

# КОСМИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОМЕХАНИКА. КОСМИЧЕСКИЕ АППАРАТЫ

УДК 534:621.382

## ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ С УМЕРЕННОЙ И СИЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ ДЛЯ АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ РАДИОЧАСТОТНЫХ ТРАКТОВ И СИСТЕМ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

С.Г. Казанцев, Л.А. Макриденко, Т.Н. Овчаренко  
(ФГУП «НПП ВНИИЭМ»)

*Представлен аналитический обзор наиболее перспективных пьезоэлектрических материалов для создания акустоэлектронных устройств СВЧ радиочастотных трактов и систем контроля параметров КА, а также способов их получения.*

**Ключевые слова:** *нелинейный пьезоэффект, акустооптический преобразователь, коэффициент электромеханической связи, температурный коэффициент частоты, монокристаллы группы лангасита, куб Томсона, конгруэнтное плавление, тройные оксидные системы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, метод Чохральского, ростовые дефекты.*

### Введение

Объективный процесс интеллектуализации изделий ракетно-космической техники (РКТ) обуславливает необходимость разработки и совершенствования сверхминиатюрных устройств для формирования, фильтрации и аналоговой математической обработки сигналов, создания датчиков-преобразователей физических величин (ДПФВ), стойких к воздействию факторов эксплуатационной среды – вибрации, температурных градиентов, вакуума, жесткого ионизирующего излучения.

Системный подход к решению проблемы создания частотно-задающих и частотно-селективных элементов СВЧ-радиочастотных трактов, а также ДПФВ нового поколения может быть обеспечен за счет использования перспективных пьезоэлектрических материалов со сверхнизким потреблением энергии, применения новых технологических методов их получения и обработки.

Возможность и целесообразность использования акустооптических преобразователей на поверхностных (ПАВ) и объемных акустических волнах (ОАВ) для создания частотно-задающих и частотно-селективных элементов СВЧ-диапазона, а также ДПФВ нового поколения, обусловлена малой скоростью акустических волн по сравнению со скоростью света.

Преобразование электромагнитного сигнала в акустический, длина волны которого в  $10^5$  раз

меньше, позволяет не только значительно уменьшить размеры электронных устройств, производящих различные операции над сигналами, но и в ряде случаев осуществить эти операции более простым и рациональным способом [1].

Актуальность разработки акустоэлектронных устройств нового поколения для радиочастотных трактов СВЧ-диапазона обусловлена созданием и модернизацией современных навигационных, поисково-спасательных и глобальных спутниковых систем, сотовой связи, систем беспроводного мониторинга физических величин (температуры, давления и газового состава), радиолокации и пр.

Ключевыми направлениями исследований при создании перспективных акустоэлектронных устройств являются решения физических и технологических проблем, связанных с созданием микроволновых СВЧ-резонаторов на основе ПАВ для диапазона до 2 ГГц и ОАВ – для коротковолновой части СВЧ [1 – 3], в частности:

- разработка новых принципов работы акустических резонаторов и фильтров СВЧ и анализ возможных предельных значений их параметров;
- поиск новых материалов с низкими значениями коэффициента поглощения и температурного коэффициента задержки акустических волн;
- разработка новых и совершенствование существующих методов выращивания пьезоэлектрических монокристаллов;

- разработка способов технологической обработки заготовок пьезоэлектрических монокристаллов;
- разработка способов выращивания пленок и многослойных тонкопленочных структур с заданными акустическими и электрическими свойствами.

Данная работа посвящена аналитическому обзору свойств перспективных термостабильных и высокодобротных пьезоэлектрических монокристаллов с умеренной и сильной электромеханической связью, а также способов их получения.

### Термостабильные пьезоэлектрики с умеренной и сильной электромеханической связью

При распространении в твердом теле упругих волн высоких и сверхвысоких частот с длиной волны до долей микрометра значительную роль играют эффекты фонон-фононного и фотон-фононного взаимодействия [2, 3].

Изучение нелинейных свойств кристаллов имеет важное значение при исследовании структурных фазовых переходов и создании устройств с управляемыми параметрами [4]. В окрестности фазового перехода кристаллическая решетка лабильна, наблюдается сильный ангармонизм фонон-фононного и фотон-фононного взаимодействия [5].

С ростом частоты акустических волн увеличивается их поглощение в твердом теле, причем наименьшее удельное поглощение наблюдается в монокристаллах. Поэтому прогресс в развитии акустоэлектроники в основном определяется появлением новых пьезоэлектрических кристаллов, основными техническими требованиями к которым являются:

- малое поглощение упругих волн (потери при распространении упругих колебаний должны быть менее  $1 \text{ дБ/мкс} \cdot \text{ГГц}^2$ );
- сильная электромеханическая связь ( $K_{ЭМС} \geq 10\%$ );
- наличие особых кристаллографических ориентаций с нулевым температурным коэффициентом частоты (ТКЧ) упругих колебаний или скорости ОАВ и ПАВ.

Начало применения пьезоэлектриков в радиотехнике связывают с моментом использования профессором Дж. Кэди кварцевых пластин в схеме лампового радиогенератора в 1921 г. и выявлением срезов кварца с нулевым ТКЧ в 1935 г.

Высокая термостабильность монокристаллического  $\alpha$ -кварца  $\text{SiO}_2$  (кратковременная стабильность частоты составляет не хуже  $1 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ ) определяется малым внутренним трением (высокой акустической добротностью  $Qf = 1,5 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$ ).

Более высокой стабильностью обладают только квантовые стандарты частоты, поэтому термостабильный и высокодобротный кристаллический кварц и по настоящее время остается основой пьезоэлектроники. Однако, несмотря на наличие термостабильных ориентаций для ОАВ и ПАВ и идеальных упругих свойств, он является слабым пьезоэлектриком, что стимулирует поиск новых термостабильных сильных пьезоэлектриков [6].

В настоящее время известно более полутора тысяч пьезоэлектрических соединений, из них более сотни монокристаллов хорошо изучены. Можно утверждать, что появление нового кристалла с нулевым ТКЧ – весьма редкое событие.

Открытые в 60 – 80-х годах XX в. пьезоэлектрические монокристаллы танталата лития  $\text{LiTaO}_3$ , фосфата алюминия (берлинит)  $\text{AlPO}_4$ , тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и фресонита  $\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{TiO}_8$  имеют сильную электромеханическую связь и нулевой ТКЧ. Однако по совокупности физических свойств эти монокристаллы значительно уступают монокристаллическому кварцу и не могут служить основой акустоэлектронных устройств стабилизации и селекции частоты в радиоэлектронных и оптических системах связи [7].

Исследования кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков молибдата гадолия  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , ванадата кальция  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ , кристаллов со структурой калий-вольфрамовой бронзы – ниобата бария-натрия  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и ниобата бария-стронция  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , обладающих уникальным сочетанием электрооптических, пироэлектрических и фоторефракционных свойств, показали, что ни один из этих монокристаллов не сочетает в себе термостабильные упругие свойства, низкие потери и достаточный для практического применения нелинейный пьезоэффект [8].

В середине 80-х годов XX в. у монокристаллов лантан-галлиевого силиката – лангасита (ЛГС)  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  были обнаружены ориентации с нулевым ТКЧ первого порядка вблизи комнатной температуры и параболической зависимостью частоты от температуры с экстремумом при  $20^\circ\text{C}$  (рис. 1) [2]. Это послужило началом интен-

сивных исследований с целью применения в акустоэлектронике ЛГС и изоморфных ему кристаллов: лантан-галлиевого ниобата – ланганита (ЛГН)  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$  и лантан-галлиевого танталата – лангатата (ЛГТ)  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ .

В результате было установлено, что кристаллам группы ЛГС присуще уникальное сочетание ряда физических свойств, важнейшими из которых являются:

- отсутствие пьезоэлектрического эффекта и фазовых переходов вплоть до температур плавления (свыше  $1000^\circ\text{C}$ );
- наличие кристаллографических ориентаций с взаимной компенсацией положительных и отрицательных температурных зависимостей упругих модулей;
- уникально-низкое поглощение акустических волн ( $0,5 - 1,0$  дБ/мкс·ГГц<sup>2</sup>);
- малая скорость поперечных ОАВ и ПАВ (менее  $2800$  м/с);
- высокий коэффициент электромеханической связи (КЭМС), в 2 – 4 раза превышающий КЭМС  $\alpha$ -кварца;
- высокое удельное электросопротивление;
- низкая деградация поверхности материала при контакте с электродами.

Кроме того, подобие кристаллов ЛГС кварцу (основа обоих кристаллов – оксид кремния) позволяет при изготовлении устройств из кристаллов группы лангасита сохранять все этапы технологического процесса изготовления кварцевых элементов, кроме травления.

Таким образом, к настоящему времени кристаллы группы лангасита являются наиболее перспективными пьезоэлектрическими материалами для создания ДПФВ и устройств акустоэлектроники нового поколения и могут с успехом заменить традиционно используемые пьезоэлектрические материалы – пьезокерамику и  $\alpha$ -кварц. В то же время, необходимость получения устойчивых характеристик изготавливаемых из них устройств, ориентированных на работу в условиях переменных температурных и механических нагрузок, требует дальнейшего исследования структурного совершенства кристаллов, а также установления кристаллохимических закономерностей между строением и их механическими свойствами.

В табл. 1 – 4 представлены основные электрофизические свойства пьезоэлектрических материалов, наиболее широко применяемых в акустоэлектронике [9 – 20].

