

1.3.[01.04.00] ИЛМҲОИ ФИЗИКА
1.3.[01.04.00] ФИЗИЧЕСКИЕ НАУКИ
1.3.[01.04.00] PHYSICAL SCIENCES

1.3.8.[01.04.07]ФИЗИКАИ ҲОЛАТҲОИ КОНДЕНСӢ
1.3.8.[01.04.07]ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
1.3.8.[01.04.07]CONDENSED MATTER PHYSICS

УДК 530.1

**НЕРАЗРУШАЮЩИЙ
МЕТОД КОНТРОЛЯ
ДОБРОТНОСТИ
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛОВ $R_3Sb_5O_{12}$ ($R =$
 Gd, Pr, Nd, Er)**

**УСУЛИ НАЗОРАТИ
СИФАТИ КРИСТАЛҲОИ
ПИЗОЭЛЕКТРИКӢ $R_3Sb_5O_{12}$
($R = Gd, Pr, Nd, Er$)**

**NON-DESTRUCTIVE
METHOD FOR
QUALITY CONTROL OF
PIEZOELECTRIC CRYSTALS
 $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = Gd, Pr, Nd, Er$)**

Умаров Максуджон Файзулович, д.физ.- мат. наук, проф. кафедры биомедицинской техники ФГБОУ ВО «Вологодский государственный университет» (Россия); **Каюмзода Абдумалик Каюм**, к.физ.-мат.наук, доцент кафедры методики преподавания физики ГОУ «ХГУ имени акад.Б.Гафурова» (Таджикистан, Худжанд)

Умаров Максуджон Файзулович, д.и.физ.-мат., проф. кафедры биотехники МТФДБ ТО «Донишгоҳи давлатии Вологда» (Россия); **Каюмзода Абдумалик Каюм**, н.и. физ. – мат., доцент кафедры методики таълими физикаи МДТ «ДДХ ба номи акад. Б.Гафуров» (Тоҷикистон, Хуҷанд)

Umarov Maqsujon Faizuloevich, Dr. of Physics and Mathematics., Professor of the Department of Biomedical EFSBEI HE “Vologda State University”(Russia)

E-mail: umma54@rambler.ru; Kayumzoda Abdumalik Kayum, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics Teaching Methodology, SEI “KhSU named after acad.B. Gafurov”, (Tajikistan Khujand), **E-mail: abdumalik-kosta68@mail.ru**

Ключевые слова: пьезоэлектрик, добротность, квазиупругое рассеяние света, оксид сурьмы

В данной работе предложен неразрушающий метод контроля качества пьезоэлектрических кристаллов семейства антимонитов $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = Gd, Pr, Nd, Er$), основанный на измерении степени деполаризации квазиупругого рассеяния. Метод позволяет определить добротность в любой точке пьезоэлектрического блока, ограниченной только размерами сфокусированного лазерного луча, с точностью 5 %.

Вожаҳои калидӣ: пезоэлектрик, омили сифат, пароканиши нури квазиэластикӣ, оксиди сурма

Дар кори мазкур усули вайроннашавандаи назорати сифати кристаллҳои пезоэлектрикии оилаи стибнитҳои $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = Gd, Pr, Nd, Er$), дар асоси чен кардани дараҷаи деполаризатсияи парокандашавии квазиэластикӣ пешниҳод карда мешавад. Усул имкон медиҳад, ки омили сифат дар ягон нуқтаи блоки пезоэлектрикӣ, ки танҳо бо андозаҳои шӯроҳои лазерии фокусишуда маҳдуд кард бо дақиқии 5% муайян карда шавад.

Key words: piezoelectric, quality factor, quasi-elastic light scattering, antimony oxide

The relevant article proposes a non-destructive method for quality control of piezoelectric crystals of the $R_3Sb_5O_{12}$ stibnite family ($R = Gd, Pr, Nd, Er$), based on measuring the degree of depolarization of quasi-elastic scattering. The method allows you to determine the quality factor at any point of the piezoelectric block, limited only by the dimensions of the focused laser beam, with an accuracy of 5%.

