

KDP 晶体电弹常数的测量

孙云,王圣来,尹鑫,高泽亮,许心光,丁建旭,刘光霞,刘文洁,朱胜军

(山东大学晶体材料国家重点实验室,山东 济南 250100)

摘要:采用 LRC 电桥、谐振法和干涉法分别测量了磷酸二氢钾(KDP)晶体的相对介电常数、弹性应变常数和压电应变常数,并与文献中的相应数值作比较。该文实验测到 KDP 晶体的弹性柔顺系数 $s_{11} = 3.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$, 弹性劲度系数 $c_{11} = 4.6 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$, 与以往相关文献中报道不符;压电应变常数 $d_{14} = 9.51 \times 10^{-12} \text{ C/N}$, 纠正了以往相关文献中的不精确报道;其他电弹系数的测试结果与文献数值相符。

关键词:磷酸二氢钾(KDP)晶体;介电常数;弹性应变常数;压电应变常数

中图分类号:TM22;O782 **文献标识码:**A

Determination of the Electro-elastic Constants of KDP Crystal

SUN Yun, WANG Shenglai, YIN Xin, GAO Zeliang, XU Xinguang, DING Jianxu, LIU Guangxia,

LIU Wenjie, ZHU Shengjun

(State Key Lab. of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: In this paper, the relative dielectric constants, the elastic compliance constants and the piezoelectric strain constants of KH_2PO_4 (KDP) crystal have been determined by the LRC bridge, resonant method and the interferometric method respectively, and these parameters have been compared with those of the literature values. The measured elastic coefficient s_{11} and the elastic stiffness coefficient c_{11} are $3.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ and $4.6 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ respectively, which are different from the values reported in the literature. The measured piezoelectric strain constant d_{14} is $9.51 \times 10^{-12} \text{ C/N}$, thus the value reported in the literatures has been corrected. The other values of electro-elastic constants determined in this test are consistent with the literatures.

Key words: KDP crystal; dielectric constant; elastic compliance constant; piezoelectric strain constant

0 引言

磷酸二氢钾(KDP)晶体具有较大的电光和非线性光学系数,高的光损伤阈值,低的光学吸收及良好的透过波段,因而广泛应用于激光变频、电光调制和光快速开关等高科技领域,是目前唯一可用于惯性约束核聚变(ICF)工程的非线性光学材料^[1]。由于KDP晶体属于典型的脆性材料,具有硬度低、脆性高、易潮解、各向异性及受温度波动影响大等特点,使其在生长、搬运、切割、退火等过程中极易产生开裂,严重影响高质量、大尺寸单晶生长制备加工技术^[2]。目前,KDP晶体的研究工作主要集中在晶体生长和光学质量两方面^[3]。相对于这些成熟的研究领域,KDP晶体力学方面包括力学参数测试、开裂机理探讨等研究报道较少。1946年,W. P. Ma-

son^[4]通过使晶体样品发生共振,测其共振频率,研究了弹性参数随温度的变化。由于时间久远,晶体的原料、生长方法技术及实验仪器设备精度等都有了很大的改观。针对传统降温法生长的KDP晶体,本文采用LRC电桥、谐振法和干涉法测量了其相对介电常数,弹性柔度常数和压电应变常数,为进一步探讨其力学参数及力学测试打下基础。

1 晶体生长

实验采用传统降温法进行KDP晶体生长。采用的晶体原料为德国MERCK公司生产的分析纯级 KH_2PO_4 ,与高纯去离子水配置成 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的KDP饱和溶液,经 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,在1000 mL广口瓶中进行晶体生长;在高于饱和点 2°C 时,向广口瓶中放入Z(沿着Z轴定向切割)切片籽晶

收稿日期:2011-07-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(NSFC50721002)

作者简介:孙云(1984-),女,山东曹县人,博士,主要从事KDP晶体生长与力学的研究。E-mail:sunyunsdu@163.com。通信作者:王圣来,教授。E-mail:slwang67@sdu.edu.cn

(30 mm×30 mm×5 mm),自然降温到饱和点时按照每天生长 3 mm 的速度开始执行降温程序,籽晶通过籽晶架进行正一反一正旋转,转速为 77 r/mm,生长区间为 60~30 ℃,采用 FP21 温度控制器控制溶液的温度,控温精度为 0.02 ℃。

2 测量原理

KDP 晶体在室温下属于四方晶系^[5], $D_{2d}\bar{4}2m$ 点群, $D_{2d}^{12}\bar{1}42d$ 空间群,晶胞参数 $a=b=0.7453$ nm, $c=0.6975$ nm,晶胞含有的分子个数为 4。其介电常数、弹性柔顺系数和压电应变常数矩阵^[6]形式分别为

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} \end{pmatrix}。根据$$

IRE 标准^[7]关于晶体坐标轴的规定,压电坐标轴 x , y 和 z 分别平行于结晶学坐标轴 a , b 和 c 。测量样品各切型如图 1 所示,切型对应的测试系数如表 1 所示。