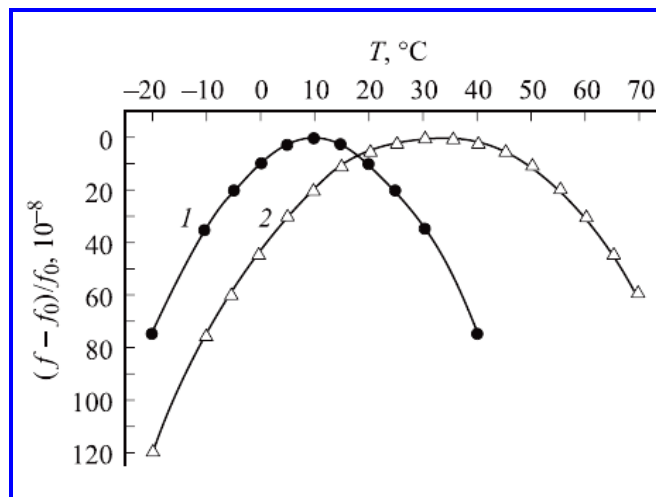


Рис. 1. Зависимость частоты упругих колебаний в ЛГС от температуры на примере контурных колебаний пластин срезов  $YZI$  (1) и  $YZI + 30^\circ$  (2)

#### Структура кристаллов группы лантан-галлиевого силиката

Кристаллы группы ЛГС имеют кристаллическую структуру, аналогичную кальций-галлиевому германату  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ . Лангасит  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  – самый известный кальций-галлогерманат. В целом семейство кристаллов ЛГС насчитывает около ста соединений.

Структура кальций-галлогерманата в общем виде описывается формулой  $A_3BC_3D_2O_{14}$ . Как показано на рис. 2, расположение кислорода в структуре позволяет выделить четыре различных положения катионов. Позицию катиона А в центре составленного из восьми ионов кислорода куба Томсона ( $AO_8$ ) занимают большие катионы, такие как  $\text{Ca}^{3+}$  или  $\text{La}^{3+}$ . В октаэдрической позиции В ( $BO_6$ ) располагаются катионы, степень окисления которых составляет от  $2^+$  до  $6^+$ . Позиции С и D окружены кислородными тетраэдрами  $CO_4$  и  $DO_4$ . Позицию С занимают катионы с радиусом большим, чем катионы, занимающие позицию D.

Большое количество соединений в группе кристаллов ЛГС стало возможным благодаря замещению катионов (табл. 5) [21]. Необходимость получения на основе ЛГС монокристаллов с различными замещениями катионов обосновывается поиском оптимального сочетания их физических свойств для конкретных применений. В частности, это относится к показателям величины пьезоэлектрических модулей и удельного электрического сопротивления.

Таблица 1

**Сравнительные характеристики основных пьезоэлектрических параметров  
монокристаллов для преобразователей на ПАВ**

Кристалл	Ориентация подложки	Скорость ПАВ, м/с	КЭМС, %	Температурная стабильность		Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$
				$1 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	$1 \cdot 10^{-8}/^{\circ}\text{C}$	
<b><math>\alpha</math>-кварц, <math>\text{SiO}_2</math></b>	0°; 132,75°; 0	3157	0,14		-3,2	4,92
<b>Арсенид галлия, <math>\text{GaAs}</math></b>	(100), [110]	2841	0,06	3,5		11,2
	(111), [100]	2822	0,016	–		
<b>Берлинит, <math>\text{AlPO}_4</math></b>	90°; 90°; 80,4°	2717	0,22	0		–
	90°; 90°; 168,7°	2926	0,49	0		
<b>Ортофосфат галлия, <math>\text{GaPO}_4</math></b>	0°; 110°; 0°	2330	0,5	0		–
	90°; 5°; 0°	2501	0,3	–		
	0°; 54,5°; 0°	2342	0,3	0		
<b>Тетраборат лития, <math>\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7</math></b>	45° YZ-срез	3391	1,0	–		12
	90°; 90°; 90°	3510	1,2	0,9		
<b>Германат висмута, <math>\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}</math></b>	(001), [100]	1681	1,36	11,5		38 ( $\epsilon_{11}$ )
	(111), [110]	1708	1,69	11,5		
<b>Ниобат лития, <math>\text{LiNbO}_3</math></b>	127,86° Y-срез	3980	5,5	7,5		85,2 ( $\epsilon_{11}$ ), 28,7 ( $\epsilon_{33}$ )
	Y-срез	3488	4,9	9,4		
	41° Y-срез	4792	17,2	5,0		
	64° Y-срез	4742	11,3	7,0		
<b>Танталат лития, <math>\text{LiTaO}_3</math></b>	X-срез	3290	0,75	1,8		53,6 ( $\epsilon_{11}$ ), 43,4 ( $\epsilon_{33}$ )
	36° Y-срез	4160	5,0	2,8 – 3,2		
<b>Лангасит, <math>\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}</math></b>	0°; 140°; 22,5°	2742	0,32		-7,8	–
	0°; 140°; 25°	2736	0,38		-6,8	27
	0°; 138,5°; 26,7°	2723	0,34		-7,2	28
<b>SNGS, <math>\text{SrNbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}</math></b>	0°; 0°; 90°	2835,8	0,628		-0,99	14
<b>STGS, <math>\text{SrTaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}</math></b>	0°; 0°; 90°	2733,1	0,562		-0,73	13
<b>CNGS, <math>\text{CaNbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}</math></b>	0°; 0°; 90°	2771,6	0,362		-0,37	19
<b>CTGS, <math>\text{CaNbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}</math></b>	0°; 0°; 90°	2906,2	0,261		-0,52	18

Таблица 2

## Сравнительные характеристики основных пьезоэлектрических параметров наиболее распространенных материалов для преобразователей на ОАВ

Кристалл	КЭМС, %	Резонансный промежуток $\Delta f$ , %	Добротность $Q$ , $1 \cdot 10^3$	Температурный коэффициент частоты, $1 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$
$\alpha$ -кварц, $\text{SiO}_2$	7,0	0,25	100	0,5
Ганталат лития, $\text{LiTaO}_3$	2,0	7,00	2	4,0
Тетраборат лития, $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_3$	24,0	4,00	10	6,0
Лангасит, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	15,8	0,90	50	1,6

Таблица 3

## Основные параметры пьезокерамики для преобразователей на ПАВ

Кристалл	Скорость ПАВ, м/с	КЭМС, %	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	Добротность $Q$ , $1 \cdot 10^3$	Температурный коэффициент частоты, $1 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$
Керамика ЦТС 19	2100	0,31	1500 + 300	0,5	21
Керамика ЦТС+Pb (Mn1/3Nb2/3) O3	2340	2,3	735	2,35	17
Керамика ЦТС+Jn (Li, W) O3+MnO	2270	0,1	690	–	18
Керамика В 16, В 17, В 18	2200 – 2400	0,3 – 0,35	300 + 800	1,75	25

Таблица 4

## Поглощение акустических волн и температура Дебая исследованных пьезоэлектрических кристаллов

Кристалл	Точечная группа при $T = 300\text{K}$	Температура Дебая $T_D$ , К	Поглощение акустических волн, дБ/мкс·ГГц <sup>2</sup>			
			Тип и направление распространения упругой волны			
			$L$ , по $X$	$L$ , по $Z$	$S_f$ , по $X$	$S_s$ , по $X$
Селенид цинка, $\text{ZnSe}$	43m	390	9	–	15	20
Молибдат гадолия, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	mm2	420	2	2	6	8
Ванадат кальция, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	3m	465	3	2	–	–
Ниобат бария-стронция (бастрон), $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	4mm	470	2,5	6	3	8
Ниобат бария-натрия (банан), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	mm2	600	1,8	–	–	–
Силикат висмута, $\text{Bi}_2\text{SiO}_7$	23		4 [110]	–	6 [210]	–
Ниобат лития, $\text{LiNbO}_3$	3m		0,4	–	–	–
Лангасит, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	32	742	0,9	1,9	4	3

Кристаллы группы ЛГС формируются слоями, расположенными перпендикулярно кристаллографическому направлению  $[00.1]$ . На рис. 3 представлены слои, составляющие структурную модель кальций-галлогерманата. В слое I большие кубы Томсона  $AO_8$  и  $BO_6$ -октаэдры связаны друг с другом ребрами октаэдров  $BO_6$ . Слой II образован  $CO_4$  и  $DO_4$ -тетраэдрами, связанными углами при вершинах. Слой I содержит меньше и более маленькие по размерам пустоты, чем слой II.

Связь между слоями структуры кальций-галлогерманата представлена на рис. 4.

Как следует из рис. 4,  $BO_6$ -октаэдры сверху и снизу вершинами углов соединяются с тремя  $CO_4$ -тетраэдрами, а ребрами – с кубами Томсона  $AO_8$ .  $DO_4$ -тетраэдры расположены между кубами Томсона, соединяясь с многогранниками  $AO_8$  попеременно сверху тремя ребрами и снизу углом при вершине тетраэдра.  $DO_4$ -тетраэдры с  $BO_6$ -октаэдрами никак не связаны.

Эта тригональная фаза была открыта при изучении кристаллизации граната  $Ca_3GaGe_3O_{12}$  [21] и, как и кварц, принадлежит к классу симметрии 32, пространственная группа  $P321$  (рис. 5) [22].

Но в отличие от кварца, который формирует каркасную структуру (пространственная группа  $P3_121$  или  $P3_221$ ), все кристаллы группы ЛГС имеют слоистую структуру [22]. Общий вид элементарной ячейки ЛГС представлен на рис. 6.