Одним из природных минералов, содержащих сурьму, является антимонит. Крупнейшее месторождение сурьмы – “Скальное” – содержит более 50% запасов сурьмы СНГ, содержание сурьмы в концентрате до 60%. По подтвержденным запасам сурьмы Республика Таджикистан занимает первое место в СНГ и третье в Азии, после Китая и Таиланда. За последние два года в сурьмяном проявлении “Ривути Боло” на территории Горной Матчи были установлены две рудоносные зоны. Протяженность площадей составила до 1,5 тыс. метров, заявил на пресс-конференции начальник Главного управления геологии Таджикистана Илхом Оймухаммадзода

(г. Душанбе, 30.01.2024). Оценивая результаты разведочных работ, он отметил, что таджикское месторождение сурьмы может стать одним из крупнейших мировых залежей [1, с.12-16].

Стоит отметить, что на данный момент Таджикистан является одним из крупнейших поставщиков сурьмы, запасы которой в стране достигают примерно несколько сот тысяч тонн. Ввиду этого изучение соединений семейства антимонитов помимо фундаментальных интересов, имеет прикладное значение и является актуальной.

В последнее десятилетие на основе оксидов сурьмы синтезированы новые соединения с лантаноидами, в которых обнаружены сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства. Одно из таких соединений – антимонит празеодима ($\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$) – родоначальник целого семейства полярных диэлектриков нового структурного типа $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$) [2, с. 494–498, 3, с.1119-1121, 6, с. 857-860].

Важными свойствами кристаллов, позволяющими судить о возможности их практических приложений в радио- и акустоэлектронике, являются их электромеханические параметры (упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические), а также их зависимость от внешних факторов и качества кристаллов. Требования, предъявляемые к параметрам пьезоэлектрических кристаллов, существенно зависят от конкретного практического приложения. Это приводит к необходимости разработки методов их оперативного отбора и контроля качества. Одним из важнейших электромеханических параметров пьезоэлектрических кристаллов, определяющих их качество, является акустическая добротность. Известно, что добротность кристалла определяется наличием в кристаллической решетке различных примесей, неоднородностей, несовершенств и дислокации. В связи с этим, в данной работе мы рассмотрим неразрушающий метод контроля добротности пьезоэлектрических кристаллов $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$), основанный на измерении квазиупругого рассеяния света [8, с.122-126].

Следует отметить, что кубические кристаллы $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$) характеризуются наивысшей симметрией структуры и связанных с ней физических свойств. Кристаллы нецентросимметричного кубического класса (гексатетраэдр) оптически изотропны, обладают всего одним независимым пьезоэлектрическим модулем d_{14} и электрооптическим коэффициентом Γ_{41} ; тремя независимыми упругими постоянными: C_{11}, C_{12}, C_{44} ; одним коэффициентом теплового расширения α и диэлектрической проницаемостью ϵ . Перечисленные независимые коэффициенты тензоров соответствующих физических свойств обусловили относительную простоту применения этих кристаллов в пьезотехнике или электронике. Исследования их колебательных спектров ранее не проводились.

Плоскость рассеяния xu перпендикулярна оптической оси z кристалла, волновой вектор упругой волны, на которой происходит рассеяние, расположен в xu плоскости. Тогда, представляя коэффициенты рассеяния с соответствующими поляризациями как сумму вкладов от всех упругих волн, получим выражение для степени деполяризации ρ [8, с.128-130]:

$$\rho = \frac{a + bc_{44}^1}{c + dc_{44}^1} \text{ и } \frac{\delta\rho^1}{\rho^1} = \frac{\delta c_{44}^*}{c_{44}^*} = Q^{-1}, \quad (1)$$

где a, b, c, d – комбинации фотоупругих констант кристаллов P_{11}, P_{12}, P_{44} ; $\rho^1 = b - \rho$, c_{44}^1 – эффективный упругий модуль, представленный комбинацией упругих констант C_{11}, C_{12}, C_{44} , $c_{44}^* = c + dc_{44}^1$, Q^{-1} – акустические потери, вызванные ослаблением сигнала из-за рассеяния на примесях, дефектах и неоднородностях, изменяющих упругие модули C_{44}^1 .