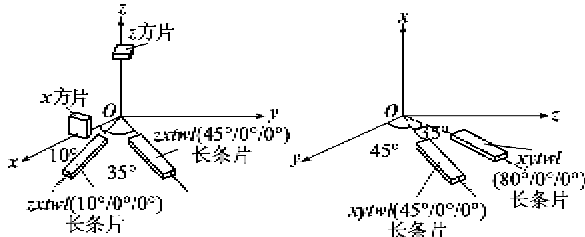


图 1 样品切型

表 1 各样品切型所对应的测试系数

样品切型	被测系数
① x 方片	$\epsilon_{11}, \epsilon_{44}$
② z 方片	$\epsilon_{33}, \epsilon_{66}$
③ $zxtwl(45^\circ/0^\circ/0^\circ)$ 长条片	$s_{11}, d'_{31} = \frac{1}{2}d_{36}$
④ $zxtwl(10^\circ/0^\circ/0^\circ)$ 长条片	$2s_{12} + s_{66}$
⑤ $xytwl(45^\circ/0^\circ/0^\circ)$ 长条片	$s_{33}, d'_{12} = \frac{1}{2}d_{14}$
⑥ $xytwl(80^\circ/0^\circ/0^\circ)$ 长条片	$2s_{13} + s_{44}$

2.1 介电常数的测量原理

用 Agilent4294A 型 LCR 电桥测量晶片的电容 C ,晶体介电常数为

$$\epsilon/\epsilon_0 = Ct/A \tag{1}$$

式中: $\epsilon_0=8.85$ pF/m 为真空介电常数; t 为晶片厚度; A 为晶片面积;用 x 和 z 方片分别测得 ϵ_{11} 和 ϵ_{33} 。

2.2 弹性柔顺常数和压电应变常数的测量原理

谐振法测量 KDP 晶体的弹性柔顺常数^[8]。采用 $zxtwl(\theta/0^\circ/0^\circ)$ 切型样品(厚度 t 沿 z 方向,长度沿 x 方向)长度伸缩振动模式可测量:

$$s'_{11}(\theta) = \frac{1}{4\rho(lf_r)^2} \tag{2}$$

式中: $s'_{11}(\theta)$ 为 $s_{11}(\theta)$ 在新坐标系中的系数; $\rho=2.338$ g/cm³ 为 KDP 晶体的密度; l 为样品长度; f_r 为谐振频率。

采用 $xytwl(\theta/0^\circ/0^\circ)$ 切型样品(厚度 t 沿 x 方向,长度沿 y 方向),长度伸缩振动模式可测量:

$$s'_{22}(\theta) = \frac{1}{4\rho(lf_r)^2} \tag{3}$$

式中 $s'_{22}(\theta)$ 为 $s_{22}(\theta)$ 在新坐标系中的系数。

根据

$$s'_{11}(\theta) = s_{11}(\sin^4\theta + \cos^4\theta) + (2s_{12} + s_{66}) \cdot \sin^2\theta\cos^2\theta \tag{4}$$

采用表 1 中的 ③和 ④切型的样品可求出 s_{11} 和 $2s_{12} + s_{66}$ 。

同理,根据

$$s'_{22}(\theta) = s_{11}\cos^4\theta + s_{33}\sin^4\theta + (2s_{13} + s_{55}) \cdot \sin^2\theta\cos^2\theta \tag{5}$$

采用 ⑤和 ⑥切型的样品可求出 s_{33} 和 $2s_{13} + s_{55}$ 。

由 x 切方片的面切变振动模式可测量

$$\frac{s_{55}}{F^2} = \frac{1}{4\rho(lf_r)^2} \tag{6}$$

其中^[8]

$$F = 1.2916 - 0.0458 \sqrt{\frac{s_{11} + s_{33}}{s_{55}}} \tag{7}$$

将测得的 s_{11} 和 s_{33} 代入式(7)可求得 s_{55} ,将 s_{55} 代入 $2s_{13} + s_{55}$ 求得 s_{13} 。

由 z 切方片的厚切变振动模式可测量

$$\frac{s_{66}}{F^2} = \frac{1}{4\rho(lf_r)^2} \tag{8}$$

其中

$$F_2 = 1.2916 - 0.0458 \sqrt{\frac{s_{11} + s_{22}}{s_{66}}} \tag{9}$$

将测得的 $s_{11} = s_{22}$ 代入式(9)可求得 s_{66} ,将 s_{66} 代入 $2s_{12} + s_{66}$,求得 s_{12} 。

