3[001]	7348,7(47)
#1[120]	6557,0(10)	#4[120]	6817,8(48)
#1[001]	7340,2(48)	#5[120]	6831,0(18)
#2[100]	6562,3(53)	#6[120]	6837,7(93)
#2[120]	6823,9(43)	#7[120]	6667,6(10)
#2[001]	7352,5(53)	#8[120]	6806,2(28)
#3[100]	6559,6(53)	#9[120]	6777,4(78)
#3[120]	6845,6(47)	#10[120]	6750(12)



Rys. 9. Prędkość fal akustycznych w monokryształach  $\text{LiNbO}_3$   
 Fig. 9. Acoustic wave velocity in lithium niobate monocrystals

W przypadku tych próbek obserwuje się spadek prędkości wraz ze wzrostem koncentracji wprowadzonej domieszki.

### 3.4. Badania strukturalne

#### 3.4.1. Stanowisko pomiarowe

Pomiar parametrów sieciowych może spełniać ważną rolę w zrozumieniu mechanizmu zmian właściwości badanych kryształów. W naszym przypadku pomiar miał na celu udzielenie odpowiedzi na pytanie, gdzie w procesie wzrostu kryształu lokują się domieszki wprowadzanych metali.

W celu otrzymania precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych badanych kryształów wykonano badania rentgenowskie oparte na metodzie Bonda [24]. Metoda ta jest zaskakująco prosta, szybka, a zarazem cechuje się dużą precyzją  $\delta a/a \leq 10^{-6}$ . Warunkiem otrzymanej takiej precyzji jest posiadanie kryształów dobrej jakości. Największą zaletą metody Bonda jest możliwość wyznaczenia bezwzględnych wartości parametrów sieciowych, co pozwala zmierzyć parametry sieciowe bez znajomości długości promieniowania bezpośrednio w układzie SI.

W metodzie tej wiązka rentgenowska służy w zasadzie jako monitor położenia kryształu względem kąta Bragga. Zmodyfikowana metoda Bonda pozwala osiągnąć dokładność, jednak wymaga takiej samej dokładności dla długości promieniowania. W badaniach musi być także spełniony warunek monochromatyczności i równoległości wiązki. W pomiarach dąży się do tego, by pomiar  $\theta$  prowadzić pod wysokimi kątami.

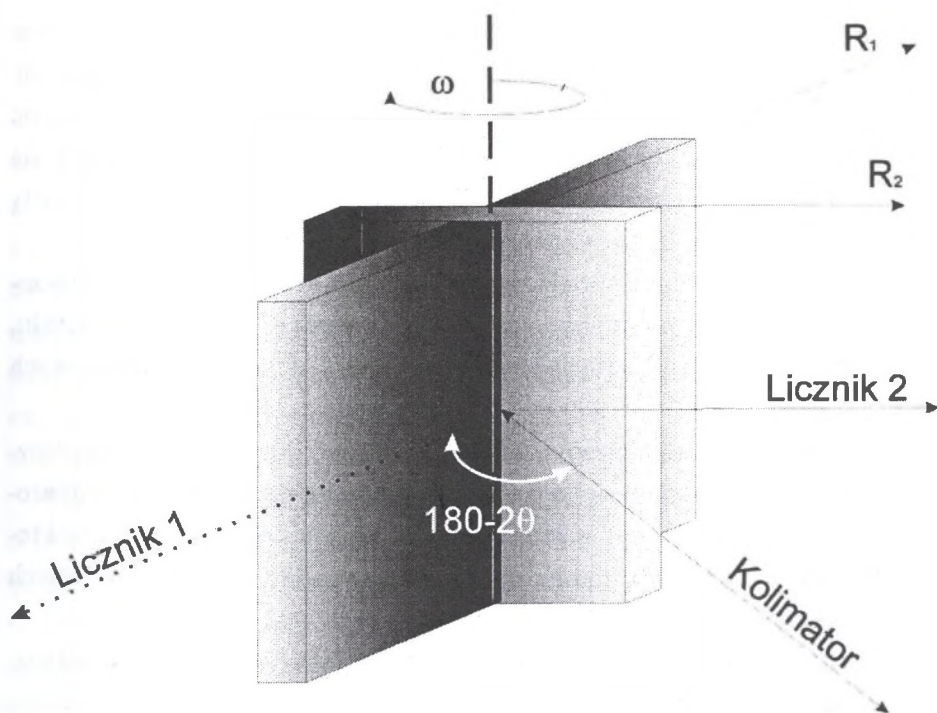
Pomiar Bonda opiera się na wyeliminowaniu błędu niecentryczności oraz ustawienia zera goniometru poprzez wykorzystanie nieruchomego w czasie pomiaru licznika, jako detektora położenia kryształu. Rejestracja krokowa profilu dyfrakcyjnego dla wybranego układu płaszczyzn  $hkl$  odbywa się dwukrotnie poprzez obrót kryształu wokół osi  $\omega$  w dwóch symetrycznych położeniach (rys. 10).

Oba położenia kryształu, zgodnie z geometrią Bragga, różnią się o  $\alpha = (180^\circ - 2\theta)$ . Wartość kąta wynosi [24]

$$\theta = 90^\circ - \frac{(R_1 - R_2)}{2}, \quad (21)$$

gdzie  $R_1$  i  $R_2$  są położeniami kryształu.

Pomiary parametrów sieciowych kryształów niobianu litu  $\text{LiNbO}_3$  wykonano w Laboratorium Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Ślą-



Rys. 10. Geometria pomiaru kąta Bragga w oparciu o metodę Bonda  
 Fig. 10. Geometry of Bragg angle measurement in Bond's method

skiego. Stanowisko wyposażone jest w standardowy dwukołowy goniometr, posiadający koło podziałowe z precyzją określenia kąta  $\sim 1''$  z odczytem optycznym. Goniometr wyposażony jest w dużą głowicę goniometryczną o możliwości pochylenia kryształu w przedziale  $\pm 10^\circ$  i przesuwu równoległego  $\pm 10$  mm. Lampa rentgenowska jest pochylona względem pionu  $\sim 6^\circ$ , tak by wiązka wychodząca z niej biegła równoległe do płaszczyzny horyzontalnej dyfraktometru. Kamera posiada jeden ruchomy licznik, który obracany jest zgodnie z kątem  $\theta$ . Na drugim kole współosiowo obraca się głowica goniometryczna z kryształem, zgodnie z kątem  $\omega$ . Promieniowanie ugięte rejestruje licznik scyntylacyjny, a następnie analizuje je układ elektroniczny rejestrująco-programujący. Zespół ten poprzez interfejs połączony jest z komputerem, który równocześnie steruje silnikami krokowymi goniometru i przeprowadza numeryczne opracowanie wyników. Czas wykonania poje-

dynczego pomiaru związanego z rejestrowaniem dwóch profili linii nie trwa dłużej niż 10 min. Profil linii dyfrakcyjnej skalowany jest tylko w zakresie  $\pm 0.7 I_{max}$  (gdzie  $I_{max}$  jest maksymalną liczbą zliczeń w danym profilu), na co wystarcza zwykle 20 kroków co 10–20 sekund kątowych. Do ustalenia położenia krzywej dyfrakcyjnej  $R_1$  i  $R_2$  wykorzystuje się algorytm oparty na zasadzie połowienia cięciw zaproponowanej przez samego Bonda.

Dokładne wyznaczenie wielkości kąta Bragga  $\theta$  pozwala na wyznaczenie odległości międzypłaszczyznowej  $d$ . Jeśli znana jest symetria kryształu, łatwo można obliczyć stałe sieciowe z odległości międzypłaszczyznowych kryształu.

Metoda Bonda zasadniczo pozwala wyznaczyć odległości międzypłaszczyznowe w jednym punkcie kryształu i w trakcie jednego cyklu pomiarowego. Taki pomiar nie jest w stanie jednak określić jednostkowych wektorów translacji sieci i kąta pomiędzy nimi w przypadku niskosymetrycznych kryształów.

Wiązka pierwotna padająca na kryształ nie jest ściśle monochromatyczna ani zupełnie równoległa, co prowadzi do przemieszczenia się położenia maksimum skanowanego profilu linii  $\Delta\theta$ . Całkowite przesunięcie refleksu jest wyrażone następująco [24]

$$\Delta\theta = \Delta\theta_{ref} + \Delta\theta_{HD} + \Delta\theta_{VD} + \Delta\theta_S + \Delta\theta_{AC} + \Delta\theta_A + \Delta\theta_B + \dots \quad (22)$$

gdzie kolejne człony oznaczają wpływ:  $\Delta\theta_{ref}$  – załamania,  $\Delta\theta_{HD}$  – rozbieżności poziomej (w płaszczyźnie obrotu),  $\Delta\theta_{VD}$  – rozbieżności pionowej (osiowej),  $\Delta\theta_S$  – czlonu wolno zmieniającego się z  $\theta$  lub z  $\lambda$  (dispersja, całkowite odbicie),  $\Delta\theta_{AC}$  – absorpcji w kryształach,  $\Delta\theta_A$  – absorpcji w materiale ogniska, okienkach i powietrzu,  $\Delta\theta_B$  – absorpcji w ognisku lampy.

Bezwzględne wielkości poszczególnych członów są zróżnicowane i zależą od jakości i wielkości kryształu, precyzji goniometru, geometrii wiązki, a nawet pozycji lampy.

Dla poprawności mierzonych parametrów sieci największe znaczenie mają poprawki związane z załamaniem i rozbieżnością poziomą. Jednak dla osiągnięcia wartości rzędu  $10^{-5}$  z dokładnością  $1^\circ$  konieczne jest uwzględnienie wszystkich poprawek.

### 3.4.2. Wyniki doświadczalne

Zmierzono parametry sieciowe wszystkich monokryształów  $\text{LiNbO}_3$ . Wyznaczono dwa parametry sieciowe  $a$  i  $c$ , zastępując komórkę elementarną romboedryczną komórką pseudoheksagonalną. Parametry sieciowe wyznaczono stosując promieniowanie  $\text{CuK}\alpha_1$   $\lambda = (0.1540562 \pm 2 \cdot 10^{-6})$  nm [4] i refleksy (3, 3, 0) i (0, 0, 12) odpowiednio pod kątami  $\theta = 63.865^\circ$  i  $\theta = 41.817^\circ$ . Przy tak małych kątach  $\theta$  niezwykle istotna jest poprawna eliminacja błędów systematycznych. Parametry sieciowe badanych monokryształów  $\text{LiNbO}_3$  zostały skorygowane do temperatury  $20^\circ\text{C}$  zgodnie ze współczynnikiem rozszerzalności termicznej  $\alpha_a = 14.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [23].

Zgodnie z założeniami podanymi w [24] wyznaczono poprawki związane z przesunięciem krzywych dyfrakcyjnych. Na sumaryczną wartość tych poprawek składają się przede wszystkim: załamanie promieni rentgenowskich w kryształ, rozbieżność pionowa i pozioma wiązki rentgenowskiej oraz absorpcja promieni rentgenowskich w kryształ. Wartość poprawek wyniosła  $\Delta a = +1.496 \cdot 10^{-5}$  nm dla refleksu (3, 3, 0) i  $\Delta c = +6.645 \cdot 10^{-5}$  nm dla refleksu (0, 0, 12). Dla każdego kryształu wykonano 5 pomiarów. Wyznaczono dla nich błędy pomiarowe  $\sigma$  (błąd pojedynczego pomiaru),  $\sigma_n$  (odchylenie od średniej) i błąd względny  $\sigma/a$ .

Tabela 4 przedstawia wyniki precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych monokryształów  $\text{LiNbO}_3$ . Parametr sieciowy  $a$  został zestawiony na rysunku 11. Natomiast rysunek 12 przedstawia parametr sieciowy  $c$ .

Wyznaczone parametry sieciowe wykazują tendencję do zmian pod wpływem wprowadzonej domieszki. Zarówno wartości parametrów sieciowy  $a$ , jak i  $c$  komórki pseudoheksagonalnej rosną wraz ze wzrostem ilości wprowadzonej domieszki w przypadku próbek domieszkowanych Dy (próbki #4–#6) oraz domieszkowanych Er + Yb (próbki #8–#10).

Dodatkowo rysunek 13 przedstawia objętości komórek pseudoheksagonalnych monokryształów  $\text{LiNbO}_3$ . Wprowadzenie domieszki powoduje zwiększenie objętości. Wprowadzenie domieszek jonów ziem rzadkich powoduje znaczny wzrost objętości w stosunku do czystego kryształu.



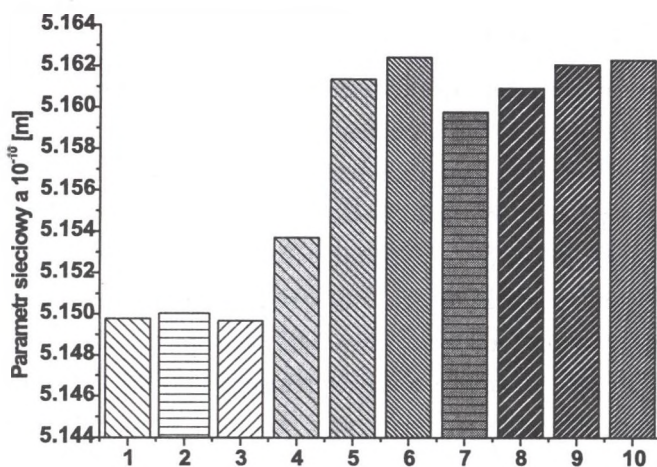
Rys. 11. Parametr sieciowy  $a$  komórki pseudoheksagonalnejFig. 11. Lattice constant  $a$  of pseudo-hexagonal cell

Tabela 4

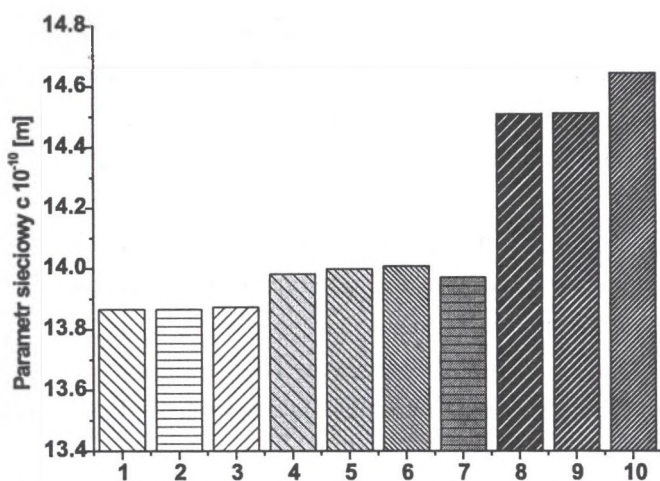
Wyniki precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych monokryształów  
 $\text{LiNbO}_3$  skorygowane do temperatury  $20^\circ\text{C}$

Prób.	Parametr sieciowy $a$ [ $10^{-10}$ m]	Parametr sieciowy $c$ [ $10^{-10}$ m]	Prób.	Parametr sieciowy $a$ [ $10^{-10}$ m]	Parametr sieciowy $c$ [ $10^{-10}$ m]
#1	5.149772(14)	13.865885(50)	#6	5.162428(14)	14.007546(64)
#2	5.150034(16)	13.86569(83)	#7	5.159763(8)	13.970779(24)
#3	5.149664(16)	13.872833(19)	#8	5.160907(18)	14.508678(33)
#4	5.153694(19)	13.981485(59)	#9	5.162077(8)	14.511343(57)
#5	5.161355(15)	13.998115(18)	#10	5.162307(8)	14.64508(10)

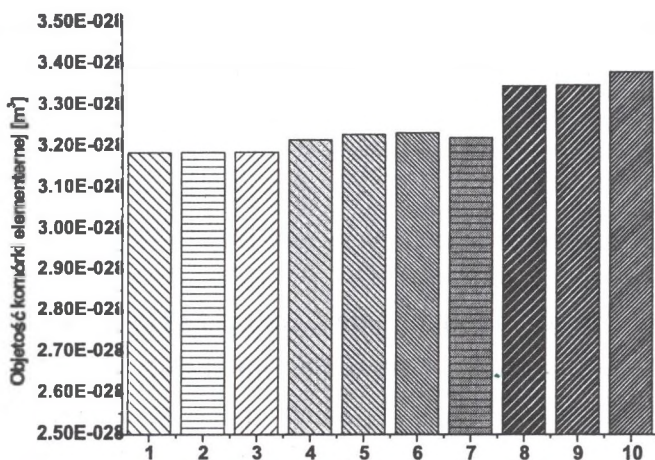
## 4. Podsumowanie

Przedstawiona metoda Angstöma pozwala wyznaczyć w prosty sposób wartości dyfuzyjności cieplnej. Jest ona przydatna w przypadku próbek źle przewodzących. Zaprezentowane wyniki pokazują, że wprowadzenie domieszki wpływa na powyższe wartości. W przypadku próbek domieszkowanych pierwiastkami metali zmiany te są niewielkie. W próbkach domiesz-