Таким образом, степень деполяризации рассеянного света непосредственно связана с акустическими потерями и позволяет определить величину добротности из измерения поляризационных характеристик рассеянного света на любом заданном участке кристалла, освещенном сфокусированным лазерным лучом. При этом сканирование лазерного пятна по поверхности кристалла позволяет определить пространственное распределение добротности по объему без разрушения кристалла.

Материал и методы исследования. Нами были исследованы диэлектрические кристаллы $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Nb}, \text{Pr}, \text{Er}, \text{Gd}$) нового семейства. Эти кристаллы были получены гидротермальным методом в лаборатории рентгеноструктурного анализа ФТИ им.

С. У. Умарова АН Республики Таджикистан под руководством Курбанова Х. М. Исследуемые образцы представляли собой параллелепипеды размером $3 \times 4 \times 6$ мм, насыщенно-зеленой окраски, прозрачные в видимой области спектра. Образцы не содержали видимых в микроскоп дефектов или включений.

На рис. 1 представлена функциональная схема установки для определения добротности пьезоэлектрических кристаллов.

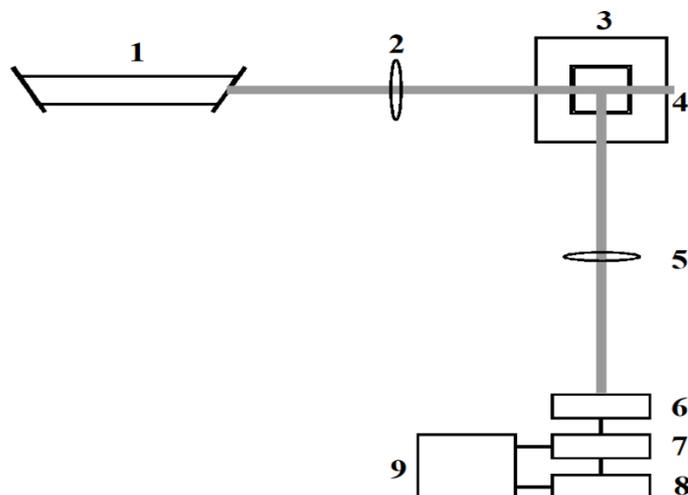


Рисунок 1. Функциональная схема установки для определения добротности пьезокристаллов:

1 – гелий-неоновый лазер ЛГ-38 ($\lambda = 632,8$ нм), 2 и 5 – фокусирующие линзы, 3 – кювета с иммерсионной жидкостью ($n = 1,50$), 4 – образец, 6 – поляризатор, 7 – фотоумножитель ФЭУ-79, 8 – цифровой вольтметр, 9 – микроЭВМ.

Лазерное излучение 1, поляризованное вдоль оптической оси кристалла, проходя через фокусирующую линзу 2, попадает на кювету 3 с образцом 4. Для снижения возможного влияния дефектов поверхности на процесс рассеяния необработанного пьезоэлектрического кристалла образец помещается в иммерсионную жидкость. Рассеянный свет под углом 90° к падающему свету и оптической оси z кристалла собирается линзой 5 через поляризатор 6 на фотоумножитель 7. Усиленный сигнал с фотоприемника подавался на цифровой вольтметр 8 и на один из каналов блока сопряжения микро ЭВМ 9, и измерялась величина интенсивности рассеянного света при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 представлена полученная зависимость интенсивности рассеянного света (I) от положения поляризатора (θ) при различных значениях добротности пьезокристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$.

Как видно из рис. 2 величина интенсивности рассеянного света увеличивается с уменьшением добротности Q . Это наиболее отчетливо проявляется при $\theta = 90^\circ$, т. е. при полном скрещивании поляризатора относительно падающего излучения на образец. Именно эта геометрия рассеяния наиболее чувствительна к качеству исследуемого кристалла. В то же время интенсивность рассеяния в малочувствительной геометрии ($\theta = 0^\circ$) может использоваться в качестве нормировки для контроля мощности возбуждающего излучения. Таким образом, проводятся измерения интенсивности рассеянного излучения для четырех различных направлений поляризации I_{yx} , I_{zx} , I_{zz} и I_{yz} , где $I_{\alpha\beta}$ – интенсивность рассеянного излучения, поляризованного вдоль оси β , при падающем излучении с поляризацией вдоль оси α , где $\alpha = y, z$ и $\beta = x, z$. Используя численные значения четырех интенсивностей, вычисляем степень деполаризации ρ :

$$\rho = \frac{I_{yx} + I_{zx}}{I_{zz} + I_{yz}} \quad (2)$$

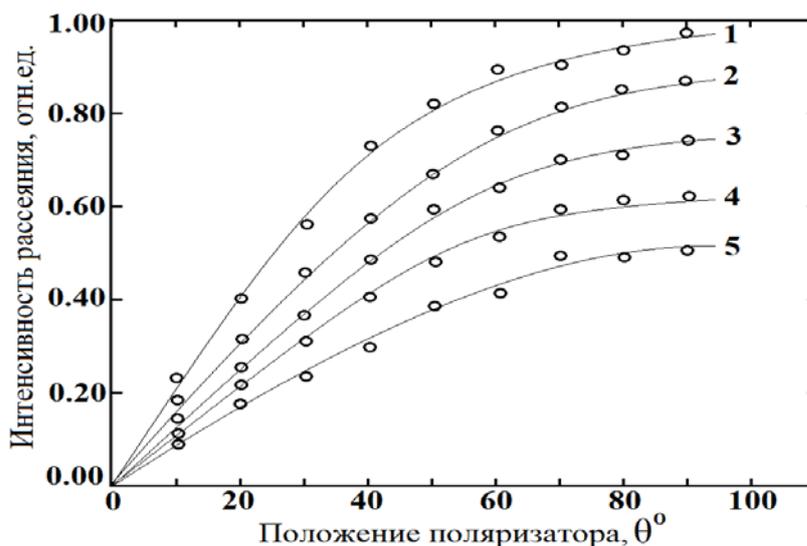


Рисунок 2. Зависимости интенсивности рассеянного света (I) от положения поляризатора (θ°) при различных значениях добротности (Q) $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($1 - 0,05 \times 10^3$; $2 - 0,11 \times 10^3$; $3 - 0,92 \times 10^3$; $4 - 1,12 \times 10^3$; $5 - 1,45 \times 10^3$).

Нами были проведены измерения для кристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с предварительно измеренными значениями добротности $Q = 0,05; 0,11; 0,92; 1,12; 1,45 \times 10^3$. Аналогичные измерения были выполнены также для кристаллов $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ со следующими известными добротностями; $Q = 0,06; 0,09; 0,16; 0,33; 0,89; 1,68 \times 10^3$. На рис. 3 приведена зависимость степени деполяризации ρ от величины добротности Q пьезокристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$. Как видно из рис. 3, степень деполяризации квазиупругого рассеяния действительно коррелирует с величинами добротности пьезоэлектрических кристаллов и зависимость в исследованном диапазоне добротностей близка к экспоненциальной. Разброс величин добротности, вычисленных из 11 серий измерений образцов в одной точке блока, не превышает $< 5\%$. Были также проведены такие измерения для нескольких образцов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с неизвестными добротностями, которая была оценена по полученным результатам. Последующие прямые измерения, выполненные методом пьезорезонанса в АОО «Фонон» (г. Москва), также подтвердили, что точность оптического метода не хуже 5% . Следует отметить, что оптический метод для проведения измерений не требует изготовления пьезорезонатора и позволяет определять добротность любой точки пьезокристалла, ограниченной только размерами пятна сфокусированного лазерного луча.

