

УДК 534:621.382

## РЕНТГЕН-ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОВ

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

*Представлены результаты рентген-дифракционных исследований кристаллов лантан-галлиевого силиката ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ ) и лантан-галлиевого танталата ( $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ ), выращенных по методу Чохральского в различных атмосферах роста и с различным содержанием примеси, предназначенных для создания пьезоэлектрических подложек кристаллических фильтров и резонаторов, работающих на поверхностных и объемных акустических волнах. Установлено, что кристаллы лантан-галлиевого силиката, полученные в данных условиях, свободны от двойников и обладают высокой степенью совершенства структуры, технологичны и позволяют получать пьезоэлектрические подложки с высоким качеством обработки поверхности. В то же время для кристаллов лантан-галлиевого танталата необходима разработка технологических методов, позволяющих выращивать более совершенные кристаллы с меньшей концентрацией ростовых дефектов.*

**Ключевые слова:** монокристаллы группы лангасита, высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия, кривые качания.

**Введение.** Воспроизводимость физических свойств лабораторных образцов чувствительных пьезоэлектрических элементов при промышленном производстве сверхминиатюрных устройств генерации, фильтрации и преобразования радиочастотных сигналов возможна лишь за счет применения в качестве подложек монокристаллов с практически совершенной кристаллической структурой [1, 2].

Это обуславливает актуальность исследований влияния условий выращивания и последующей термической обработки таких перспективных пьезоэлектрических материалов, как монокристаллы лантан-галлиевого силиката ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ , ЛГС) и лантан-галлиевого танталата ( $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ , ЛГТ), на совершенство их кристаллической структуры и, как следствие, структурно-чувствительные свойства (например удельное электрическое сопротивление).

Для исследования структурного совершенства кристаллов применяются металлографические, оптические, туннельно-зондовые, атомно-силовые, электронно-микроскопические методы, рентгеновская топография и дифрактометрия, позволяющие визуализировать и идентифицировать дефекты структуры кристаллов (дислокации, полосы роста, центры окраски, двойники, домены, трещины, аморфные включения, изменение параметров кристаллической решетки и т. п.) [2 – 4].

Применение тех или иных методов исследования структуры кристаллов группы ЛГС обусловлено их физическими свойствами и особенностями взаимодействия с пучками заряженных частиц.

Кристаллы ЛГС и ