

LGT 晶体高温电阻率与全矩阵材料系数表征

苏茂心^{1,2}, 李昕宸¹, 熊开南², 王升², 陈云琳¹, 涂小牛², 施尔畏²

(1. 北京交通大学 理学院, 应用微纳米材料研究所, 北京 100049; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 基于声表面波(Surface acoustic wave, SAW)技术的无线无源器件是在极端条件下工作的首选传感器, 其中压电衬底在高温环境下的稳定性是影响 SAW 器件性能的关键因素。钽酸镓镧(LGT)晶体因电阻率高和稳定性好, 是 SAW 器件理想的高温压电衬底。为了全面评估 LGT 晶体的高温电阻率和材料系数稳定性, 本工作分别测试了纯 LGT 和掺铝钽酸镓镧(LGAT)晶体在氧气、氮气和氩气气氛中的高温电阻率, 并采用超声谐振谱(Resonant ultrasound spectroscopy, RUS)技术定征了纯 LGT 晶体高温全矩阵材料系数。电阻率测试结果显示, 在不同气氛下 LGT 晶体的高温导电行为明显不同, 纯 LGT 晶体在 400~525 °C 范围内, 氮气中的电阻率最高; 在 525~700 °C 范围内, 氩气中的电阻率最高, 700 °C 电阻率高达 $2.05 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$; 而对于 LGAT 晶体, 在整个测试温度区间氮气中的电阻率均最高, 700 °C 电阻率达 $1.12 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 略低于纯 LGT 晶体。高温全矩阵材料系数测试结果显示, 室温~400 °C 范围内, LGT 晶体的电弹性能稳定, 随着温度升高, 弹性系数略有降低, 而压电系数 d_{11} 几乎保持不变。以上结果表明, LGT 晶体在高温下具有非常高的电阻率和材料稳定性, 适合作为压电衬底用于制备高温压电器件。本工作的研究结果为 LGT 基高温压电器件的设计与制备奠定了基础。

关键词: 钽酸镓镧; 高温电阻率; 封装气氛; 高温材料系数

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Characterization of High Temperature Resistivity and Full Matrix Material Coefficient of LGT Crystals

SU Maixin^{1,2}, LI Xinchen¹, XIONG Kainan², WANG Sheng², CHEN Yunlin¹, TU Xiaoniu², SHI Erwei²

(1. Institute of Applied Micro-Nano Materials, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100049, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Wireless passive devices based on surface acoustic wave (SAW) technology are the firstly selected sensors in extreme conditions, and high temperature stability of piezoelectric substrates is the key factor limiting the performance of SAW devices. Langatate (LGT) crystal is an ideal high temperature piezoelectric substrate for SAW devices due to high resistivity and stability. The high temperature resistivity of pure LGT and aluminum-doped langatate (LGAT) crystals in oxygen, nitrogen and argon atmosphere were characterized, and the high temperature full matrix material coefficient of pure LGT crystal was characterized by ultrasonic resonance

收稿日期: 2023-02-28; 收到修改稿日期: 2023-03-06; 网络出版日期: 2023-07-28

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3204000); 国家自然科学基金重点项目(51832009)

National Key R&D Program of China (2022YFB3204000); National Natural Science Foundation of China (51832009)

作者简介: 苏茂心(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1069016053@qq.com

SU Maixin (1994-), male, Master candidate. E-mail: 1069016053@qq.com

通信作者: 陈云琳, 教授. E-mail: ylchen@bjtu.edu.cn; 涂小牛, 高级工程师. E-mail: xiaoniu_tu@mail.sic.ac.cn

CHEN Yunlin, professor. E-mail: ylchen@bjtu.edu.cn; TU Xiaoniu, senior engineer. E-mail: xiaoniu_tu@mail.sic.ac.cn

spectroscopy (RUS) technology. The results show that conductive behavior of LGT crystal under high temperature were significantly varied when tested in different atmospheres. The pure LGT crystal in nitrogen has the highest resistivity in the temperature range of 400–525 °C, and in argon has highest resistivity between 525 °C and 700 °C, with resistivity up to $2.05 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ at 700 °C. However, LGAT crystal in nitrogen has the highest resistivity in the whole test temperature range, with a resistivity of $1.12 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ at 700 °C, compared to pure LGT crystal. The elastic and piezoelectric properties of LGT crystal are very stable from room temperature to 400 °C according to RUS analysis results. As the temperature rises, the elastic coefficient decreases slightly, while the piezoelectric coefficient d_{11} is remained almost unchanged. In conclusion, LGT crystal has very high resistivity and stability at high temperature so that it is suitable to be used as piezoelectric substrate for fabricating high temperature piezoelectric devices, shedding light on the design and fabrication of LGT-based high temperature piezoelectric devices.

Key words: langatate; high temperature resistivity; encapsulation atmosphere; high temperature material coefficient

近几十年来, 压电材料在人类生活的各个方面发挥着重要作用^[1]。随着压电电子学的兴起和发展, 压电材料广泛应用于生物医疗、微电子、汽车、自动化、医疗影像等领域^[2-3]。而基于压电晶体的高温 SAW 传感器是极端条件下工作的无源、无线电可询问传感器应用的首选技术^[4], 可以在高温、真空、低氧分压和硬辐射等恶劣环境中工作, 在航空航天和能源工业中有很大需求^[5]。例如, 核电厂、炼油厂、喷气式飞机涡轮机中的关键高温部件或者电化学燃料电池发生故障, 将会导致灾难性的后果, 使用压电超声设备实时监测结构健康 (Real-time structural health monitoring, SHM), 则可以避免测试类故障^[6]。硅酸镓镧 ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGS) 类晶体因其较大的压电系数和较小的温度相关弹性常数而备受关注^[7]。

高温压电传感器需要高温稳定性好、大压电效应、低介电损耗和高电阻率的材料。钽酸镓镧 ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, LGT) 晶体是一种 LGS 类晶体, 常用于高温领域的压电氧化物, 与目前使用最多的压电材料 α -石英相比, LGT 在 1470 °C 高温下可以保持其压电性能^[8]。为了进一步提高 LGS 类晶体的工作温度和高温稳定性, 可以通过元素掺杂和取代进行性能优化^[9-13]。对于高温压电单晶, 主要的导电机制是控制机械阻尼的主要因素, 与机械品质因数 Q_m 相关, 从而影响谐振器件在高温下的传感能力。研究表明, 掺 Al 能改变 LGT 晶体在室温和高温下的电阻率和压电性能。在汽车和低温的应用中, 声表面波晶体和表面镀的导电金属层可以被视为一个不变的稳定系统, 但在高温状态下, 晶体会发生表面效应, 如化学边界反应、晶体分解效应和金属

化脱湿, 这在很大程度上取决于晶体和导电金属涂层系统和周围的气氛。

目前, 超声脉冲-回波技术和电谐振技术是最为普遍地定征压电材料全矩阵材料系数的方法, 这两种技术往往被结合使用。理论上, 仅采用单块样品可对压电材料全矩阵材料系数进行定征的技术包括超声谐振谱 (Resonant ultrasound spectroscopy, RUS) 技术及电谐振谱技术^[14]。

本研究将 LGT 和 LGAT 晶体分别置于氧气、氮气和氩气气氛中, 探究了两种晶体在 400~700 °C 的高温电阻率; 采用超声谐振谱 (RUS) 技术定征了 LGT 晶体的全矩阵材料系数, 用定征结果结合有限元软件计算了其谐振频率, 并与测量结果进行了对比。

1 实验方法

1.1 实验样品

1) 以 LGT ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) 晶体为原料, 加工成 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的 Y 切样品, 双面溅射铂电极。

2) 以 LGAT ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.2}\text{Al}_{0.3}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) 晶体为原料, 加工成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的 Y 切样品, 双面溅射铂电极。

3) 以 LGT 晶体为原料, 加工成 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的正方体样品, 三个面分别是 X、Y 和 Z 面, 其中 Z 面镀金属电极。

所有测试晶体样品均采用本课题组制备的 3 英寸晶体为原料, 晶体照片如图 1 所示。其中, 图 1(a) 为 LGT 晶体, 图 1(b) 为 LGAT 晶体。

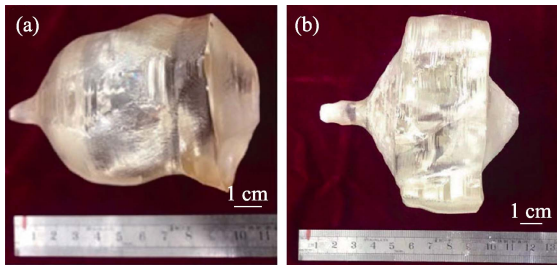


图 1 实验所用的 LGT 晶体照片
Fig. 1 Pictures of LGT and LGAT crystals
(a) Pure LGT crystal; (b) LGAT crystal

1.2 不同气氛下 LGT 晶体的高温电阻率测试

样品置于绝缘材料电阻率测量系统 (RMS1000IBG, 中国武汉佰力博科技有限公司), 分别通入氧气、氮气和氩气气氛并加热, 在 400~700 °C 范围, 以 5 °C/min 的速度进行升温, 每隔 25 °C (稳定 120 s) 采用高阻计 (Keithley 6517B, 美国吉时利公司) 测量样品的电阻, 然后根据样品尺寸计算得到样品的电阻率。

1.3 全矩阵材料系数测试

晶体全矩阵材料系数定征采用高温 RUS 测试系统, 包括计算机、锁相放大器 (SR865A, 美国 Stanford 公司)、功率放大器 (HSA4011, 日本 NF 公司)、发射换能器和接收换能器等。

1.3.1 介电性能

理论上, 通过测量低频电容 C_L 和高频电容 C_H , 然后利用下列公式可分别计算出长方体样品的自由介电系数 ϵ^T 和夹持介电系数 ϵ^S 。

$$\epsilon^T = \frac{C_L t}{A} \tag{1}$$

$$\epsilon^S = \frac{C_H t}{A} \tag{2}$$

式中, t 为样品平均厚度, A 为样品表面积。低频电容

一般在 1 kHz 下测量, 而高频电容需在远高于样品一阶谐振频率下测量。LGT 晶体的介电系数非常低, 若采用正方体样品进行测量, 测出的电容值将非常小 (<4 pF)。此外, 高温测量时, 必须加延长线, 这将导致测量误差较大。为了提高定征精度, 本研究分别沿 x 和 z 向切取了两个薄样品 (横截面积不变, 样品越薄, 其电容越大) 测量常温和高温下的电容, 并得到相对变化关系。

将 HP 16034E 型测试夹具 (美国惠普公司) 直接连接到 HP 4194A 型阻抗分析仪 (美国惠普公司), 可以精确测量常温下正方体 LGT 晶体样品的介电系数。结合薄样品测出的高温和常温下介电系数的变化率, 可对高温环境下 LGT 晶体样品的介电系数进行精确定征。

1.3.2 弹性和压电系数

LGT 晶体样品的弹性和压电系数采用 RUS 技术进行定征。采用千分尺直接测量样品几何尺寸, 通过测量的体积和质量计算得到样品密度, 由阻抗分析仪测量的样品低频电容和高频电容计算得到样品的自由与夹持介电系数。根据以上数据可计算样品的谐振频率, 相反, 测量出样品的一部分谐振频率, 也可对未知的弹性和压电系数进行反演。

2 结果与讨论

2.1 气氛对 LGT 晶体高温电阻率的影响

图 2 为 LGT 和 LGAT 晶体在氧气、氮气、氩气气氛中的高温电阻率测试结果。如图 2(a) 所示, 在氮气中, LGT 晶体在 400~525 °C 范围的电阻率最高, 525 °C 电阻率为 $1.33 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$; 当温度超过

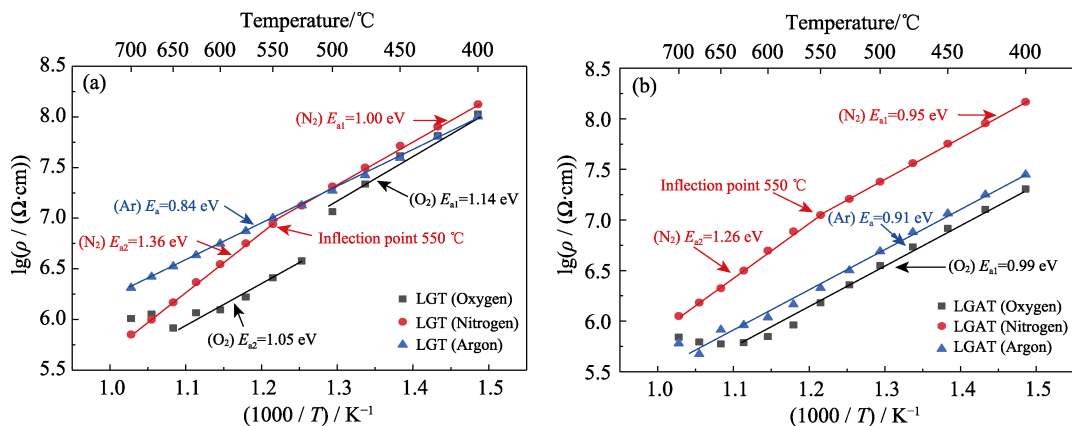


图 2 LGT 与 LGAT 晶体在不同气氛下的高温电阻率
Fig. 2 High temperature resistivities of LGT and LGAT crystals in different atmospheres
(a) LGT; (b) LGAT

525 °C 时, LGT 晶体在氩气中电阻率最高, 700 °C 时电阻率高达 $2.05 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。LGT 高温电阻率拟合曲线, 在氩气中是一条直线; 在氮气中明显以 550 °C 为拐点, 分为两段; 在氧气中, 500~525 °C 范围 LGT 的电阻率下降幅度较大, 电阻率变化率有小幅度的变化, 650 °C 左右, LGT 的电阻率达到最低值。

图 2(b) 为 LGAT 晶体在氧气、氮气、氩气气氛中的高温电阻率测试结果。LGAT 在氮气中的高温电阻率最高, 700 °C 时电阻率仍然高达 $1.12 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 略低于纯 LGT 晶体, 且高温电阻率变化曲线以 550 °C 为拐点, 分为两段。在氩气中, LGAT 的高温电阻率拟合曲线是一条直线。在氧气中, 400~625 °C 范围, LGAT 晶体的高温电阻率拟合曲线是一条直线, 温度高于 625 °C 时, LGAT 晶体的高温电阻率几乎保持不变。

与纯 LGT 晶体相比, 掺 Al 离子的 LGAT 晶体在 400~575 °C 范围内, 氮气气氛中的电阻率明显高于其他气氛(如图 2(b) 所示), 略高于 LGT 晶体。在 400~650 °C 范围, LGAT 晶体在氧气气氛中的电阻率最低, 650 °C 时电阻率仅为 $5.93 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, 相比之下低一个数量级。

LGT 和 LGAT 晶体在不同气氛、不同温度区间中有不同的活化能, 结果如表 1 所示。在氮气气氛中, LGT 和 LGAT 晶体的高温电阻率曲线都是以 550 °C 为拐点, 将曲线分为两段, 分别对应于两个活化能, LGT 晶体为 1.0 和 1.36 eV; LGAT 晶体为 0.95 和 1.26 eV。在氧气气氛中, LGT 晶体的高温电阻率曲线在 525 °C 时有较大的变化, 在 400~500 °C 范围, 对应的活化能为 1.14 eV, 而在 525~650 °C 范围对应的活化能为 1.05 eV。相应地, LGAT 晶体在 400~650 °C 范围对应的活化能为 0.99 eV。在氩气气氛中, LGT 和 LGAT 在 400~700 °C 范围

的高温电阻率曲线都可以拟合成一条直线(即对应单一活化能), 对应的活化能分别为 0.84 和 0.91 eV。这主要是因为, 氩气是惰性较强的气体, LGT 和 LGAT 晶体在氩气气氛中活化能没有发生改变, 即导电机理没有发生变化。然而, 在氩气气氛中, LGT 晶体的电阻率($2.05 \times 10^6 \sim 1.00 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)比 LGAT 晶体($6.00 \times 10^5 \sim 2.80 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)高 3 倍。原因可能在于: 本工作所用 LGAT 晶体中 Al 离子的掺杂浓度并不是经实验优化后的最佳值, 该浓度不但没有提高 LGT 晶体的高温电阻率, 反而降低了其电阻率, 说明需要探索合适的掺杂浓度才能起到提高 LGT 晶体电阻率的效果。与本研究所用的 LGAT(La₃Ga_{5.2}Al_{0.3}Ta_{0.5}O₁₄, Al=0.3)晶体相比, Takeda 等^[15]发现 LGAT(La₃Ga₅Al_{0.5}Ta_{0.5}O₁₄, Al=0.5)的高温电阻率比纯 LGT 晶体高一个数量级。因此, 优化 Al 离子的掺杂浓度才能有效提高 LGT 晶体的高温电阻率。

在氧气气氛中, 在低温段 LGT 晶体的高温电阻率($1.02 \times 10^6 \sim 1.06 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)明显高于 LGAT 晶体($6.91 \times 10^5 \sim 2.02 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)。但随着温度升高, 特别是温度高于 625 °C 时, 二者的电阻率曲线均趋于平稳。这可能是温度高于 625 °C 时, 处于氧气气氛中的 LGT 和 LGAT 晶体中的氧空位浓度迅速减小, 最后趋于饱和, 因此电阻率随温度升高变化不明显。根据相关报道, LGT 晶体在 600 °C 以下时以电子导电为主, 而在 700 °C 以上以离子导电为主^[16]。高温下, 氧空位和镓空位是不同的载流子, 它们通过固体电解质参与电荷转移并控制其体电阻^[17]。当施加电场时, 氧空位冲向带负电的电极(阴极), 导致正极(阳极)处的氧离子过量, 而镓空位冲向阳极, 导致阴极处的镓离子过量。氧和镓离子似乎是参与近电极电化学反应的活性粒子。因此, 在纯氧气气氛中, 高温下的氧气可能参与带负电的电极处的电化学反应并使晶体内的氧离子增多, 也就是说晶体中的氧空位减少, 使晶体 N 型载流子过剩, 从而导致 LGT 和 LGAT 晶体的电阻率均低于其他气氛中高温电阻率。

在氮气气氛中, LGAT 晶体的高温电阻率略高于 LGT 晶体, 且两者的高温电阻率曲线都以 550 °C 为拐点分为两段, 分别对应于不同的活化能。高于 550 °C 时, 活化能都有增加。据报道, 在高温真空环境中, LGS 晶体表面的镓会减少, 晶体表面附近的氧也会减少, 形成镓空位和氧空位^[18]。加上, 测试时电极所处的环境是高温放电环境, 在这种条件下, 氮气可能会与少量的氧反应, 生成 N₂O^[19]。氧的消耗在晶体中会产生大量的氧空位, 而氧空位

表 1 LGT 和 LGAT 晶体在不同气氛中的活化能

Table 1 Activation energy of LGT and LGAT crystal in different atmospheres

Atmosphere	T/°C	E _a (LGT)/eV	E _a (LGAT)/eV
Oxygen	400-500	1.14	0.99
	525-650	1.05	
Nitrogen	400-550	1.0	0.95
	550-700	1.36	1.26
Argon	400-700	0.84	0.91

Note: T is the test temperature and E_a is the activation energy of the crystal

刚好可以中和晶体 N 型载流子,使其电阻率高于其他气氛中的 LGAT 晶体。然而,随着温度升高,一部分 N_2O 又重新分解成氮气和氧气,氧气又重新进入晶体,晶体中氧空位减少, N 型载流子过剩,整体又呈现出 N 型载流子导电特性,且电阻率的下降速度也更快。

2.2 LGT 晶体全矩阵材料系数定征结果

采用千分尺精确测量了用于 RUS 测试的 LGT 晶体样品的尺寸,具体为 $4.854\text{ mm} \times 5.039\text{ mm} \times 4.704\text{ mm}$,计算得到密度为 6.109 g/cm^3 。

LGT 晶体属于三方晶系,32 点群,独立的材料系数共有 10 个,其中包括 6 个独立的弹性系数 ($c_{11}^E, c_{12}^E, c_{13}^E, c_{14}^E, c_{33}^E$ 和 c_{44}^E), 2 个独立的压电系数 (e_{11} 和 e_{14}), 以及 2 个独立的介电系数 (ε_{11}^S 和 ε_{33}^S)。如表 2 所示, LGT 晶体的夹持介电常数 ε_{11}^S 随着温度升高由 18.6 增大到 19.8 (400 °C); 而 ε_{33}^S 则由 75.9 下降到 59.7。

20 和 400 °C 下的 LGT 晶体样品超声谐振谱图如图 3 所示,随着温度升高,谐振频率会发生漂移,有些模式谐振频率大,有些反而变小。超声谐振谱图中每一个峰对应一个谐振频率,对若干谐振频率进行识别,即可对弹性和压电系数进行反演。采用不同超声探头测量 20 与 400 °C 下的超声谐振谱,因此幅度差异较大,但 RUS 技术不依赖幅度,只与谐振峰频率有关。为了便于比较,对 20 °C 下超声谐振谱幅度增大了 10 倍。

利用表 2 中夹持介电系数,根据所识别的若干谐振频率即可对 LGT 晶体样品的弹性系数和压电系数进行反演。一般,反演过程中采用谐振频率数目越多,反演结果越可靠。表 3 为反演得到的 LGT 晶体样品的恒电场弹性系刚度和压电应力系数,反演过程中采用了 100 个谐振模式。

利用表 2 和表 3 中的数据,根据压电材料系数之间的变换公式(式(3~9)),可计算出 LGT 晶体的全矩阵材料系数,如表 4 和表 5 所示。

$$e_{mi} = d_{mj} c_{ji}^E = \varepsilon_{mn}^S h_{ni} \quad (3)$$

$$\varepsilon^T - \varepsilon^S = d e^t = e d^t = d c^E d^t = e s^E e^t \quad (4)$$

$$\beta^S - \beta^T = g h^t = h g^t = g c^D g^t = h s^D h^t \quad (5)$$

$$s^E - s^D = d^t g = g^t d = d^t \beta^T d = g^t \varepsilon^T g \quad (6)$$

$$c^D - c^E = e^t h = h^t e = e^t \beta^S e = h^t \varepsilon^S h \quad (7)$$

$$d_{mj} = e_{mi} s_{ij}^E = \varepsilon_{mn}^T g_{nj} \quad (8)$$

$$e_{mi} = d_{mj} c_{ji}^E = \varepsilon_{mn}^S h_{ni} \quad (9)$$

其中, e_{mi} 为压电应力常数, d_{mi} 为压电应变常数, h_{ni} 为压电刚度常数, g_{ni} 为压电电压常数, c^E 为短路弹性刚度系数, c^D 为开路弹性刚度系数, s^E 为短路弹性柔顺系数, s^D 为开路弹性柔顺系数, β^T 为自由介质隔离率, β^S 为夹持介质隔离率。由表 4 和表 5 可知, LGT 晶体的力学和压电性能较好,随

表 2 LGT 晶体夹持介电常数

Table 2 Clamping dielectric constant of LGT crystal

$T/^\circ\text{C}$	$\varepsilon_{11}^S / \varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^S / \varepsilon_0$
20	18.6	75.9
400	19.8	59.7

Note: T is the test temperature, ε_{11}^S and ε_{33}^S are the clamping permittivity, ε_0 is the absolute permittivity

