

## ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И КАЧЕСТВА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОВ

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

Представлены результаты исследований микроструктуры и качества обработки поверхности пластин, изготовленных из пьезоэлектрических кристаллов группы лангасита. В качестве методик исследований выбраны атомно-силовая сканирующая зондовая микроскопия и металлография.

**Ключевые слова:** пьезоэлектрики, металлография, сканирующая зондовая микроскопия, дислокации, полосы роста, микроструктура, избирательное травление.

### Введение

Основные электрофизические параметры, добротность датчиков-преобразователей физических величин, пьезоэлектрических резонаторов и фильтров на основе монокристаллов группы лангасита зависят от структурного совершенства материала и качества механической обработки кристаллической подложки, так как являются структурно-чувствительными свойствами. Микроструктурные исследования позволяют выявить закономерности образования структуры в процессе роста кристалла, влияния легирующих примесей на электрические, механические и другие свойства материала [1 – 3].

Для оценки структурного совершенства кристаллов наиболее часто применяют металлографические, оптические, туннельно-зондовые и атомно-силовые методы исследования микроструктуры, позволяющие визуализировать и идентифицировать дефекты кристаллической структуры (границы зёрен и блоков, дислокации, микровключения, двойники, домены, полосы роста и т. п.). Однако кристаллы группы лангасита являются прозрачными в оптическом диапазоне длин волн диэлектриками, что затрудняет проведение металлографических и оптических исследований микроструктуры по традиционным методикам [2 – 5].

Данная работа посвящена микроструктурным исследованиям перспективных пьезоэлектриков, полученных в различных условиях роста – легированных и нелегированных кристаллов лантан-галлиевого силиката  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (ЛГС) и лантан-галлиевого танталата  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$  (ЛГТ). В ходе исследований были разработаны новые методики визуализации и идентификации структурных дефектов в кристаллах путём подбора рецептур травителей.

### Методика полировки и травления поверхности кристаллов ЛГС и ЛГТ

Из-за особенностей физико-механических свойств монокристаллов группы лангасита применение стандартных приёмов шлифовки-полировки,

например оксидом церия, приводит к появлению нарушенного приповерхностного слоя и царапин глубиной до 10 – 15 мкм, физические параметры которого существенно отличаются от свойств матрицы кристалла. В связи с этим для исследования микроструктуры кристаллов нарушенный слой удаляют с помощью химического травления.

Такой широко используемый в металлографии травитель, как плавиковая кислота, непригоден для монокристаллов ЛГС, так как при взаимодействии  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  с HF на поверхности кристалла образуется нерастворимая плёнка фторида лантана белого цвета. Толщина плёнки зависит от продолжительности травления и температуры раствора.

Избежать образования плёнки можно, применив комбинированный травильный раствор на основе кислот, в которых фториды хорошо растворимы – HCl, HF и  $\text{HNO}_3$ .

Результаты экспериментальных исследований по оптимизации химического состава растворов для травления кристаллов ЛГС и ЛГТ представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, максимальная скорость травления достигается при использовании горячего раствора из смеси соляной и плавиковой кислот HCl + HF, с содержанием HF ~5%. Однако после такого травления качество поверхности кристалла невысоко.

Таблица 1

### Параметры процесса травления кристаллов ЛГС и ЛГТ кислотными растворами различного состава

Состав раствора	Скорость травления, мкм/мин	Качество поверхности (- хуже, + лучше)
HCl : H <sub>2</sub> O = 1 : 2	2 – 3	--
HCl + 5 % HF (горячий р-р)	5 – 6	-
HNO <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O = 1 : 2	0,6 – 0,7	+
HNO <sub>3</sub> : HCl = 1 : 1 (холодный р-р)	1 – 2	++
HNO <sub>3</sub> : CH <sub>3</sub> COOH = 2 : 1	0,1 – 0,2	++

Таблица 2

## Условия выращивания исследуемых образцов кристаллов ЛГТ

Номер образца	Материал образца (легирование)	Тигель	Направление роста	Атмосфера роста
011.01	ЛГТ (Al)	Ir	X+	Ag + O <sub>2</sub>
011.02	ЛГТ (Al)	Ir	X-	Ag
024.02	ЛГТ (Al + отклонение по Ga)	Pt	X+	Воздух
008.02	ЛГТ (стехиометрический)	Ir	X+	Ag + O <sub>2</sub>
023.01	ЛГТ (стехиометрический)	Ir	X-	Ag
023.03	ЛГТ (стехиометрический)	Pt	X+	Воздух

Использование раствора, состоящего из смеси азотной и уксусной кислот, позволяет добиться эффекта химической полировки поверхности, но при этом скорость травления самая низкая.

Оптимальным по составу был выбран травильный раствор, представляющий смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 1, так как в этом случае достигается высокое качество поверхности образцов кристаллов при средней скорости травления. В связи с этим исследование микроструктуры кристаллов ЛГТ и ЛГС проводилось методом избирательного травления с помощью раствора состава HNO<sub>3</sub> : HCl = 1 : 1 при комнатной температуре в течение 24 ч.

## Исследования структурного совершенства кристаллов ЛГТ металлографическим методом

Для микроструктурных исследований использовались пластины кристаллов ЛГТ X-среза, выращенных по методу Чохральского в различных атмосферах (воздух, Ag, Ag + O<sub>2</sub>), в тиглях из Ir и Pt из расплавов стехиометрического состава и с легированием Al. Параметры условий выращивания кристаллов приведены в табл. 2.

Микроструктуру кристаллов до и после травления исследовали в проходящем свете на микроскопе МИК-4 при кратности увеличения от 100<sup>x</sup> до 200<sup>x</sup> и на микроскопе МБС-9 при кратности увеличения от 10<sup>x</sup> до 50<sup>x</sup>.

В исходном состоянии до травления на поверхностях образцов наблюдались стохастически расположенные отдельные дефекты, ямки произвольной формы.

Микроструктура нелегированных кристаллов ЛГТ, выявленная после избирательного травления, характеризуется наличием небольшого количества отдельных ямок травления и полос растравленных царапин, оставленных частицами абразива при шлифовке образцов. Типичный вид ямок травления представлен на рис. 1.

На поверхности некоторых нелегированных кристаллов ЛГТ была обнаружена особая структура – ямки травления имели округлую форму и их расположение явно указывало на дислокационное происхождение, также наблюдались блочные границы и отдельные замкнутые блоки. Исследование кристаллов в поляризованном свете показало наличие в них разноориентированных блоков (рис. 2). Границы блоков имели изгибы в точках закрепления дислокаций на примесных включениях, проявившихся в виде сильно растравленных ямок травления.

Как внутри, так и снаружи блоков наблюдалась высокая плотность ямок травления  $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ , что указывает на значительные по величине внутренние напряжения вблизи границ блоков. Выстраивание ямок травления с образованием блочных границ доказывает их дислокационное происхождение (рис. 3), линейная плотность дислокаций составляла  $\sim 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$ .

После избирательного травления на поверхностях пластин легированных кристаллов ЛГТ были обнаружены ямки травления, имеющие различную форму и направление на противоположных плоскостях пластины, что указывает на неоднородность скорости травления плоскостей в направлениях X+ и X-. Ямки травления имели вид симметричных «чешуек», вытянутых параллельно вдоль направлений, перпендикулярных на противоположных сторонах пластины (рис. 4).

Образование ямок травления вызвано неоднородностью структуры кристалла, связанной с химической неоднородностью состава – выделением легирующей примеси Al при захвате на фронте кристаллизации в процессе роста кристалла или нарушением стехиометрии. Плотность дефектов составляла около  $10^5 \text{ см}^{-2}$ .

Помимо ямок травления в легированных кристаллах также были обнаружены скопления примесных включений, вытянутых в одном направлении, не связанном геометрией кристалла (рис. 5).

После избирательного травления поверхности образца кристалла, легированного алюминием с отклонением стехиометрии по галлию (образец № 024.02), была обнаружена значительная неоднородность картины ямок травления (рис. 6).

Неравномерное распределение ямок травления свидетельствует о неоднородности структуры кристалла, связанной, в первую очередь, с химической неоднородностью состава кристалла.

На химическую природу картины травления также указывает декорирование блочных границ в районе выявленной химической неоднородности (рис. 7).

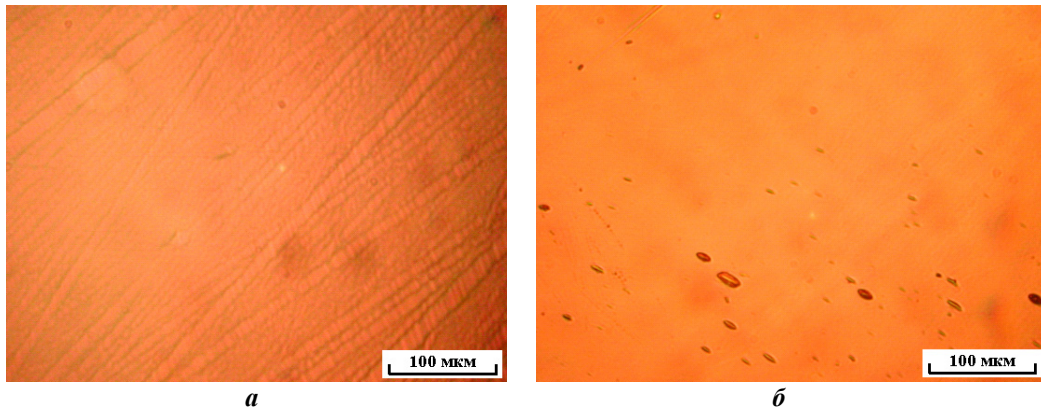


Рис. 1. Картина травления поверхности нелегированных образцов кристаллов ЛГТ № 008.02 (а) и № 023.03 (б)

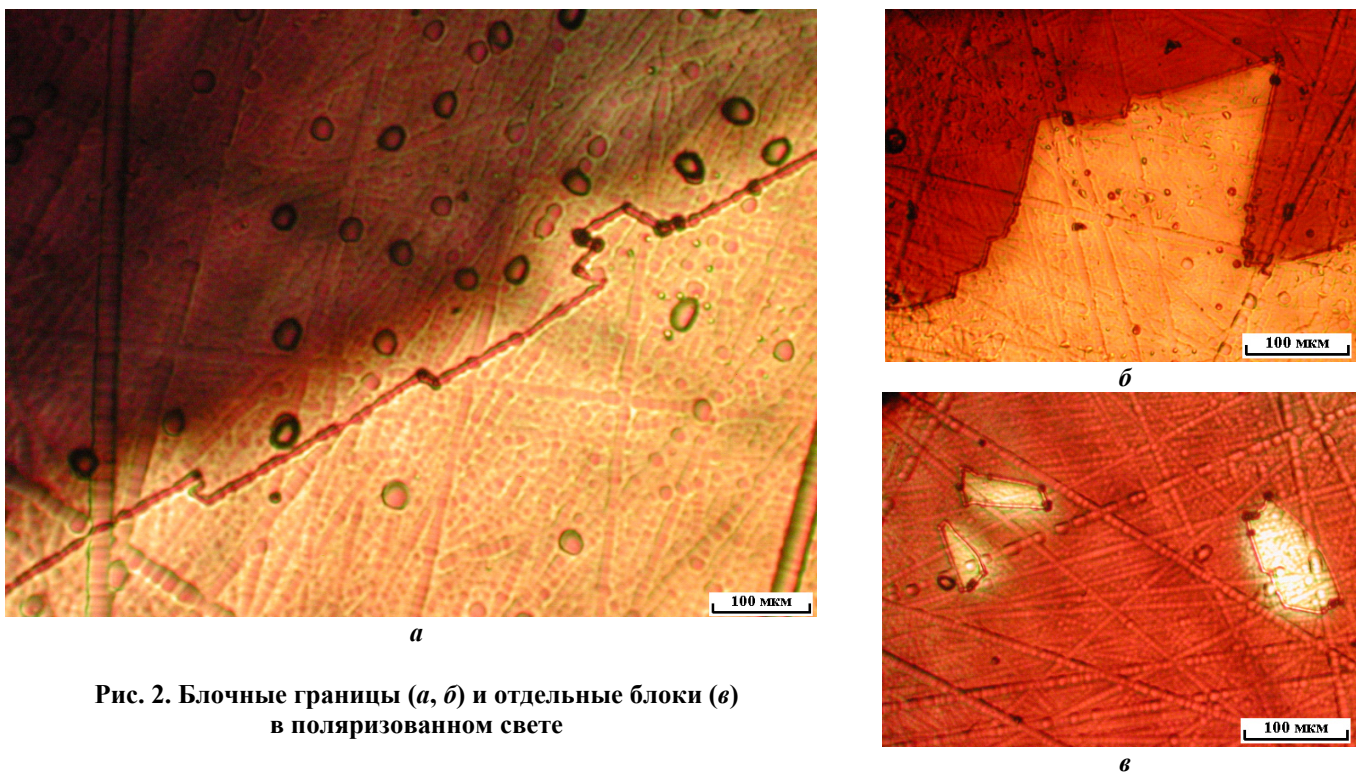


Рис. 2. Блочные границы (а, б) и отдельные блоки (в) в поляризованном свете

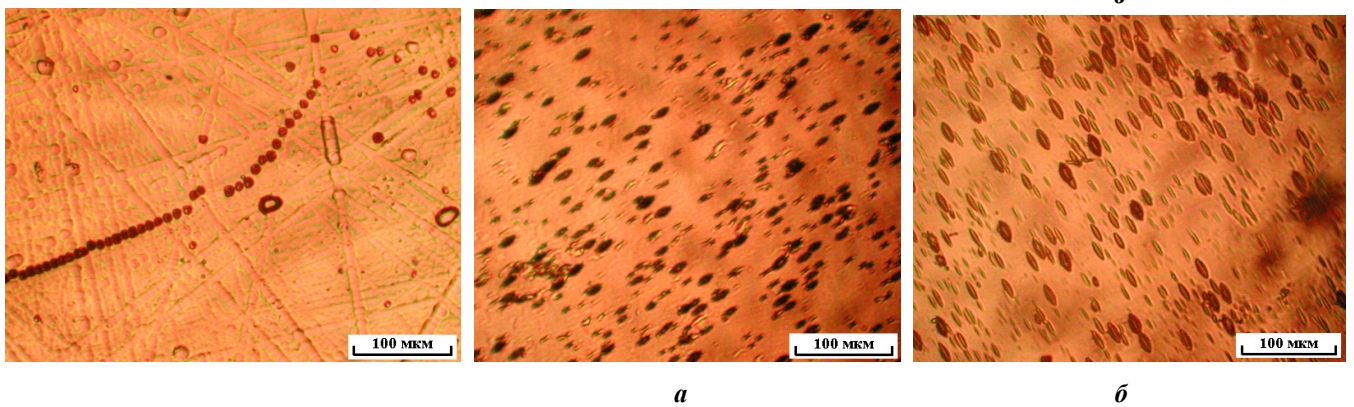


Рис. 3. Вид блочной границы в нелегированном кристалле ЛГТ

Рис. 4. Вид ямок травления на противоположных поверхностях пластины из легированного кристалла ЛГТ; направления Х+ (а) и Х- (б)

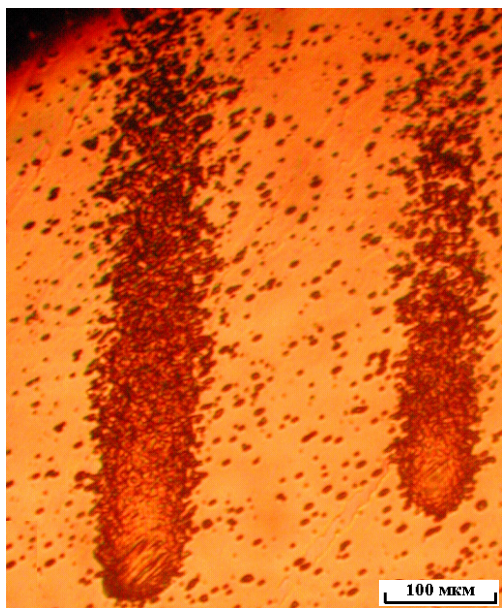


Рис. 5. Вытянутые скопления примесных включений на поверхности легированного кристалла ЛГТ

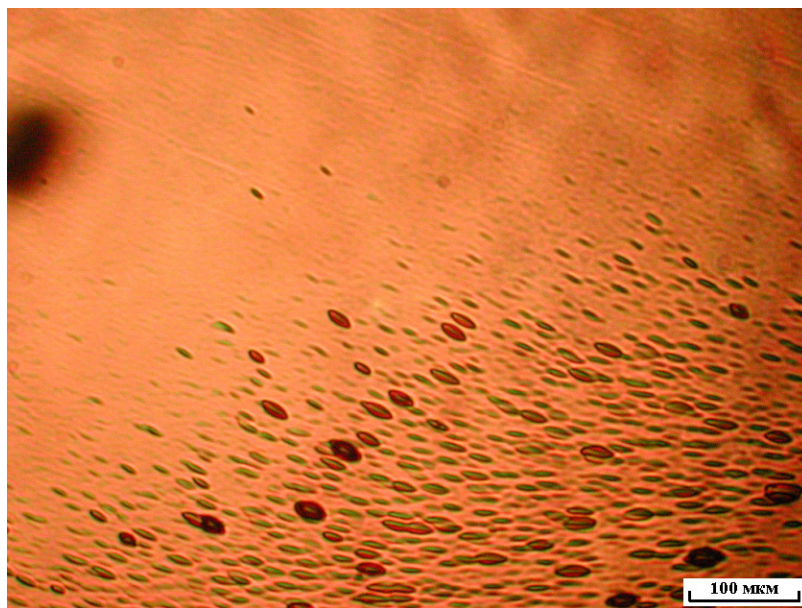


Рис. 6. Картина распределения ямок травления в легированном кристалле ЛГТ с отклонением стехиометрии по Ga

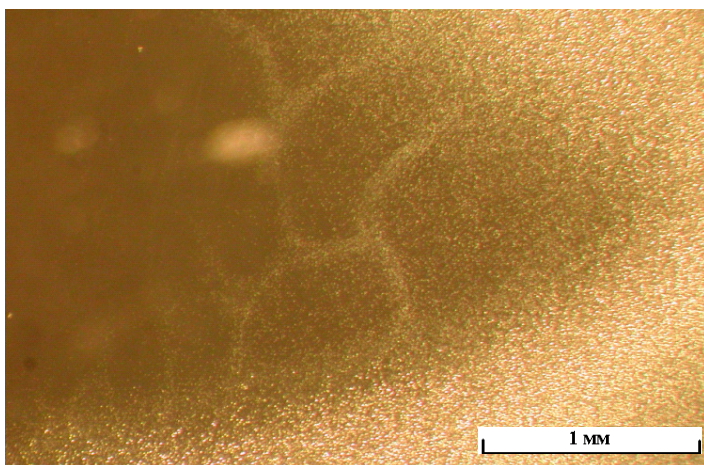


Рис. 7. Декорирование блочных границ в легированном кристалле ЛГТ с отклонением стехиометрии по Ga

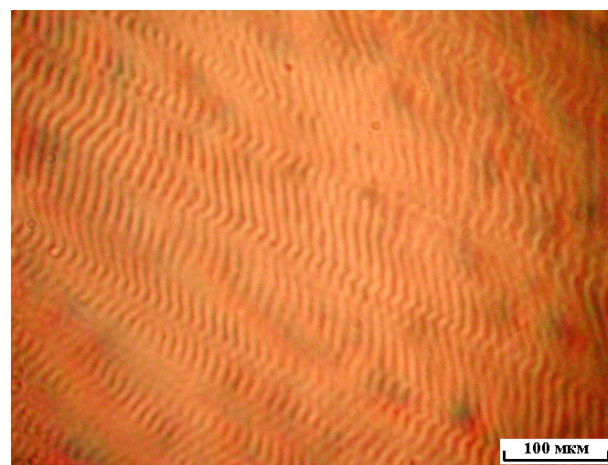
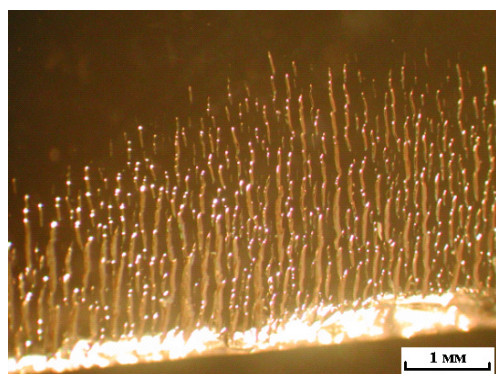
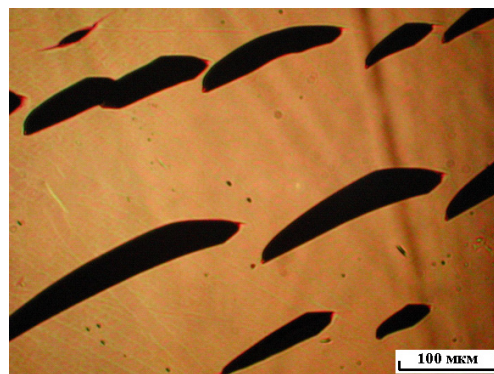


Рис. 8. Ступенчатые полосы роста на поверхности легированного кристалла ЛГТ с отклонением стехиометрии по Ga



*a*



*б*

Рис. 9. Дефекты, обнаруженные в периферийной области поверхности кристаллов ЛГТ, возникшие при резке образцов № 023.03 (*a*) и № 011.01 (*б*)

Весьма интересной особенностью легированного кристалла ЛГТ с отклонением стехиометрии по Ga является наличие вытянутых в плоскости поверхности пластины ступенчатых полос, проявившихся после избирательного травления и выявленных при исследовании кристалла на просвет. Их появление очевидно связано с неоднородностью роста кристалла (рис. 8).

Помимо структурных несовершенств, связанных с условиями получения кристаллов (состав шихты и атмосферы роста, материал тигля и др.), метод избирательного травления позволяет выявить и дефекты, возникающие на поверхности кристаллов в процессе их механической обработки – резки, шлифовки и полировки заготовок.

На рис. 9 представлены картины избирательного травления поверхности кристаллов ЛГТ, на которых проявились остаточные следы резки, заполненные в процессе шлифовки-полировки заготовок и не обнаруженные до их травления.

### Исследования поверхности кристаллов ЛГТ методом атомно-силовой микроскопии

Появившиеся не так давно зондовые микроскопы (туннельные и атомно-силовые) используются для исследования поверхностей и приповерхностных слоёв металлов, полупроводников, диэлектриков, органических материалов и биологических объектов в разных средах.

Существующие в настоящее время методики их применения позволяют определять широкий спектр самых разнообразных параметров исследуемых объектов:

- рельеф поверхности образца с атомным разрешением в режимах сканирующей туннельной микроскопии, контактной и бесконтактной атомно-силовой микроскопии;
- механические характеристики поверхности и приповерхностных слоёв, такие, как модуль упругости, коэффициент трения между поверхностью и остриём при его латеральном перемещении, микротвёрдость;
- распределение локальной работы выхода электронов из проводящего образца в области сканирования;
- распределение плотности электронных состояний с высоким пространственным и энергетическим разрешением в режиме туннельной спектроскопии;
- идентификацию адсорбированных атомов на поверхности;
- свойства адсорбированных слоёв, в том числе толщину, адгезию, вязкость, поляризуемость и т.д.;
- структуру биологических молекул, вирусов, бактерий, влияние на них различных внешних воздействий.

В данной работе для исследования поверхности пластин кристаллов группы лангасита был исполь-

зован зондовый сканирующий атомно-силовой микроскоп со следующими параметрами [5]:

- разрешение:
  - в плоскости  $XU$  не более 0,15 нм;
  - по оси  $Z$  не более 0,1 нм;
- неплоскостность сканирования в плоскости  $XU$  не более 200 нм;
- дрейф:
  - в плоскости  $XU$  не более 2 А/с;
  - по оси  $Z$  не более 1,5 А/с;
- максимальное число точек сканирования по  $X$  и  $U$   $4000 \times 4000$ ;
- минимальный шаг сканирования 0,0004; 0,0011 и 0,006 нм;
- $XU$  позиционирование образца  $5 \times 5$  мм;
- разрешение позиционирования 5 мкм.

Внешний вид атомно-силового микроскопа представлен на рис. 10.

На рис. 11 и 12 приведены изображения поверхности пластин из кристалла ЛГС, полученные в результате сканирования произвольно выбранных участков размером  $50 \times 50$  мкм. Масштаб в плоскости  $XU$  и по оси  $Z$  для большей наглядности выбран разный. На рис. 11 видно, что на полированной поверхности кристалла имеются царапины глубиной до 30 – 50 нм, обусловленные несовершенством технологии механической обработки. Выбранный масштаб сканирования помимо шероховатости позволил также оценить и неплоскостность поверхности пластины (см. рис. 12).

На рис. 13 и 14 показаны дефекты поверхности ЛГС в виде протяжённых цепочек из ямок произвольной формы глубиной 200 – 1500 нм и бугорков инородных включений (см. рис. 14).

Наличие дефектов на поверхности полированных кристаллов в виде цепочек из ямок произвольной формы может быть объяснено присутствием в абразивном порошке зёрен, например алмаза, значительно превышающих по размеру характерный размер частиц абразива. Ямки в этом случае могут образовываться при вдавливании отдельных граней этих частиц во время перемещения их по поверхности кристалла, что подобно воздействию острия индентора.

Присутствие на поверхности кристаллов инородных образований (см. рис. 14) является следствием загрязнения полировальника, полирующей суспензии и несоблюдения требований по чистоте помещений.

Такого рода дефекты также могут быть отнесены к несовершенству технологии механической обработки кристаллов, а именно, к этапу подготовки полировальника, шлиф-порошков и полировальных смесей.



Рис. 10. Зондовый сканирующей атомно-силовой микроскоп

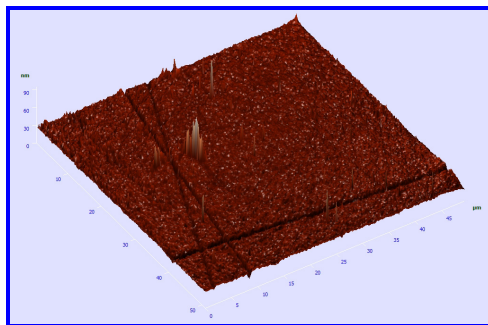
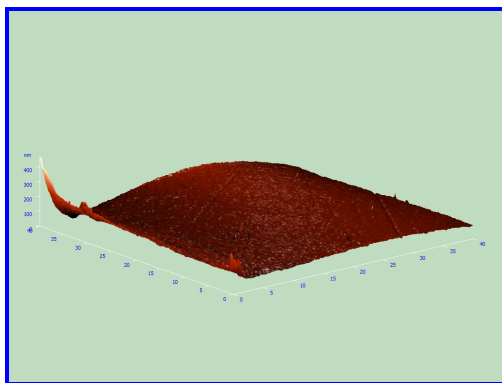
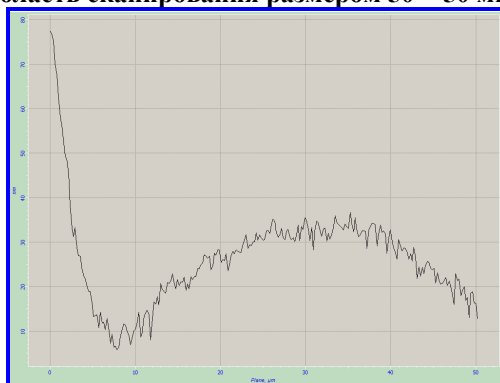


Рис. 11. Типичный вид поверхности полированной пластины, изготовленной из кристалла ЛГС; область сканирования размером  $50 \times 50$  мкм

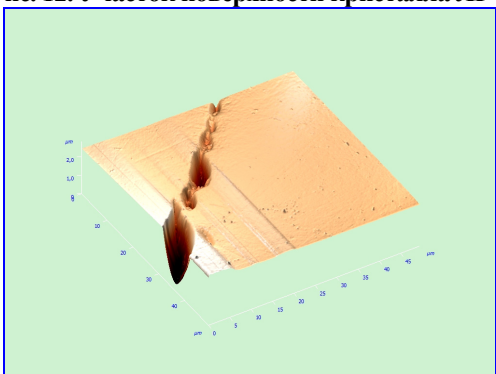


*a*



*б*

Рис. 12. Участок поверхности кристалла ЛГС размером  $50 \times 50$  мкм (*a*) и профиль поперечного сечения (*б*)

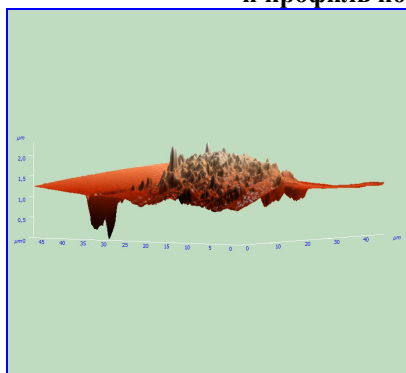


*a*

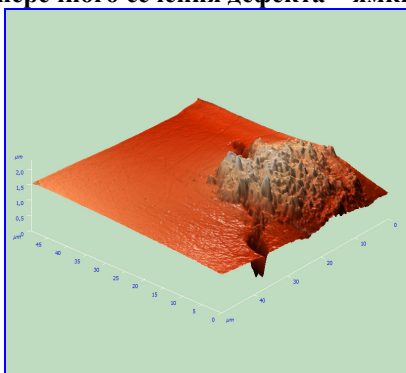


*б*

Рис. 13. Участок полированного образца кристалла ЛГС размером  $50 \times 50$  мкм (*a*) и профиль поперечного сечения дефекта – ямки глубиной 1300 нм (*б*)



*a*



*б*



*в*

Рис. 14. Участок полированного образца кристалла ЛГС размером  $50 \times 50$  мкм вид с разных ракурсов (*a*, *б*) и профиль поверхности вдоль цепочки ямок (*в*)

Таким образом, установлено, что характерная глубина дефектов в виде царапин, образующихся на поверхности кристаллов в процессе шлифовки и полировки на алмазных шлиф-порошках, составляет ~30 – 50 нм. Кроме того, возможно появление дефектов на поверхности, возникающих при резке кристаллов в периферийной области пластин, что может отразиться на величине электрического сопротивления датчиков после напыления на грани пластины токосъемного покрытия из золота.

### Заключение

Проведенные исследования позволили получить следующие новые научные и технологические результаты.

Разработана рецептура эффективного травильного раствора на основе смеси кислот состава  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 1$  для проведения микроструктурных исследований кристаллов ЛГТ металлографическим методом.

Микроструктурные исследования легированных кристаллов ЛГТ с использованием раствора данного состава для избирательного травления позволили обнаружить на поверхностях пластин ямки травления, имеющие различную форму и направление, границы блоков и отдельные замкнутые блоки, ростовую полосчатость, а также дефекты механической обработки заготовок. Плотность дефектов при этом достигала величины  $\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$ .

Анализ характерных особенностей формы и расположения ямок травления показал, что их образование вызвано неоднородностью структуры кристалла, связанной с его химической неоднородностью – выделением легирующей примеси алюминия в виде частиц вторичной фазы или нарушением стехиометрического состава.

Обнаруженная при избирательном травлении кристаллов ЛГТ ростовая полосчатость свидетельствует о значительной неоднородности роста кристалла.

Методами атомно-силовой сканирующей зондовой микроскопии установлено наличие характерных дефектов на поверхности полированных кристаллов, возникающих ввиду несовершенства технологии механической обработки кристаллов.

Таким образом, проведенные исследования микроструктуры и качества механической обработки кристаллов группы лангасита позволяют сделать вывод о необходимости дальнейшего совершенствования технологии получения кристаллов и изготовления из них заготовок для производства элементов акустоэлектроники и датчиков-преобразователей физических величин на всех этапах – от подготовки шихты и выращивания монокристаллов до финишных операций полировки и травления.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» Московского государственного института стали и сплавов (национального технологического университета) за помощь в проведении микроструктурных исследований и полезные обсуждения полученных результатов.*

### Литература

1. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М. : Металлургия, 1988. – 574 с.
2. Микроструктурные и рентгенографические исследования кристаллов группы лангасита, полученных в различных атмосферах роста / С. Г. Казанцев, Т. Н. Овчаренко // Тезисы докладов симпозиума «Лазеры на парах металлов». Лоо, 20 – 24 сентября 2010. – Ростов-на-Дону : РГУ, 2010. – С. 116.
3. Микроструктурные исследования кристаллов лантан-галлиевого танталата металлографическим методом / Казанцев С. Г., Овчаренко Т. Н. // Тезисы докладов симпозиума «Лазеры на парах металлов». Лоо, 22 – 26 сентября 2008. – Ростов-на-Дону : РГУ, 2008. – С. 43.
4. Влияние условий выращивания кристаллов группы лантан-галлиевых силикатов на их структурное совершенство / Казанцев С. Г., Овчаренко Т. Н. // Тезисы докладов симпозиума «Лазеры на парах металлов». Лоо, 22 – 26 сентября 2008. – Ростов-на-Дону : РГУ, 2008. – С. 42.
5. Кристаллы группы лангасита для систем селекции радиосигналов: микроструктурные и рентгенодифракционные исследования / Казанцев С. Г., Овчаренко Т. Н. // Тезисы докладов IX Международного форума «Высокие технологии XXI века». Москва, 22 – 25 апреля 2008. – М. : ЦВК «Экспоцентр», 2008. – С. 55 – 58.

Поступила в редакцию 14.04.2011

*Сергей Геннадьевич Казанцев, д-р техн. наук, зам. генерального директора – генерального конструктора, т. 366-12-01.*

*Татьяна Николаевна Овчаренко, аспирантка, зам. начальника лаборатории, т. 366-28-38.*

*E-mail: vniiet@orc.ru.*