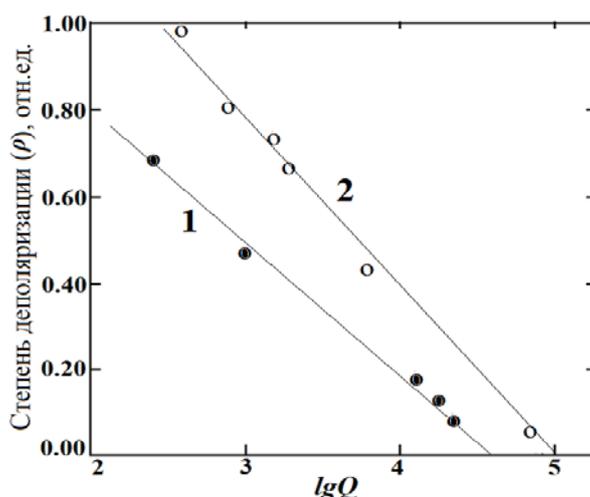


Рисунок 3. Зависимость степени деполяризации (ρ) квазиупругого рассеяния света от добротности образцов (Q) кристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ (1) и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ (2).

В работе предложен неразрушающий метод контроля качества пьезоэлектрических кристаллов, основанный на измерении степени деполяризации квазиупругого рассеяния. Метод

позволяет с 5%-ной точностью определять добротность в любой точке пьезоэлектрического блока, ограниченной только размерами пятна сфокусированного лазерного луча. Это дает возможность отказаться от изготовления пьезоэлементов, механической обработки, полировки кристаллических блоков, нагрева образцов, а также повысить выход пьезорезонаторов, микрогенераторов или фильтров за счет выявления в кристаллическом блоке областей высокой добротности и избежать операции изготовления пьезорезонаторов или других элементов из участков блока с низкой добротностью.

Заключение. Таким образом, предложен неразрушающий метод контроля качества пьезоэлектрических кристаллов, основанный на измерении степени деполяризации квазиупругого рассеяния. Метод позволяет определить добротность в любой точке пьезоэлектрического блока, ограниченной только размерами сфокусированного лазерного луча, с точностью 5 %. Это позволяет устранить операции по изготовлению пьезоэлементов, механическую обработку, полировку кристаллических блоков, нагревание образцов, повысить выход пьезорезонаторов, микрогенераторов или фильтров с высокой добротностью за счет обнаружения областей высокой добротности в кристаллическом блоке, устранить операции изготовления пьезорезонаторов или других элементов из участков блоков с низкой добротностью.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бахтдавлатов, Р.Д. Полезные ископаемые Таджикистана / Р.Д. Бахтдавлатов // Горный журнал.- 2012. -№ 2.- С 12-16.
2. Курбанов, Х.М. Гидротермальный синтез и физико-химические свойства монокристаллов $R_3Sb_5O_{12}$ ($R - La, Pr, Tb, Yb$) со структурой типа $R_3Sb_5O_{12}$ / Х.М. Курбанов, М.Н. Цейтлин, Р.Ч. Бичурин и др. // Доклады АН РТ. – 1981. – Т. 24, № 8. – С. 494–498.
3. Курбанов, Х.М. Кристаллическая структура антимонита празеодима $Pr_3Sb_5O_{12}$ / Х.М. Курбанов, Н.Б. Бутикова, А.Г. Гукалова, В.Т. Глякин // Доклады АН СССР. – 1985. – Т.281, №5. – С.1119-1121.
4. Гукалова, А.Г. Структурные исследования антимонитов празеодима и индия / А.Г. Гукалова, В.Т. Глякин, М.Н. Цейтлин // Координационная химия. – 1987. – Т. 13, № 7. – С. 918-921.
5. Орешонков, А.С. Изучение поведения мягкой моды при структурном фазовом переходе в кристалле $Pr_3Sb_5O_{12}$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / А.С. Орешонков, А.К. Ходжибаев, А.С. Крылов, М.Ф. Умаров, А.Н. Втюрин // Физика твердого тела. – 2015. – № 11. – С. 2218-2221.
6. Oreshonkov, A.S., Krylov A.S., Vtyurin A.N., Khodzhibaev A.K., Umarov M.F. Raman spectroscopy study of the behavior of the soft mode in a structural phase transition in the $Pr_3Sb_5O_{12}$ crystal / A.S. Oreshonkov, A.S. Krylov, A.N. Vtyurin, A.K. Khodzhibaev, M.F. Umarov // Physics of the Solid State. 2016. V. 58. № 4. P. 857-860.
7. Hojiboev, A., Raman spectra and structural phase transition in $Pr_3Sb_5O_{12}$ crystal / A.K. Hojiboev, A.S. Oreshonkov, A.N. Vtyurin, M.F. Umarov // Ferroelectrics. 2015. V. 486. № 1. P. 86-90.
8. Смагин, А.Г. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы / А.Г. Смагин, М.И. Ярославский // – М., Энергия. – 1970 – 183 с.

REFERENCES:

1. Bakhtdavlatov, R.D. Mineral resources of Tajikistan / R.D. Bakhtdavlatov // Mining Journal. 2012. №2.P.12-16.
2. Kurbanov, Kh.M. Hydrothermal synthesis and physicochemical properties of $R_3Sb_5O_{12}$ ($R - La, Pr, Tb, Yb$) single crystals with a structure of the $R_3Sb_5O_{12}$ type / Kh.M. Kurbanov, M.N. Tseitlin, R.Ch. Bichurin et al. // Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. – 1981. – V. 24.- №8. P.494–498.
3. Kurbanov, Kh.M. Crystal structure of praseodymium stibnite $Pr_3Sb_5O_{12}$ / Kh.M. Kurbanov, N.B. Butikova, A.G. Gukalova, V.T. Glyakin // Reports of the USSR Academy of Sciences. – 1985. – V.281,- №5. P.1119-1121.
3. Kurbanov, Kh.M. Crystal structure of praseodymium stibnite $Pr_3Sb_5O_{12}$ / Kh.M. Kurbanov, N.B. Butikova, A.G. Gukalova, V.T. Glyakin // Reports of the USSR Academy of Sciences. – 1985. – V.281.-№5. P.1119-1121.
4. Gukalova, A.G. Structural studies of praseodymium and indium stibnites / A.G. Gukalova, V.T. Glyakin, M.N. Tseitlin // Coordination chemistry. – 1987. – V.13.-№7. P.918-921.

5. Oreshonkov, A.S. Studying the behavior of the soft mode during a structural phase transition in the Pr₃Sb₅O₁₂ crystal using Raman spectroscopy / A.S. Oreshonkov, A.K. Khodzhibaev, A.S. Krylov, M.F. Umarov, A.N. Vtyurin // *Solid State Physics*. – 2015.- №11. P. 2218-2221.
6. Oreshonkov, A.S., Krylov A.S., Vtyurin A.N., Khodzhibaev A.K., Umarov M.F. Raman spectroscopy study of the behavior of the soft mode in a structural phase transition in the Pr₃Sb₅O₁₂ crystal / A.S. Oreshonkov, A.S. Krylov, A.N. Vtyurin, A.K. Khodzhibaev, M.F. Umarov // *Physics of the Solid State*. 2016.- V.- 58.- № 4. P. 857-860.
7. Hojiboev, A., Raman spectra and structural phase transition in Pr₃Sb₅O₁₂ crystal / A.K. Hojibaev, A.S. Oreshonkov, A.N. Vtyurin, M.F. Umarov // *Ferroelectrics*. 2015. V. 486. № 1. P. 86-90.
8. Smagin, A.G. Piezoelectricity of quartz and quartz resonators / A.G. Smagin, M.I. Yaroslavsky // – M., Energy. – 1970 – 183 p.