至此,用上述样品取向可求出 KDP 晶体的全

部弹性柔顺常数。

用准静态 d_{33} 测量仪直接测得 d'_{33} 。采用③切型的 $s'_{11}(45^\circ)$ 所激发的共振频率 f_a 和反共振频率 f_r , 结合

$$\frac{k^2}{k^2-1} = -\frac{\pi f_a}{2 f_r} \tan\left(90^\circ \frac{\Delta f}{f_r}\right) \quad (10)$$

$$\Delta f = f_a - f_r \quad (11)$$

$$d'_{31} = k \sqrt{\epsilon_{33} s'_{11}(45^\circ)} \quad (12)$$

$$d_{36} = 2d'_{31} \quad (13)$$

根据旋转切型, 由经验公式

$$d'_{33} = \frac{\sqrt{2}}{4} d_{14} + \frac{\sqrt{2}}{8} d_{36} \quad (14)$$

至此, 用上述样品取向可求出 KDP 晶体的全部压电应变常数。

3 测量与结果

KDP 晶体采用传统水溶液生长, 差重法测其

表 2 室温下 KDP 晶体的弹性、介电和压电系数

$s_{11}/(10^{-11} \text{ m}^2/\text{N})$	$s_{12}/(10^{-11} \text{ m}^2/\text{N})$	$s_{13}/(10^{-11} \text{ m}^2/\text{N})$	$s_{33}/(10^{-11} \text{ m}^2/\text{N})$	$s_{44}/(10^{-11} \text{ m}^2/\text{N})$	$s_{66}/(10^{-11} \text{ m}^2/\text{N})$	参考文献
3.11	-1.3	-0.60	2.10	7.90	16.5	
1.75	-0.4	-0.40	2.00	7.90	16.6	46Mas ^[11]
1.53	0.2	-0.38	1.96	7.75	16.8	46Zwi ^[12]
$c_{11}/(10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{12}/(10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{13}/(10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{33}/(10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{44}/(10^{10} \text{ N/m}^2)$	$c_{66}/(10^{10} \text{ N/m}^2)$	参考文献
4.60	2.3	2.00	5.70	1.27	0.60	
7.20	-0.9	1.50	5.69	1.29	0.63	98Ulr ^[13]
6.91	-0.6	1.22	5.56	1.29	0.60	46Zwi ^[12]
ϵ_{11}/ϵ_0	ϵ_{33}/ϵ_0					参考文献
45.5	25.3					
43.2	20.8					64Bel ^[14]
$d_{14}/(\text{pC}/\text{N})$	$d_{36}/(\text{pC}/\text{N})$					参考文献
9.51	27.9					
1.28	20.9					38Spi ^[15]
$e_{14}/(\text{C}/\text{m}^2)$	$e_{36}/(\text{C}/\text{m}^2)$					参考文献
0.12	0.170					
	0.142					50Van ^[16]

4 讨论

由表 2 可看出, 在 KDP 晶体弹性系数测试中, $s_{13}, s_{33}, s_{44}, s_{66}$ 及 $c_{13}, c_{33}, c_{44}, c_{66}$ 的测试结果与文献报道的数值基本相符; $s_{11} = 3.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 与文献报道的数据差别较大, 高于文献数据近 2 倍, 因此由 s_{11} 派生得出的其他弹性系数 s_{12}, c_{11}, c_{12} 与文献均差别较大, 超出误差范围。

在对 s_{11} 进行测试的实验过程中, 观察到 2 组不同的峰位, 即

$$1) f_a = 1\ 872\ 834, f_r = 1\ 467\ 618.$$

$\rho = 2.338 \text{ g/cm}^3$ ^[10]。测量 KDP 晶体介电常数、弹性柔顺常数和压电应变常数的样品尺寸根据尺寸大小可分为方形片 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 长条片 $12 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 加工误差小于 3%。样品在激励电场方向涂银电极, 电阻小于 $10 \ \Omega$ 。仪器采用 Agilent4294A 型阻抗分析仪和其他电路元件组成的谐振电路。通过所有切型的测试和计算, 得到了 KDP 晶体的压电性质系列参数: 介电常数、压电系数 (d_{ij}) 和弹性系数 (s_{ij})。根据 4 类压电方程的关系, s_{ij} 与 c_{ij} , d_{ij} 与 e_{ij} 存在如下转换关系:

$$c = s^{-1} \quad (15)$$

$$e = d \times c \quad (16)$$

式中 e, d, c 分别为压电系数、压电应变系数、弹性劲度系数。

本次实验测得的 KDP 晶体弹性、介电、压电系数与文献报道的压电性能参数如表 2 所示。

$$2) f_a = 309\ 450, f_r = 254\ 240.$$

其中根据第 1) 组峰位频率得出此次实验结果 $s = 3.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$; 根据第 2) 组峰位频率得出的数据与文献基本相符; 结合本次实验测试 s_{11} 的样品切型及尺寸, f_r 越小其 s_{11} 的测试结果越真实, 因此本文选择第 1) 组峰位频率, 放弃与文献相符较好的第 2) 组峰位频率。同时, 实验测得 KDP 晶体 $d_{14} = 9.51 \times 10^{-12} \text{ C}/\text{N}$, 纠正了以往相关文献中的不精确报道; 其他电弹系数的测试结果与文献数值相符。

(下转第 580 页)