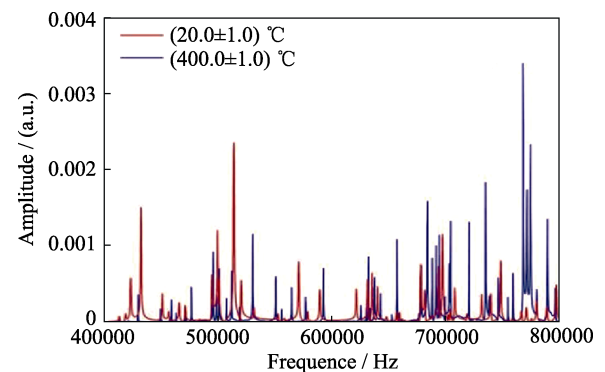


图 3 20 与 400 °C 下 LGT 晶体超声谐振谱
Fig. 3 Ultrasonic resonance spectra of LGT crystal at 20 and 400 °C

表 3 LGT 晶体弹性和压电系数反演结果

Table 3 Inversion results of LGT crystal elasticity and piezoelectric coefficient

$T/^\circ\text{C}$	Elastic coefficient/($\times 10^{10}, \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)						Piezoelectric coefficient/($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$)	
	c_{11}^E	c_{12}^E	c_{13}^E	c_{14}^E	c_{33}^E	c_{44}^E	e_{11}	e_{14}
20	18.586	10.524	9.785	1.353	26.003	5.093	-0.439	0.123
400	18.346	10.314	9.694	1.256	25.340	5.056	-0.429	0.209

Note: T is temperature, $c_{11}^E, c_{12}^E, c_{13}^E, c_{14}^E, c_{33}^E$ and c_{44}^E are elastic coefficients, e_{11} and e_{14} are piezoelectric coefficients

着温度升高, 弹性系数略有降低(例如: c_{11}^E 由 18.586 下降到 18.346), 压电系数 d_{11} 变化非常小。需要指出是, 因为谐振频率对 e_{14} 变化不敏感, 故定征误差可能比较大, 而且现有的常用定征技术难以对 e_{14} 进行准确定征。

根据表 4 和表 5 中的定征结果, 结合有限元

软件 Abaqus 计算了 LGT 晶体在 20 和 400 °C 下的谐振频率(各 100 个), 并与测量结果进行对比, 结果如图 4 所示(图 4 中已去除 400 °C 两个测试谐振频率坏点)。由图可以看出, 定征结果和有限元软件的计算得到的谐振频率和测量值非常一致, 二者相差小于 0.73%, 表明定征结果是可靠的。

表 4 20 °C 下 LGT 晶体全矩阵材料系数
Table 4 Full matrix material coefficient of LGT crystal at 20 °C

$c_{ij}^E / (\times 10^{10}, \text{N} \cdot \text{m}^{-2})$						$c_{ij}^D / (\times 10^{10}, \text{N} \cdot \text{m}^{-2})$									
c_{11}^E	c_{12}^E	c_{13}^E	c_{14}^E	c_{33}^E	c_{44}^E	c_{11}^D	c_{12}^D	c_{13}^D	c_{14}^D	c_{33}^D	c_{44}^D				
18.586	10.524	9.785	1.353	26.003	5.093	18.703	10.406	9.785	1.320	26.003	5.102				
$s_{ij}^E / (\times 10^{-12}, \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1})$						$s_{ij}^D / (\times 10^{-12}, \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1})$									
s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{14}^E	s_{33}^E	s_{44}^E	s_{11}^D	s_{12}^D	s_{13}^D	s_{14}^D	s_{33}^D	s_{44}^D				
9.108	-4.509	-1.731	-3.617	5.148	21.56	8.866	-4.268	-1.731	-3.397	5.148	21.36				
$e_{ij} / (\text{C} \cdot \text{m}^{-2})$						$d_{ij} / (\times 10^{-12}, \text{C} \cdot \text{N}^{-1})$									
e_{11}			e_{14}			d_{11}			d_{14}						
-0.439			0.123			-6.43			5.83						
$g_{ij} / (\times 10^{-2}, \text{V}_m \cdot \text{N}^{-1})$						$h_{ij} / (\times 10^8, \text{V} \cdot \text{m}^{-1})$									
g_{11}			g_{14}			h_{11}			h_{14}						
-3.903			3.543			-26.67			7.482						
$\epsilon_{ij}^T (\epsilon_0)$				$\epsilon_{ij}^S (\epsilon_0)$				$\beta_{ij}^T (\times 10^{-4} / \epsilon_0)$				$\beta_{ij}^S (\times 10^{-4} / \epsilon_0)$			
ϵ_{11}^T		ϵ_{33}^T		ϵ_{11}^S		ϵ_{33}^S		β_{11}^T		β_{33}^T		β_{11}^S		β_{33}^S	
19.3		75.9		18.6		75.9		518		132		538		132	

Note: $c_{11}^E, c_{12}^E, c_{13}^E, c_{14}^E, c_{33}^E, c_{44}^E$ are the short circuit elastic stiffness coefficient, $c_{11}^D, c_{12}^D, c_{13}^D, c_{14}^D, c_{33}^D, c_{44}^D$ are the open circuit elastic stiffness coefficient, $s_{11}^E, s_{12}^E, s_{13}^E, s_{14}^E, s_{33}^E, s_{44}^E$ are the short circuit elastic compliance coefficient, $s_{11}^D, s_{12}^D, s_{13}^D, s_{14}^D, s_{33}^D, s_{44}^D$ are the open circuit elastic compliance coefficient, e_{11} and e_{14} are the piezoelectric stress coefficient, d_{11} and d_{14} are the piezoelectric strain coefficient, g_{11} and g_{14} are the piezoelectric voltage constant, h_{11} and h_{14} are the piezoelectric stiffness constant, ϵ_{11}^T and ϵ_{33}^T are the free dielectric coefficient, ϵ_{11}^S and ϵ_{33}^S are the clamping dielectric coefficient, β_{11}^S and β_{33}^S are the clamping dielectric isolation rate, β_{11}^T and β_{33}^T are free medium isolation rates

表 5 400 °C 下 LGT 晶体全矩阵材料系数
Table 5 Full matrix material coefficient of LGT crystal at 400 °C

$c_{ij}^E / (\times 10^{10}, \text{N} \cdot \text{m}^{-2})$						$c_{ij}^D / (\times 10^{10}, \text{N} \cdot \text{m}^{-2})$									
c_{11}^E	c_{12}^E	c_{13}^E	c_{14}^E	c_{33}^E	c_{44}^E	c_{11}^D	c_{12}^D	c_{13}^D	c_{14}^D	c_{33}^D	c_{44}^D				
18.346	10.314	9.694	1.256	25.340	5.056	18.451	10.209	9.694	1.205	25.340	5.081				
$s_{ij}^E / (\times 10^{-12}, \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1})$						$s_{ij}^D / (\times 10^{-12}, \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1})$									
s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{14}^E	s_{33}^E	s_{44}^E	s_{11}^D	s_{12}^D	s_{13}^D	s_{14}^D	s_{33}^D	s_{44}^D				
9.103	-4.396	-1.801	-3.353	5.324	21.44	8.873	-4.165	-1.801	-3.092	5.324	21.15				
$e_{ij} / (\text{C} \cdot \text{m}^{-2})$						$d_{ij} / (\times 10^{-12}, \text{C} \cdot \text{N}^{-1})$									
e_{11}			e_{14}			d_{11}			d_{14}						
-0.429			0.209			-6.48			7.34						
$g_{ij} / (\times 10^{-2}, \text{V}_m \cdot \text{N}^{-1})$						$h_{ij} / (\times 10^8, \text{V} \cdot \text{m}^{-1})$									
g_{11}			g_{14}			h_{11}			h_{14}						
-3.699			4.190			-24.45			11.89						
$\epsilon_{ij}^T (\epsilon_0)$				$\epsilon_{ij}^S (\epsilon_0)$				$\beta_{ij}^T (\times 10^{-4} / \epsilon_0)$				$\beta_{ij}^S (\times 10^{-4} / \epsilon_0)$			
ϵ_{11}^T		ϵ_{33}^T		ϵ_{11}^S		ϵ_{33}^S		β_{11}^T		β_{33}^T		β_{11}^S		β_{33}^S	
20.6		59.7		19.8		59.7		485		168		505		168	

Note: the same as the note in Table 4

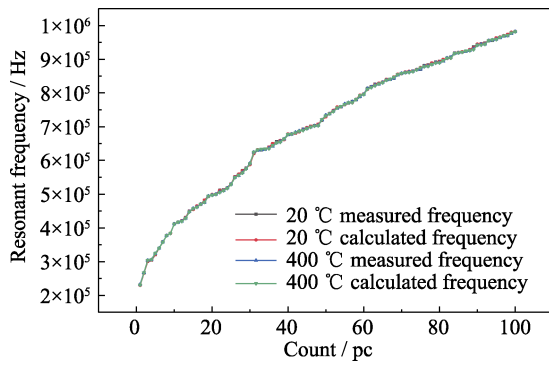


图 4 20 和 400 °C 测量和计算得到的谐振频率

Fig. 4 Measured and calculated resonant frequencies at 20 and 400 °C

3 结论

本工作分别研究了 LGT 和 LGAT 晶体在氧气、氮气、氩气中的电阻率随温度的变化关系(400~700 °C)。结果表明,在氧气气氛中, LGT 和 LGAT 晶体的电阻率最低。在氮气气氛中,测试温度范围内 LGT 和 LGAT 晶体的电阻率曲线都可以拟合成一条直线,显示其导电机制不变。在氩气气氛中, LGT 和 LGAT 晶体的电阻率曲线都以 550 °C 为拐点,分为两段,分别对应两个不同的活化能。对于 LGT 晶体,400~525 °C 范围内,氮气气氛中的电阻率最高,封装气氛适合选择氮气气氛;在 525~700 °C 的范围内,氩气气氛中的电阻率最高,封装气氛适合选择氩气气氛。对于 LGAT 晶体,在 400~700 °C 的范围内,氮气气氛中的电阻率最高,封装气氛适合选择氮气气氛。本研究结果为 LGT 和 LGAT 晶体封装气氛的选择指明了方向。

采用超声谐振谱技术定征了 LGT 晶体室温和 400 °C 高温下的全矩阵材料系数,并采用有限元软件结合定征结果计算了谐振频率。对比计算的谐振频率和测量的谐振频率,发现两个结果几乎一致。故采用超声谐振谱技术定征的 LGT 晶体全矩阵材料系数是可靠的。结果表明:从室温到 400 °C,晶体的弹性系数略有降低,而压电系数 d_{11} 几乎保持不变,说明 LGT 晶体的电弹性能非常稳定,适合用于制作高温压电传感器。

致谢

感谢中国科学院上海硅酸盐研究所李宜冠博士和周志勇研究员在 LGT 晶体高温电阻率测试过程

中提供的大量帮助和有益讨论。

参考文献:

- [1] YANG H P, ZHOU X F, FANG H J, *et al.* Study on field-induced strain properties of sodium bismuth titanate based lead-free ferroelectric ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(6)**: 603.
- [2] WEI Z Q, XIA X, LI Q, *et al.* Preparation and properties of barium titanate/calcium silicate composite bioactive piezoelectric ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(6)**: 617.
- [3] NAN B, ZANG J D, LU W L, *et al.* Research progress in manufacturing piezoelectric ceramics with additives. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(6)**: 585.
- [4] BARDONG J, BRUCKNER G, KRAFT M, *et al.* Influence of Packaging Atmospheres on the Durability of High-temperature SAW Sensors. IEEE International Ultrasonics Symposium, Rome, Italy, 2009: 1680.
- [5] TIAN S, LI L, LU X, *et al.* Electrical conduction mechanism of rare-earth calcium oxyborate high temperature piezoelectric crystals. *Acta Materialia*, 2020, **183**: 165.
- [6] LUCAS K, BOUCGY S, BELANGER P, *et al.* High-temperature electrical conductivity in piezoelectric lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 2022, **131(19)**: 194102.
- [7] OGI H, NAKAMURA N, SATO K, *et al.* Elastic, anelastic, and piezoelectric coefficients of langasite: resonance ultrasound spectroscopy with laser-Doppler interferometry. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2003, **50(5)**: 553.
- [8] VIJAY S. Defect Chemistry and DFT Modelling of $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$. Oslo, Norway: University of Oslo Department of Chemistry, 2013.
- [9] ZHANG S J, KONG H K, XIA R, *et al.* Growth and high-temperature electromechanical properties of $\text{Ca}_3\text{NbX}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (X= Ga and Al) piezoelectric crystals. *Solid State Communications*, 2010, **150(9/10)**: 435.
- [10] SHI X Z, YUAN D R, YIN X, *et al.* Crystal growth and dielectric, piezoelectric and elastic properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal. *Solid State Communications*, 2007, **142(3)**: 173.
- [11] SEH H, TULLER H L, FRITZE H. Langasite for high-temperature acoustic wave gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, **93(1/2/3)**: 169.
- [12] FRITZE H, SEH H, TULLER H L, *et al.* Operation limits of langasite high temperature nanobalances. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21(10/11)**: 1473.
- [13] XIONG K N, ZHENG Y Q, TU X N, *et al.* Growth and high temperature properties of $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals with ordered langasite structure. *Journal of Crystal Growth*, 2014, **401**: 820.
- [14] TANG L G, ZHUANG M H, LI H. Application of ultrasonic resonance spectroscopy in characterization of piezoelectric materials. *Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2019, **47(6)**: 44.
- [15] TAKEDA H, TANAKA S, LZUKAWA S, *et al.* Effective substitution of aluminum for gallium in langasite-type crystals for a pressure sensor use at high temperature. IEEE International Ultrasonics Symposium. Rotterdam, 2005: 560.
- [16] BJORHEIM T S, SHANMUGAPPIRABU V, HAUGSRUD R, *et al.* Protons in piezoelectric langatate: $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$. *Solid State Ionics*, 2015, **278**: 275.
- [17] ANFIMOV I M, BUZANOV O A, KOZLOVA A P, *et al.* Impedance spectroscopy study of lanthanum-gallium tantalate single crystals grown under different conditions. *Modern Electronic Materials*, 2019, **5(2)**: 41.
- [18] MALINKOVICH M D, PARKHOMENKO Y N, SKRYLEVA E A, *et al.* XPS study of gallium loss from langasite crystal surface under vacuum annealing. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012, **180**: 63.
- [19] JOSEPH M, TABATA H, SAEKI H, *et al.* Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method. *Physica B: Condensed Matter*, 2001, **302**: 140.