В частности, структура ЛГТ ( $La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$ ) состоит из слоев тетраэдров  $(Ga, Ta)O_4$ , которые, в свою очередь, соединяются с помощью октаэдрически расположенных ионов  $Ga^{3+}$  и восьмерично расположенных в полиэдрах (скрученные кубы Томсона) ионов  $La^{3+}$ . Тетраэдрический ион  $Ga^{3+}$  распределен статически по соответствующим позициям в структуре с ионом  $Ta^{5+}$ .

Одним из недостатков структуры кристаллов группы ЛГС, является некоторая разупорядоченность, возникающая из-за того, что два из катионов в каждом составе (ЛГС, ЛГТ и ЛГН) занимают одно и то же положение в элементарных ячейках кристаллической структуры. В ЛГС это  $Ga^{3+}$  и  $Si^{4+}$ , в ЛГТ –  $Ga^{3+}$  и  $Ta^{5+}$ , в ЛГН –  $Ga^{3+}$  и  $Nb^{5+}$ . Это является причиной беспорядочно распределенного искажения структуры, что является причиной деградации свойств кристалла [23].

Кристаллографические параметры кристаллов группы ЛГС представлены в табл. 6 [23].

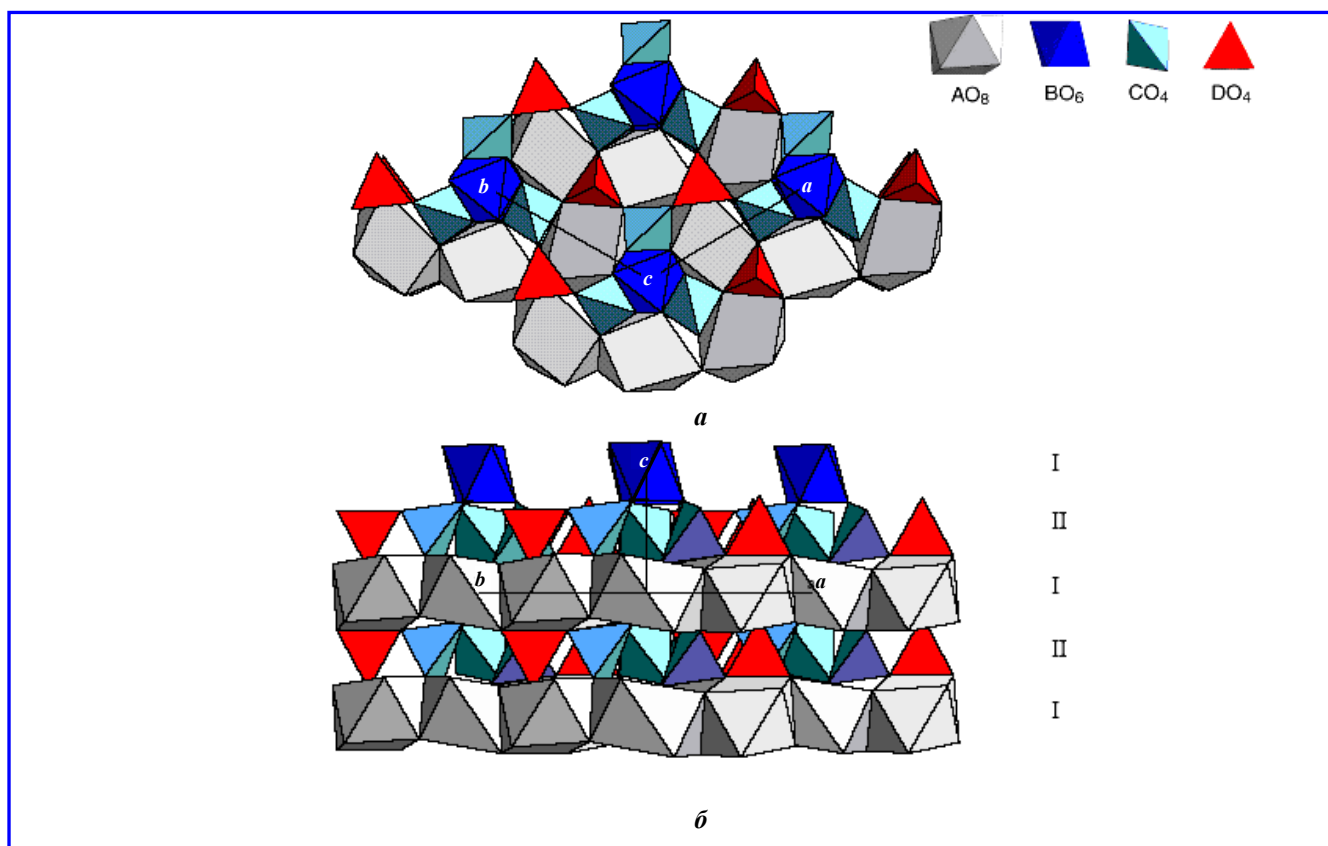


Рис. 2. Структурная модель кальций-галлогерманата: *a* –верху проекция  $[00.1]$ ; *б* –внизу проекция  $[11.0]$ , для наглядности в верхнем слое кубы Томсона опущены

Таблица 5

Возможные замещения катионов в структуре кальций-галлогерманата

Обозначение позиции катиона	Пустоты плотнейшей упаковки	Координационное число	Возможные замещения
A	Додекаэдр (куб Томсона)	8	Na, Ca <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Sr, Pb, Ba, Nd
B	Октаэдр	6	Mg <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , V <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Hf <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , Nb <sup>5+</sup> , Ta <sup>5+</sup> , Sb <sup>5+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , W <sup>6+</sup>
C	Большой тетраэдр	4	Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Ge <sup>4+</sup>
D	Малый тетраэдр	4	Al <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Ge <sup>4+</sup> , Si <sup>4+</sup>

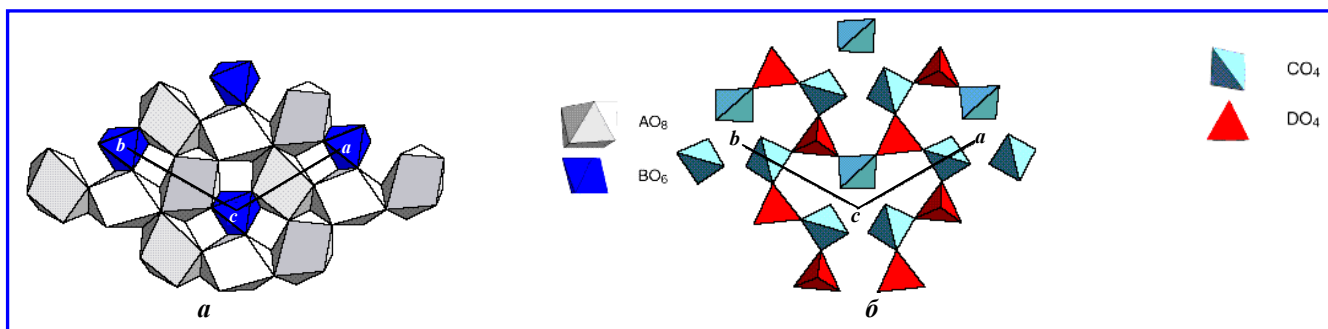


Рис. 3. Слои кальций-галлогерманата в проекции [00.1]: *a* – слой I с кубами Томсона AO<sub>8</sub> и октаэдрами BO<sub>6</sub>; *б* – слой II с CO<sub>4</sub>- и DO<sub>4</sub>-тетраэдрами