Rys. 12. Parametr sieciowy  $c$  komórki pseudoheksagonalnej  
 Fig. 12. Lattice constant  $c$  of pseudo-hexagonal cell



Rys. 13. Objętość komórki pseudoheksagonalnej  
 Fig. 13. Volume of pseudo-hexagonal unit cell

kowanych pierwiastkami ziem rzadkich obserwuje się znaczny spadek wartości  $\alpha$  w stosunku do wartości otrzymanych dla czystego kryształu. Co ciekawe, próbki domieszkowane dysprozem (próbki #4–#6) oraz domieszkowane erbem i iterbem (próbki #8–#10) wykazują wzrost dyfuzyjności cieplnej wraz ze wzrostem ilości wprowadzonej domieszki.

Wyniki eksperymentalne potwierdziły przewidywania teoretyczne dotyczące zależności dyfuzyjności cieplnej od kierunku krystalograficznego. W przypadku próbek #1, #2 i #3 obserwuje się zbliżone wartości (w kierunku [100] i [120]), natomiast dyfuzyjność cieplna w kierunku [001] jest większa.

Podobnie prędkości fal akustycznych są zależne od kierunku krystalograficznego. Zmiany prędkości fal akustycznych w przypadku próbek #1, #2, #3 mają zbliżony charakter do zmian dyfuzyjności cieplnej. Podobnie jak miało to miejsce wyżej, obserwuje się zbliżone wartości prędkości w kierunku [100] i [120]. Znacznie różniącą się wartość prędkości otrzymano dla kierunku [001].

Wyniki pomiaru parametrów sieciowych pozwalają stwierdzić, że objętości komórek pseudoheksagonalnych rosną wraz ze wzrostem promieni kowalencyjnych atomów domieszki. Może to być powodem wzrostu dyfuzyjności cieplnej wraz ze wzrostem koncentracji domieszki dla niektórych próbek. Podobnie zmiana objętości komórki elementarnej może wpływać na prędkość fal akustycznych.

## Literatura

1. S. C. Abrahams, P. Marsh, *Acta Cryst.* **B42** (1986), 61-68.
2. A. A. Balnom, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48** (1965), 112-113.
3. D. Barbier, A. Kevorkian, F. Saint Andre, G. Clauss, M. Troullon, A. Kevorkian, J. M. P. Delavaux, E. Murphy, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **9** (1997), 315.
4. J. A. Bearden, *Rev. Mod. Phys.* **39** (1967), 78.
5. J. M. Belling, J. Unsworth, *Modified Angström's method for measurement of thermal diffusivity of materials with low conductivity*, *Rev. Sci. Instrum.* **58** (1987), 997-1002.
6. P. Benigni, J. Rogez, *High temperature thermal diffusivity measurement by the periodic cylindrical method: The problem of contact thermocouple thermometry*, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997), 2767-2773.

7. R. Brinkman, W. Sohler, H. Suche, *Electron. Lett.* **27** (1991), 415.
8. G. Burns, D. F. O'Kane, R. S. Title, *Phys. Rev.* **167** (1968), 314.
9. K. Chah, M. Aillerie, M. D. Fontana, G. Malovichko, *Optics Communications* **176** (2000), 261.
10. A. Feldman, N. M. Balzaretti, *A modification of Angström's method that employs photothermal radiometry to measure thermal diffusivity: Application to chemical vapor deposited diamond*, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998), 237–243.
11. K. Hsu, C. M. Miller, J. T. Kringlebotn, E. M. Taylor, J. Townsend, D. Payne, *Opt. Lett.* **19** (1994), 886.
12. J. K. Jones, J. P. de Sandro, M. Hampstead, D. P. Shepherd, A. D. Large, A. C. Tropper, J. S. Wilkinson, *Opt. Lett.* **20** (1995), 1477.
13. S. M. Kaczmarek, M. Świrkowicz, R. Jabłoński, T. Łukasiewicz, M. Kwaśny, *Growth and characterization of lithium tantalite single crystals doped with Ho, Tm, Nd, Yb, Pr and doped by diffusion with Cr and Cu*, *Journal of Alloys and Compounds* **300–301** (2000), 322–328.
14. H. Loro, M. Voda, F. Jaque, J. Garcia-Sole, J. E. Munoz-Santiuste, *J. Appl. Phys.* **77** (1995), 5929.
15. D. R. Lovett, *Tensor properties of crystals*, Institute of Physics Publishing, Bristol 1989.
16. L. Malicskó, A. Dékány, W. Erfurth, *Optical Materials* **7** (1997), 51.
17. B. T. Matthias, J. P. Remeika, *Ferroelectricity in the Ilmenite*, *Structure*, *Phys. Rev.* **76** (1949), 1886.
18. D. H. Maylotte, P. G. Kosky, J. P. Gallo, *Angström method applied to simultaneous measurements of thermal diffusivity and heat transfer coefficients: Part 1, Theory*, *Int. Comm. Heat Mass. Transfer.* **26** (1999), 1051–1059.
19. D. H. Maylotte, P. G. Kosky, J. P. Gallo, *Angström method applied to simultaneous measurements of thermal diffusivity and heat transfer coefficients: Part 2, Experimental*, *Int. Comm. Heat Mass. Transfer.* **26** (1999), 1061–1068.