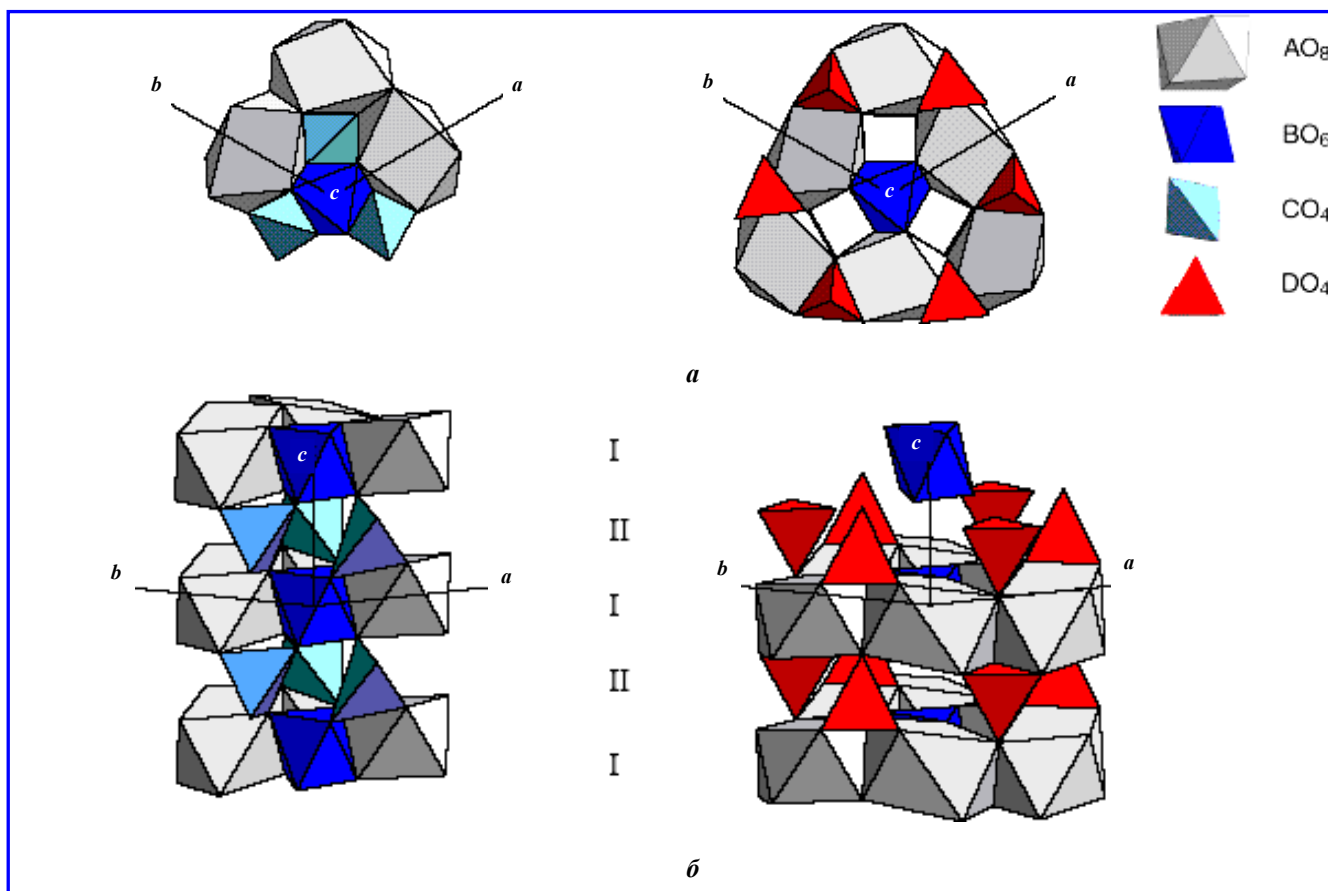


Рис. 4. Связь между слоями кальций-галлогерманата: *a* – сверху в проекции [00.1]; *б* – внизу в проекции [11.0]; слева связь AO<sub>8</sub> – BO<sub>6</sub> – CO<sub>4</sub>, справа связь AO<sub>8</sub> – BO<sub>6</sub> – DO<sub>4</sub>

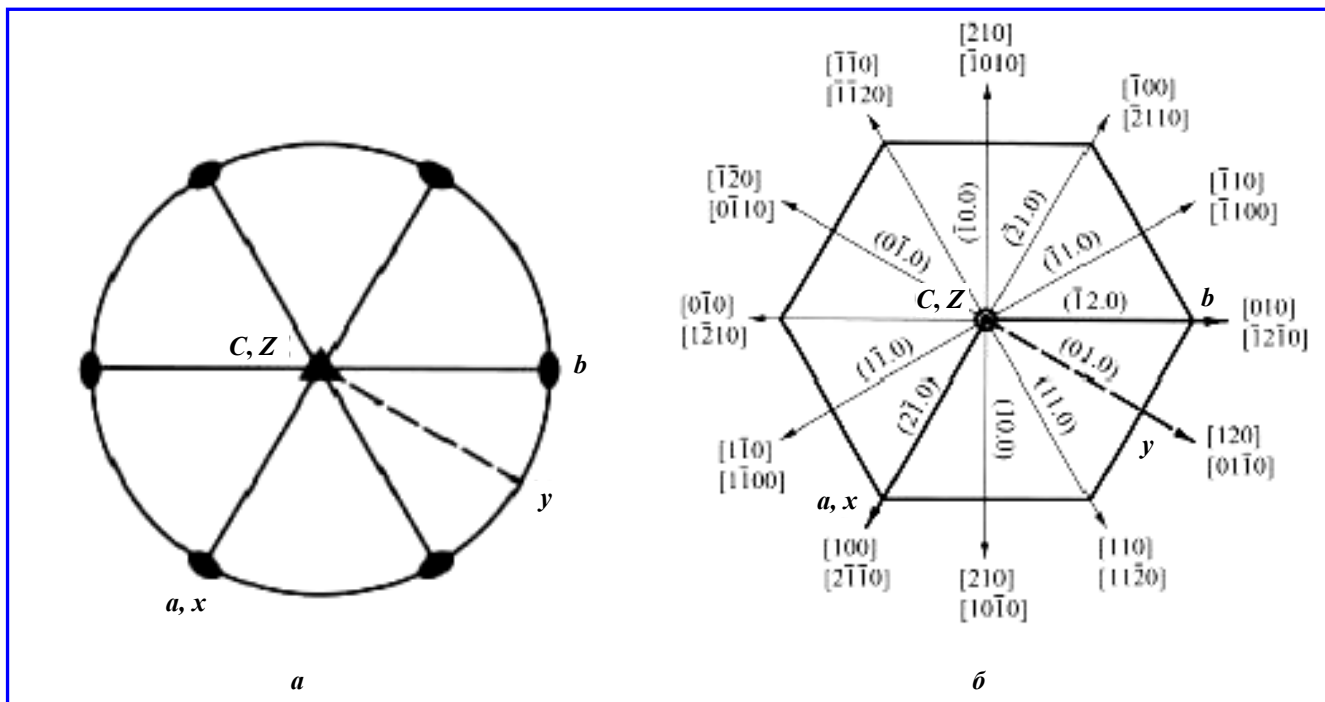


Рис. 5. Кристаллографические направления кристаллов ЛГС: *a* – элементы симметрии кристаллографического класса 32; *b* – системы кристаллографических координат для кристаллов тригональной сингонии

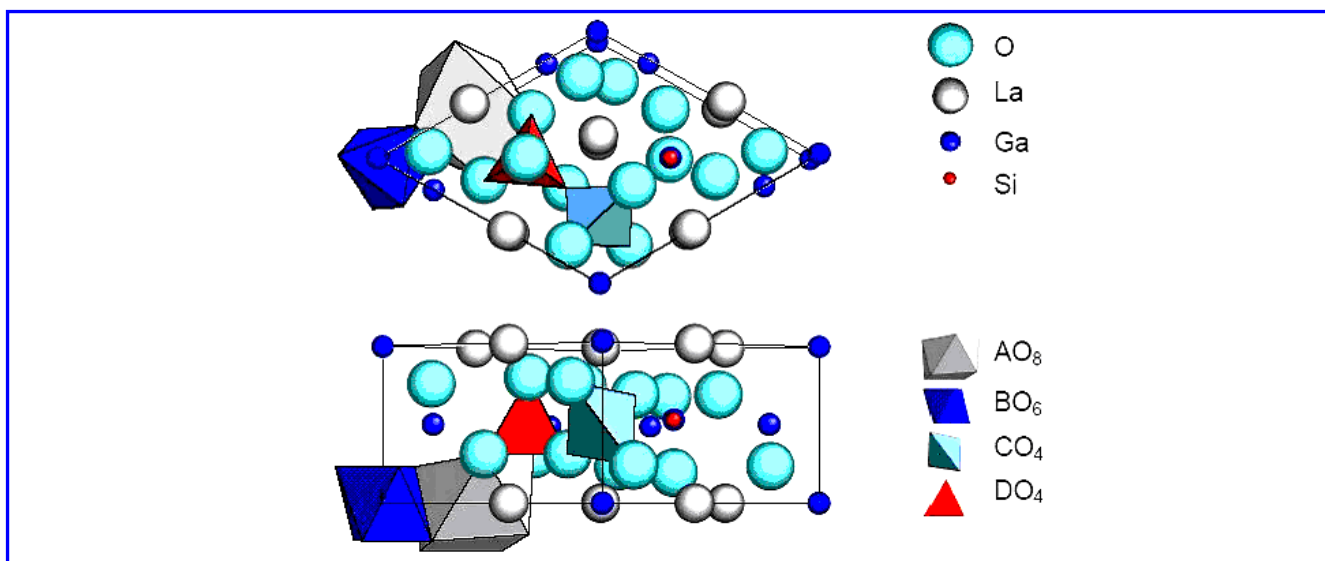


Рис. 6. Элементарная ячейка лангасита: сверху проекция [00.1], внизу проекция [11.0]

Таблица 6

Кристаллографические параметры кристаллов группы ЛГС

Характеристика	Лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	Лангатаг $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$	Ланганит $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$
Параметры решетки, Å	$a_0 = 8,162$ $c_0 = 5,087$ $c_0/a_0 = 0,6233$	$a_0 = 8,228$ $c_0 = 5,124$ $c_0/a_0 = 0,6228$	$a_0 = 8,235$ $c_0 = 5,129$ $c_0/a_0 = 0,6228$
Объем элементарной ячейки, Å <sup>3</sup>	293,48	300,42	301,22
Количество элементов в элементарной ячейке	3×La, 5×Ga, 1×Si, 14×O	3×La, 5,5×Ga, 0,5×Ta, 14×O	3×La, 5,5×Ga, 1×Nb, 14×O



### Физические свойства кристаллов группы лантан-галлиевого силиката

Нецентросимметричные кристаллы, а именно к ним относится лангасит, проявляют ряд специфических свойств, в частности являются полярированными и обладают оптической активностью – способностью вызывать поворот плоскости поляризации проходящего через них монохроматического плоскополяризованного света. Оптическая активность кристаллов характеризуется псевдотензором второго ранга, поэтому её проявляют лишь кристаллы нецентросимметричных классов. Кристаллы энантиоморфных классов симметрии (1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, 23, 432) могут существовать в двух модификациях (правые и левые), и соответственно оптическая активность в таких кристаллах характеризуется противоположными знаками. В одноосных кристаллах средней категории (тетрагональная, гексагональная и тригональная сингонии) вращение плоскости поляризации возможно вдоль направления их единственной оптической оси [24].

Кристаллы группы ЛГС обладают уникальным сочетанием оптико-физических свойств: электрооптическим и пьезооптическим эффектами, линейным и циркулярным дихроизмом. Это обстоятельство создает предпосылки для широкого использования этих кристаллов не только в акустоэлектронике, но и в лазерной технике.

Исследования электрооптических коэффициентов кристаллов группы ЛГС, выполненные в

работе [23], свидетельствуют о возможности изготовления из ЛГС электрооптических затворов с полуволновым напряжением 2250 В для лазеров малой и средней мощности и позволяет частично заменить традиционно используемые кристаллы: дигидрофосфат калия (KDP), основным недостатком которого является высокая гигроскопичность, и пироэлектрик – ниобат лития, имеющий низкую лазерную стойкость.

Лангасит, активированный ионами  $Nd^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ , может быть использован также в качестве сред активных элементов в импульсных (до пикосекундного диапазона) и непрерывных лазерах, генерирующих в ближнем ИК-диапазоне как на фиксированных частотах, так и в режиме перестройки длины волны стимулированного излучения [25].

Монокристаллы группы ЛГС, как и другие кристаллы структуры кальций-галлогерманата, не уступают по своим кристаллохимическим возможностям гранатам и являются высококонцентрированными неодимовыми лазерными материалами. Катионы  $Nd^{3+}$  в этих кристаллах образуют во всем возможном диапазоне концентраций активатора (до  $x = 1$ ) один квазицентр, природа которого связана с разупорядочением матрицы-основы. Этот результат подтверждается рентгеноструктурными данными, которые показали, что катионы  $Nd^{3+}$  ( $La^{3+}$ ) размещаются в полиэдрах с координационным числом равным 8 между слоями тетраэдров  $(Ga,Si)O_4$ , имея ближайшими соседями в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ , кроме  $La(Nd)$ , октаэдрический  $Ga^{3+}$  [21, 26].

Таблица 7

Общие физические свойства кристаллов группы ЛГС

Физическая величина	Лангасит $La_3Ga_5SiO_{14}$	Ланганит $La_3Ga_{5,5}Nb_{0,5}O_{14}$	Лангатат $La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$
Температура плавления, °С	1470	1450	1470
Рентгеновская плотность, г/см <sup>3</sup>	5,733	5,908	6,145
Гидростатическая плотность, г/см <sup>3</sup>	5,670	5,815	6,056
Твердость по Моосу	6,6	–	–
Тепловое расширение, ppm/°С $\alpha_{11} (\parallel a, x)$ $\alpha_{33} (\parallel c, z)$	5,63 4,08	6,67 5,06	6,09 3,83
Теплоемкость $C_p$ , Дж/моль·К	145 (при 27°С)	–	–
Температура Дебая $T_D$ , К	742	–	–
Температуропроводность, Вт/м·К $K_Y (\parallel Y)$ $K_Z (\parallel Z)$	2,4 1,7	– –	– –

Таблица 8

Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства кристаллов

Кристалл, класс симметрии и плотность	$\epsilon_{ij}^S/\epsilon_0$	Срез и форма образца	$e_{ij}$ , К/м <sup>2</sup>	$d_{ij}$ , 10 <sup>-12</sup> К/н	$C_{ij}$ , 10 <sup>11</sup> Н/м $S_{ij}$ , 10 <sup>-12</sup> м <sup>2</sup> /н	$K_{ij}^2$ , %
<b>Ниобат бария-натрия, Ва<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (mm<sup>2</sup>) <math>\rho = 5,35</math> г/см<sup>3</sup></b>	$\epsilon_{11} = 225$ $\epsilon_{33} = 30$	X-пл Y-пл Z-пл	$e_{15} = 2,8$ $e_{24} = 3,4$ $e_{33} = 4,3$	– – –	$C_{55}^E = 0,67$ $C_{44}^E = 0,65$ $C_{33}^E = 1,35$	$K_{33} = 55$ $K_{15} = 22$ $K_{24} = 25$
<b>Ниобат бария-стронция, Ва<sub>0,4</sub>Sr<sub>0,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (4mm) <math>\rho = 5,25</math> г/см<sup>3</sup></b>	$\epsilon_{11} = 930$ $\epsilon_{33} = 1130$	X-бр Z-бр Z-пл	– – –	$d_{31} = 22$ $d_{33} = 135$ $d_{15} = 34$	$S_{11}^E = 5,15$ $S_{33}^D = 8,2$ $S_{44}^D = 11,0$	$K_{31} = 9$ $K_{33} = 40$ $K_{15} = 11$
<b>Лангасит, La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> (32) <math>\rho = 5,74</math> г/см<sup>3</sup></b>	$\epsilon_{11} = 19$ $\epsilon_{33} = 50$	X-бр X-пл Y-пл Y-пл	– $e_{11} = 0,44$ $e_{26} = 0,44$ –	$d_{12} = 6,1$ – – $d_{14} = 5,4$	$S_{11}^E = 8,8$ $C_{11}^D = 19,2$ $C_{66}^D = 4,4$ $S_{44}^E = 21$	$K_{12} = 16$ $K_t = 8$ $K_{26} = 13$ $K_c = 8,5$

Таблица 9

Фотоупругие компоненты и акустооптическая добротность кристаллов

Кристалл	Акустическая волна			Оптическая волна		$P_{ij}$	$M_2$ , 10 <sup>-18</sup> с <sup>3</sup> /г
	Направление	Полярность	Скорость	Направление	Полярность		
<b>Селенид цинка, ZnSe <math>n = 2,66</math> <math>\rho = 5,26</math> г/см<sup>3</sup></b>	001 001 110 110 110	001 110 110 001 110	4,06 2,74 4,55 2,74 1,82	010	100	$P_{11} = 0,175$ $P_{12} = 0,145$ $P_{44} = 0,055$	32 65
<b>Ниобат бария-стронция, Ва<sub>0,4</sub>Sr<sub>0,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> <math>n_e = 2,28</math> <math>n_o = 2,31</math> <math>\rho = 5,25</math> г/см<sup>3</sup></b>	100 100 100 100	100 100 010 001	6,56 6,56 5,16 3,49	010 010 001 010	100 001 Любая Любая	$P_{11} = 0,10$ $P_{31} = 0,16$ $P_{66} = 0,04$ $P_{44} = 0,05$	1,05 2,40 0,31 1,50
<b>Лангасит, La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> <math>n_e = 1,89</math> <math>n_o = 1,91</math> <math>\rho = 5,74</math> г/см<sup>3</sup></b>	100 100 100 001 001 001 010 010	100 100 100 001 001 001 100 ~001	5,77 5,77 5,77 6,75 6,75 2,75 3,00	010 001 010 010 010 001 100	100 010 001 100 001 – 010	$P_{11} = 0,02$ $P_{12} = 0,04$ $P_{31} = 0,12$ $P_{13} = 0,07$ $P_{33} = 0,16$ $P_{66} = 0,01$ $P_{24} = 0,03$	0,015 0,065 0,6 0,12 0,68 0,06 0,25

Беспримесные бесцветные монокристаллы группы ЛГС не имеют значительных полос поглощения в УФ, видимой и ИК-области оптического спектра, и отличаются достаточно высокой прозрачностью. Окислительно-восстановительные процессы и наличие примесей из материала тиглей вызывают появление характерных полос в спектрах поглощения. Для спектров монокристаллов ЛГС, содержащих редкоземельные ионы (РЗИ), характерно наличие полос поглощения трехзарядных ионов (рис. 7) [26].

Общефизические, диэлектрические, пьезоэлектрические, фотоупругие и акустооптические параметры кристаллов группы ЛГС в сравнении с другими пьезоэлектриками приведены в табл. 7 – 9 [5 – 9, 17 – 20, 24 – 27].

#### Выращивание кристаллов группы лантан-галлиевого силиката

Традиционным способом получения монокристаллов группы ЛГС является метод вытягивания из расплава шихты методом Чохральского (рис. 8), включающего следующие стадии [28, 29]:

- термическую подготовку исходных химических реактивов;
- твердофазный синтез шихты лангасита в виде профилированных таблеток заданного размера, которые помещаются в иридиевый тигель;
- установку тигля в тепловой узел, изготовленный из керамики;
- затравление и выход растущего кристалла на диаметр роста;
- вытягивание кристалла из расплава при температуре 1470°C в атмосфере  $\text{Ag} + 2\% \text{O}_2$ ;
- прекращение роста и послеростовой отжиг кристалла.

В настоящее время для выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката широко используется метод Чохральского. Методы выращивания ланганита и лангатата в основном подобны методу выращивания лангасита, но имеют небольшие особенности, так как эти кристаллы имеют более высокую температуру плавления [31].

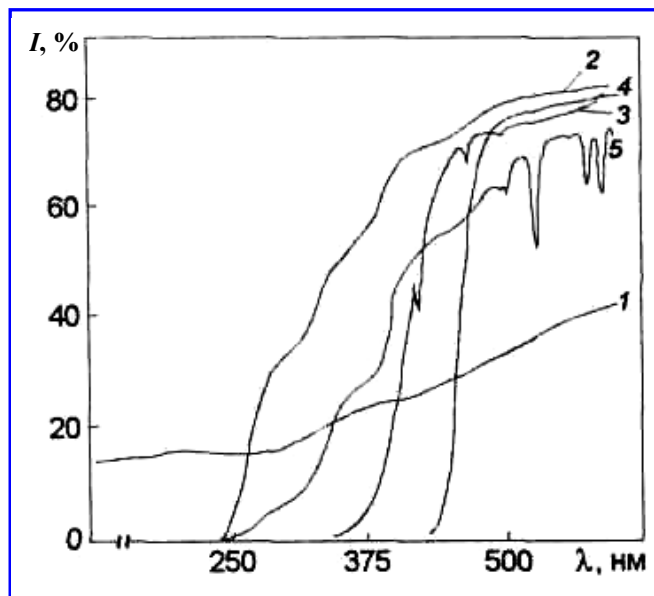


Рис. 7. Спектры оптического пропускания образцов (толщина 2 мм) монокристаллов ЛГС с примесями редкоземельных ионов: 1 – LGS:Pr; 2 – LGS:Lu; 3 – LGS:Eu/Cu; 4 – LGS:Ce; 5 – LGS:Nd; концентрация примесей CTR = 0,2 ат. %

Подготовка шихты осуществляется либо путем наплавления смеси исходных оксидов лантана, галлия и кремния в ростовой тигель, либо методом получения твердой фазы, когда исходные материалы для выращивания приготавливаются посредством нагрева смеси соответствующих окислов до температуры 1200°C с последующей выдержкой при этой температуре от 4 до 5 ч [30].

Кристаллы лангасита и лангатата являются конгруэнтно-плавящимися соединениями в тройных оксидных системах  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ . Отсутствие структурных фазовых переходов и конгруэнтный характер плавления соединений позволяют использовать технологии выращивания монокристаллов группы ЛГС из расплава, но область гомогенности этих составов довольно узка.

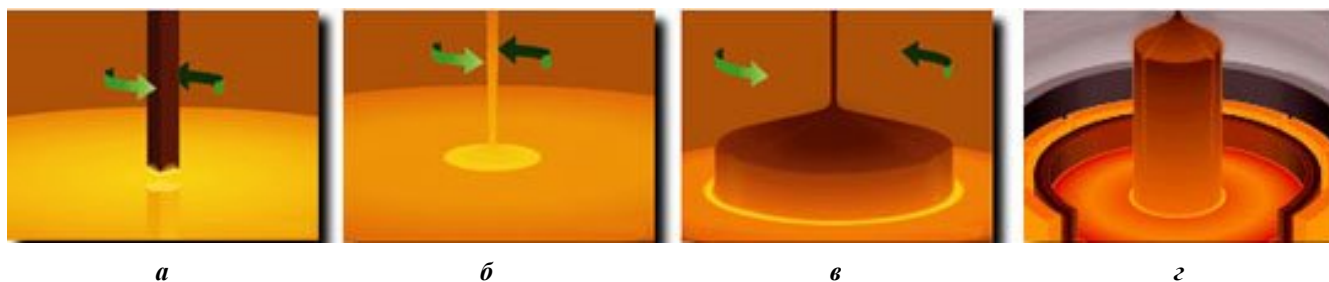


Рис. 8. Этапы выращивания кристалла: а – затравление; б – выход на диаметр роста; в – вытягивание из расплава; г – прекращение роста

В настоящее время для выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката широко используется метод Чохральского. Методы выращивания ланганита и лангатата в основном подобны методу выращивания лангасита, но имеют более высокую температуру плавления [31].

Исходные смеси часто обеспечиваются избытком  $Ga_2O_3$  или  $LaO_3$  для компенсации летучести этих компонентов. Затравка для начального роста формируется путем закалки на Pt-проволоке. Выбор направления роста монокристаллов ЛГС во многом определяется областью их дальнейшего использования. В литературных источниках упоминаются в основном кристаллы, выращенные в направлениях осей  $Z$  и  $Y$ .

Кристаллы, используемые для изготовления активных элементов лазеров, выращиваются в основном вдоль направления оптической оси  $Z$  [00.1]. Выращивание ЛГС в данном направлении сопровождается, как правило, сильной огранкой кристалла. Скорость выращивания вдоль оси  $Z$  более чем в два раза превышает скорость выращивания вдоль оси  $Y$ , которая, в свою очередь, выше скорости вдоль оси  $X$ .

Для изготовления тигля могут быть использованы следующие материалы, способные выдержать температуру расплава ( $1470^\circ C$ ) [32]:

- платина ( $T_{пл} = 1772^\circ C$ );
- сплав платины с родием ( $T_{пл} = 1772^\circ C$ );
- иридий ( $T_{пл} = 2447^\circ C$ ).

В настоящее время для выращивания кристаллов большого диаметра в качестве материала тигля, как правило, используется иридий. Выбор иридия обусловлен тем, что температура его плавления значительно выше, чем у лангасита, что позволяет проводить процесс выращивания в широком интервале температурных градиентов в расплаве и получать монокристаллы, свободные от металлических включений. Платину используют значительно реже из-за более высокой вероятности образования включений платины в кристалле.

Перед выращиванием расплав выдерживают достаточно длительное время для того, чтобы добиться стабильности таких параметров, как вязкость, поверхностное натяжение и плотность.

Осевой температурный градиент в расплаве не должен превышать  $20^\circ C/cm$ . Размер тигля определяется так, чтобы отношение между его диаметром и диаметром растущего кристалла находилось в диапазоне от 1,5 до 2,5. Высота тигля обычно выбирается равной его диаметру [29].

В значительной степени качество монокристалла определяется частотой вращения и скоростью

вытягивания кристалла. Кроме этого важным условием роста для получения совершенных кристаллов является плоский фронт кристаллизации. Инверсия фронта кристаллизации наблюдается в процессе роста конической части, вследствие этого возникает большое количество дефектов в этой части кристалла.

Поэтому частоту вращения выбирают таким образом, чтобы инверсия фронта кристаллизации проходила в нижней части конуса разращивания. Обычно величина скорости вращения растущего кристалла колеблется в диапазоне от 25 до 35 об/мин в зависимости от размера кристалла. Скорость вращения 50 об/мин является максимальной, а 10 об/мин – минимальной. Неравномерность скорости вращения должна быть минимальной: отклонение, достигающее  $\sim 1$  об/мин, приводит к возникновению ростовых дефектов [33, 34].

Скорость вытягивания кристаллов варьируется в пределах 1–6 мм/ч, при этом оптимальным является диапазон 1–2 мм/ч, что обеспечивает высокое качество выращиваемого кристалла. Снижение скорости выращивания ниже 1 мм/ч не приводит к улучшению качества кристалла, но вызывает растравливание его поверхности за счет взаимодействия с парами расплава. При этом длительность процесса значительно увеличивается. Выращивание монокристаллов со скоростями выше 2,5 мм/ч вызывает появление признаков концентричного переохлаждения, а также к снижению оптической прозрачности, появлению рассеивающих центров и блоков [33, 34].

Для устранения внутренних напряжений, возникающих в процессе охлаждения, выращенные кристаллы подвергаются отжигу в течение нескольких часов в температурном диапазоне  $700 - 1100^\circ C$ . Таким образом, значительно уменьшается вероятность возникновения трещин в слитках при их механической обработке [35].

Одним из новых способов синтеза кристаллов группы ЛГС является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС): образующийся в результате окисления оксид галлия вступает в реакцию с оксидом лантана с образованием промежуточной фазы, которая при догорании по достижению температуры порядка  $1400^\circ C$  взаимодействует с оксидом Ga и Si до образования  $La_3Ga_5SiO_{14}$  (рис. 9) [36].

Используемые в настоящее время способы выращивания позволяют получать высокосовершенные монокристаллы группы ЛГС диаметром до 150 мм и массой до 20 кг [37].



Рис. 9. Этапы получения кристаллов методом СВС: *а* – поджиг таблетки из шихты; *б* – начало эндотермической реакции окисления; *в* – развитие реакции окисления и формирование фронта кристаллизации; *г* – движение фронта кристаллизации, завершение реакции и остывание кристалла

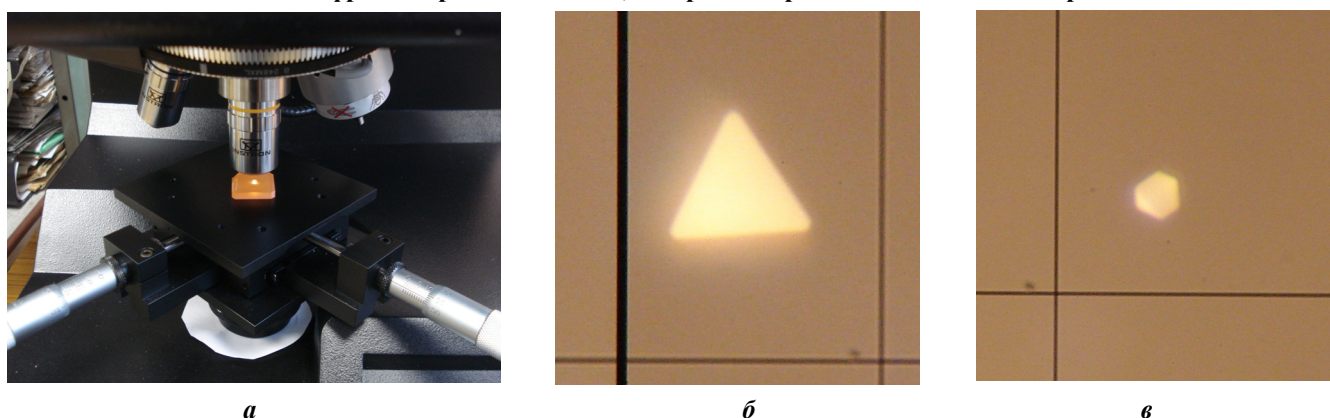


Рис. 10. Пластина монокристалла ЛГС на предметном столике оптического микроскопа (*а*) и обнаруженные в ней объемные ростовые дефекты (*б, в*)

### Ростовые дефекты в кристаллах группы лангасита

Основными дефектами в кристаллах группы лангасита являются точечные дефекты, дислокации и места их выхода на поверхность, включения, пустоты, частицы другой фазы, поры, трещины, полосы роста, блочность, внутренние напряжения, микро-трещины, центры окраски. Преобладание того или иного типа дефектов определяется ростовыми условиями. Они влияют на качество кристаллов а, следовательно, и на качество приборов и устройств, изготавливаемых из них, потому понимание происхождения дефектов является фундаментальным для выращивания высококачественных кристаллов.

Основными внутренними неоднородностями являются объемные дефекты: включения в виде пузырей, полосы роста, блочность. Эти неоднородности связаны с условиями формирования кристалла. Они возникают, когда состав расплава отклоняется от конгруэнтного, или когда при выращивании кристалла происходит резкое изменение скорости роста [38]. Объемный дефект представляет собой поликристаллический ЛГС, возникновение которого связано с нахождением побочной фазы, такой как  $\text{LaGaO}_3$  и/или  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , которая образуется на границе объемного дефекта и монокристалла. Дефект может возникнуть уже на самой ранней стадии выращива-

ния, что указывает на то, что расплав мог содержать побочную фазу в начале кристаллизации или даже перед началом выращивания.

Кристаллы, выращенные при низких скоростях вращения, имеют макродефектную область вдоль кристалла, состоящую из газовых включений и микротрещин. Если в кристалле преобладает естественная конвекция, то в нем могут сформироваться пустоты в пределах конической части роста кристалла. Естественная конвекция возникает при выпуклом в сторону расплава фронте кристаллизации.

Включениями в кристаллах ЛГС могут быть микропузырьки, пустоты, частицы металлического иридия, возникающие из-за взаимодействия расплава с тиглем (рис. 10) [39].

Участки непрозрачных включений формируются в виде зоны внутри кристалла, причем чаще всего образуются в конце роста. Авторы [40] связывают эту особенность со структурным переохлаждением расплава из-за сложности трехкомпонентной системы. Кроме того, расплав имеет малое парообразование, поэтому его состав постоянно изменяется и, как следствие, кристаллы никогда не растут из стехиометрического расплава. Непрозрачные включения могут быть сформированы, прежде всего, за счет внешних возмущений во

время роста, например, механической вибрации. Для того чтобы уменьшить формирование непрозрачных включений, необходимо прецизионное управление начальным составом расплава.

Блочность кристаллов обусловлена большим аксиальным температурным градиентом в зоне кристаллизации. Блоки возникают при разрастании верхнего конуса кристалла, если происходит изменение регулируемых параметров процесса роста, вызывающее резкое расширение и, впоследствии, подплавление конуса. Характер образования блоков указывает на повышенную склонность расплава к переохлаждению [40].

Другой проблемой роста кристаллов большого диаметра является их растрескивание. В большинстве случаев растрескивание начинается только в период охлаждения, первоначально это объяснялось изменением тепловых условий в процессе роста, однако, в последнее время растрескивание кристаллов приписывают проблеме двойникования [38]. Двойники могут быть ростовыми или механическими. Двойникование гораздо реже наблюдается в центре кристалла, где фронт кристаллизации выпуклый в расплав. Эти двойники имеют электрическую природу, так как их граница проходит вдоль оси  $X$ , а ось  $X$  обладает полярностью. Они могут возникнуть, когда радиальный температурный градиент становится слишком велик и двумерные ядра, которые сформировались в центре фронта, не могут двигаться к краю на достаточную длину, чтобы покрыть всю плоскость роста и попадают обратно в расплав. Однако лантан-галлиевый силикат продолжает накапливаться в центре кристалла из-за дальнейшего переохлаждения без достаточного бокового роста, что и является причиной возникновения двойников.

Краткосрочные температурные колебания на фронте кристаллизации могут привести к полосчатости (полосам роста) по длине кристалла. Это означает, что в кристалле появляются области с различным химическим составом, цветом, показателем преломления и другими физико-химическими характеристиками. Обычно полосы роста повторяют форму границы раздела расплав – кристалл. Подбором градиентов температуры, скоростей вытягивания и вращения, обеспечивающих плоскую или слегка выгнутую границу раздела расплав-кристалл, можно существенно уменьшить интенсивность полос роста или же полностью их исключить. Перегрев расплава и несоответствие параметров роста таких, как вращение кристалла и симметричность теплового центра, приводит к увеличению полосчатости.

Для уменьшения полосчатости в процессе роста по методу Чохральского используют уменьшение конвективной неустойчивости, например, введением примесей с коэффициентом распределения  $\leq 1$ , что понижает температуру ликвидуса и приводит к концентрационному переохлаждению, т. е. изменению диффузионного слоя у фронта кристаллизации. Наличие полос роста является причиной возникновения напряжений и дислокаций на их границах, что, в свою очередь, приводит к значительной неоднородности распределения скорости и коэффициентов электромеханической связи для ПАВ и ОАВ как вдоль, так и по диаметру кристалла.

Так как кристаллы ЛГС обладают высокой вязкостью расплава, и рост кристаллов происходит из нестехиометрического состава, это приводит к возникновению морфологической неустойчивости и переохлаждению состава, которые ведут к формированию фасетчатой структуры, а, следовательно, к химической неоднородности.

В кристалле лангасита также наблюдаются следы растворения и захвата примеси, которые вызывают возникновение напряжений и зарождение дислокаций.

Состав атмосферы роста влияет на окраску кристаллов ЛГС [40]. В атмосфере аргона были получены совершенно прозрачные кристаллы; при появлении в атмосфере выращивания кислорода цвет кристаллов менялся от прозрачного до красно-бурого. Оранжевый цвет также является результатом большого содержания кислорода в ростовой среде. Беспримесные монокристаллы лангасита, выращенные на воздухе с использованием платиновых или платинородиевых тиглей, имеют также различную окраску от светло-желтой до темно-розовой [40].

В зависимости от вида термообработки спектры оптического пропускания образцов окрашенных монокристаллов лангасита изменяются. Так, например, после отжига образца в воздушной среде спектр оптического пропускания почти совпадает со спектром исходного образца. Отжиг в атмосфере водорода вызывает более интенсивное окрашивание кристаллов. При повышении температуры отжига поглощение усиливается. Окрашенные кристаллы лангасита обесцвечиваются отжигом в атмосфере кислорода при температуре 950°C в течение нескольких часов. С ростом интенсивности окраски увеличивается электропроводность образцов, что отрицательно сказывается на воспроизводимости параметров элементов, особенно динамического сопротивления и добротности резонаторов.

Кроме того, в кристаллах группы ЛГС имеется значительная оптическая неоднородность, которая

наблюдается как параллельно, так и перпендикулярно к оси роста кристалла, а также изменение показателя преломления по объему кристалла. Установлено также наличие аномальной оптической двуосности, различной для отдельных областей кристаллов. Наблюдаемая оптическая неоднородность является следствием особенностей выращивания кристаллов (изменение химического состава кристалла, изменение формы фронта кристаллизации, ростовая полосчатость и наличие центрального дефекта) [41].

Таким образом, основными факторами, приводящими к возникновению напряжений, а, следовательно, к появлению дислокаций и формированию неоднородностей в объеме растущих кристаллов, таких как полосчатость, включения, ячеистая структура и пустоты, являются трудность синтеза фазы лангасита из исходных оксидов (обладающих разной температурой плавления), вязкость расплава, рост из нестехиометрического состава.

Вместе с тем, кристаллы ЛГС, выращиваемые по существующей технологии, вполне удовлетворяют требованиям для использования их в акустоэлектронике. Использование же лангасита в нелинейной и лазерной оптике требует дальнейшего совершенствования технологии выращивания этих кристаллов [42 – 44].

### Заключение

Уникальная совокупность физических свойств и технологическая совместимость методов получения и обработки кристаллов группы лангасита с традиционными пьезоэлектрическими материалами позволяет утверждать, что данные кристаллы будут основой акустоэлектронной компонентной базы XXI века.

Однако для создания более высококачественных акустооптических устройств на основе ЛГС и расширения области их практического применения необходимо дальнейшее совершенствование технологии их синтеза и выращивания, а также физико-химической и химико-механической обработки заготовок на всех этапах технологического цикла с применением новейших методов микроструктурных исследований – рентген-дифракционной и атомно-силовой микроскопии.

### Литература

1. Некоторые тенденции развития акустоэлектроники сверхвысоких частот / С.Г. Алексеев, Ю.В. Гуляев, И.М. Котелянский и др. // УФН. – 2005. – Т. 175. – № 8. – С. 895 – 900.
2. Электромеханические свойства монокристаллов  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  / И.А. Андреев, В.В. Шапкин // Физика твёрдого тела. – 1979. – Т. 21. – № 5. – С. 1576 – 1578.
3. Высокочастотные упругие волны в сегнетоэлектрическом  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  / И.А. Андреев, Г.А. Иванов,

Ю.С. Кузьминов [и др.] // Физика твёрдого тела. – 1981. – Т. 23. – № 2. – С. 628 – 630.

4. Слабая температурная зависимость упругих податливостей  $S_{11}$  и  $S_{44}$  кристалла  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  вблизи  $20^\circ C$  / И.А. Андреев, Ю.С. Кузьминов, Н.М. Полозков // Журнал технической физики. – 1983. – Т. 53. – № 8. – С. 1632 – 1634.

5. Новый пьезоэлектрик лангасит  $La_3Ga_5SiO_{14}$  – материал с нулевым температурным коэффициентом частоты упругих колебаний / И.А. Андреев, М.Ф. Дубовик // Письма в Журнал технической физики. – 1984. – Т. 10. – № 8. – С. 487 – 491.

6. Гиперзвук в монокристалле нового сегнетоэлектрика  $Ca_3(VO_4)_2$  / И.А. Андреев, Л.И. Ивлева // Физика твёрдого тела. – 1981. – Т. 23. – № 12. – С. 3721 – 3724.

7. Фотоупругость  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  в области сегнетоэлектрического фазового перехода / И.А. Андреев // Письма в Журнал технической физики. – 1982. – Т. 8. – № 17. – С. 1067 – 1071.

8. К 20-летию обнаружения термостабильных упругих свойств кристалла  $La_3Ga_5SiO_{14}$  и появления термина «лангасит» / И.А. Андреев // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – № 9. – С. 1 – 3.

9. Блистанов А.А. Акустические кристаллы: справочник / А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова [и др.]. – М.: Наука, 1982. – 632 с.

10. Монокристаллы семейства лангасита – необычное сочетание свойств для применений в акустоэлектронике / И.А. Андреев // ЖТФ. – 2006. – Т. 76. – № 6. – С. 80 – 86.

11. Кристаллохимия и изоморфизм в соединениях  $A_3B_xC_{6-x}O_{14}$  / Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль // Кристаллохимическая систематизация минералов / под ред. В.С. Урусова. – М.: МГУ, 1985. – С. 140 – 156.

12. Упругие пьезоэлектрические и диэлектрические свойства кристаллов  $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$  / И.М. Сильвестрова, Ю.В. Писаревский, А.А. Каминский [и др.] // Физика твёрдого тела. – 1987. – Т. 29. – № 5. – С. 1520 – 1522.

13. Дубовик М.Ф. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений / М.Ф. Дубовик, Б.В. Гринев, А.В. Толмачев. – Харьков: Институт монокристаллов, 2002. – 251 с.

14. Langasite-type materials: from discovery to present state / B.V. Mill, Yu.V. Pisarevski // Int. Proc. 2000. Frequency Control Symposium. IEEE/EIA. – Kansas City, 2000. – P. 133.

15. Structural Science ISSN 0108-7681 Pressure-induced phase transitions of piezoelectric single crystals from the langasite family:  $La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$  and  $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$  / A. Pavlovska, S. Werner, B. Maximov [et. al.] // Acta Cryst. – 2002. – Vol. 58. – P. 939 – 947.

16. Уточнение структуры  $La_3Ga_5SiO_{14}$ ,  $Pb_3Ga_2Ge_4O_{14}$  и кристаллохимические закономерности строения и свойств соединений семейства лангасита / Е.Л. Белоконева, С.Ю. Стефанович, Ю.В. Писаревский [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2000. – Т. 45. – № 11. – С. 1786 – 1796.

17. Nonlinear piezoelectricity in  $La_3Ga_5SiO_{14}$  piezoelectric single crystals / K.S. Aleksandrov, B.P. Sorokin, P.P. Turchin [et. al.] // Ferroelectrics Letters. – 1992. – Vol. 14. – P. 115 – 125.

18. Кристаллическая структура Са-галлогерманата  $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$  и его аналога  $Ba_3Fe_2Ge_4O_{14}$  / Е.Л. Белоконева,

- нева, А.В. Буташи, М.А. Симонов [и др.] // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 255. – С. 1099 – 1104.
19. Поляризонный эффект в кристаллах лангасита / И.А. Андреев // ЖТФ. – 2006. – Т. 76. – Вып. 1. – С. 124 – 128.
20. Монокристаллы с умеренной и сильной электро-механической связью для акустоэлектроники и акустооптики / Андреев И.А. // Автореферат дис. ... докт. физ.-мат. наук. – СПб.: РГПУ, 2007. – 32 с.
21. Германаты со структурой  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  / Б.В. Милль, А.В. Буташи, А.М. Эллерн // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 10. – С. 1715 – 1717.
22. Кристаллическая структура кальций-галлогерманата  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14} = \text{Ca}_3\text{Ge}(\text{Ga}_2\text{Ge})\text{Ge}_2\text{O}_{14}$  и его аналога  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14} = \text{Ba}_3\text{Fe}(\text{FeGe}_2)\text{Ge}_2\text{O}_{14}$  / Е.Л. Белоконева, М.А. Симонов, А.В. Буташи [и др.] // Доклады Академии Наук СССР. – 1980. – Т. 255. – № 5. – С. 1099.
23. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  / Б.В. Милль, А.В. Буташи, Г.Г. Ходжабаган [и др.] // Доклады Академии Наук СССР. – 1982. – Т. 264. – № 6. – С. 1385 – 1389.
24. Кузьмичева Г.М. Структурная обусловленность свойств. В 4 частях. Часть IV. Кристаллохимия кристаллов нелинейной оптики. Кристаллохимия пьезоэлектриков. Кристаллохимия ювелирных кристаллов / Г.М. Кузьмичева. – М.: МИТХТ им. В.М. Ломоносова, 2004. – 83 с.
25. Прочность и пластичность монокристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  / А.М. Аронова, Г.В. Бережкова, А.В. Буташи [и др.] // Кристаллография. – 1990. – Т. 35. – № 4. – С. 933 – 938.
26. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений / Б.В. Гринев, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев // Харьков: Институт монокристаллов. 2002. – 250 с.
27. Связь между составом, структурными параметрами и характеристиками свойств кристаллов лангасита  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  / Е.Н. Доморошина, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков // Перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17.
28. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure:  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS),  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGN) and  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGT). Part 1 / J. Bohm, R.B. Heimann, M. Hengst [et. al.] // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 204. – P. 128 – 136.
29. Пат. 2108417 РФ, С1, МКИ<sup>6</sup> С 30 В 29/34, 15/00. Способ выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката / Бузанов О.А. – № 96113676/25; заявл. 27.06.96; опубл. 10.04.98, Бюл. № 10. – 3 с.
30. Пат. 2126063РФ, С1, МКИ<sup>6</sup> С 30 В 29/34, 15/00. Способ получения шихты для выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката / Козивов Г.Г. – № 96118840/25; заявл. 23.09.96; опубл. 10.02.98, Бюл. № 4. – 3 с.
31. Новые пьезоэлектрические подложки для устройств на ПАВ / Дж.А. Косински, Р.А. Пасторе // Proc. IEEE Int. Frec. Contr. Symp. – 2001. – С. 278 – 286.
32. Выращивание и кристаллическая структура нового неорганического лазерного материала  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14} - \text{Nd}^{3+}$  / А.А. Каминский, Б.В. Милль, Е.Л. Белоконева [и др.] // Известия Академии Наук СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 10. – С. 1762 – 1764.
33. Оптическое качество и структурное совершенство монокристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , выращенных методом Чохральского / М.Ф. Дубовик, Г.М. Иванов, С.А. Лебедев // Journal of Crystal Growth. – 1999. – № 204. – С. 128 – 136.
34. Growth of 3" langasite crystal with clear faceting / S. Uda, O.A. Buzanov // J. Cryst. Growth. – 2000. – Vol. 211. – P. 318 – 324.
35. Пат. 2126853 РФ, МКИ<sup>6</sup> С 30 В 33/02, 29/34. Способ термообработки монокристаллов лантан-галлиевого силиката / Бузанов О.А., Дутова А.М. – № 97106629/25; заявл. 22.04.97; опубл. 27.02.99, Бюл. № 12. – 3 с.
36. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учебное пособие для ВУЗов / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид // М.: Бином, 1999. – 176 с.
37. Ключина Ю.В. Оптическая неоднородность кристаллов лангасита: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.10 / Ключина Юлия Вячеславовна. – М.: ГОУВПО «МИСиС», 2007. – 189 с.
38. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки / И.И. Новиков, К.М. Розин. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.
39. Микроструктурные исследования кристаллов лантан-галлиевого танталата металлографическим методом / С.Г. Казанцев, Т.Н. Овчаренко // Тезисы докладов симпозиума «Лазеры на парах металлов». Лоо, 22 – 26 сентября 2008. – Ростов-на-Дону: РГУ, 2008. – С. 43.
40. Surface and volume defects in langasite crystals / S. Sakharov, Y. Pisarevsky, A. Medvedev [et. al.] // Proc. IEEE International Frequency Control Symposium. – 1995. – P. 642 – 646.
41. Оптическая неоднородность кристаллов лантангаллиевого силиката / В.В. Гераськин, Ю.В. Ключина, О.А. Бузанов [и др.] // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2004. – № 1. – С. 61 – 67.
42. Defect structure of langasite – type crystals: a challenge for applications / C. Klemenz, M. Berkowski, B. Deveaud-Pledran [et. al.] // Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium. – 2002. – P. 301 – 306.
43. Control of facet plane formation on solid – liquid interface of LGS / H. Sato, M. Kumatonya, T. Fuji // J. Crystal Growth. – 2002. – № 242. – P. 177 – 182.
44. Влияние условий выращивания кристаллов группы лантан-галлиевых силикатов на их структурное совершенство / С.Г. Казанцев, Т.Н. Овчаренко // Тезисы докладов симпозиума «Лазеры на парах металлов». Лоо, 22 – 26 сентября 2008. – Ростов-на-Дону: РГУ, 2008. – С. 42.

Поступила в редакцию 17.11.2010

**Сергей Геннадьевич Казанцев**, д-р техн. наук, зам. генерального директора – генерального конструктора, т. 366-12-01.  
**Леонид Алексеевич Макриденко**, д-р техн. наук, генеральный директор – генеральный конструктор, т. 365-56-10.  
**Татьяна Николаевна Овчаренко**, аспирантка, зам. нач. лаборатории, т. 366-28-38.  
E-mail: vniiem@vniiem.ru.