20. I. Pracka, W. Giersz, M. Świrkowicz, Cz. Janusz, Polish patent No. 272663 (1988).
21. A. M. Prokhorov, Yu. S. Kuz'minov, *Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate*, Adam Hilger, Bristol 1989.
22. S. Taccheo, P. Laporta, S. Longhi, O. Svelto, C. Svelto, *Appl. Phys. B.* **63** (1995), 425.
23. D. Taylor, *The Properties of Lithium Niobate*, EMIS Datareviews Series No.5, INSPEC, The Institute of Electrical Engineers, London 1989.
24. K. Wokulska, *Precyzyjny pomiar parametrów sieciowych i jego zastosowanie do badania struktury kryształów roztworów stałych*, Wyd. Uniw. Śl., Katowice 1997.
25. N. Zotow, F. Frey, H. Boysen, et al., *Acta Cryst.* **B51** (1995), 961-972.

*Jerzy Bodzenta*

*Bogusław Burak*

*Monika Pyka*

*Instytut Fizyki*

*Politechnika Śląska*

*Krzywoustego 2*

*44-100 Gliwice*

*Władysław Hofman*

*Maciej Gała*

*Tadeusz Łukasiewicz*

*Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych*

*Wólczyńska 133*

*01-919 Warszawa*

*Jacek Kucytowski*  
*Krystyna Wokulska*  
*Instytut Nauki o Materiałach*  
*Uniwersytet Śląski*  
*Bankowa 12*  
*40-007 Katowice*

### **Abstract**

Results of investigations of thermal and acoustic properties of lithium niobate single crystals are presented.  $\text{LiNbO}_3$  crystals grown by the Czochralski method were examined. All samples were rectangular prisms with known crystallographic orientation. One of them was a pure  $\text{LiNbO}_3$ , the others were doped with following elements: Cu (0.05 mol%), Fe (0.1 mol%), Dy (0.1 mol%, 1.0 mol% and 1.7 mol%), Er (0.1 mol%) and Er + Yb (1.0 mol% Er + 0.1 mol% Yb, 1.0 mol% Er + 0.5 mol% Yb, 1.0 mol% Er + 1.0 mol% Yb). The measurements have been carried out for crystallographic directions [100], [120] and [001].

The thermal diffusivities of investigated samples were determined by modified Angström's method. This method requires that phase lag of a thermal wave propagating in the sample be determined. One plane face of rectangular, prismatic sample is periodically heated and cooled while others remain thermally insulated. Periodical changes in the temperature of heated face and the face opposite to it are measured and used to determine phase lag between the two signals. The measurements have been taken for different frequencies and thermal diffusivity value has been found from phase lag dependence on frequency. The measured thermal diffusivity of pure lithium niobate is in a good agreement with values obtained by another authors. The thermal diffusivities of samples doped with Cu and Fe are comparable with values for pure crystals. Rare earth doped crystals exhibit considerably lower thermal diffusivity. Dependence of the thermal diffusivity on dopant concentration is also found.

Acoustic wave velocity was measured by pulse echo method. In addition, lattice parameters of lithium niobate unit cell were determined by Bond method. The possible correlations between these parameters were analysed.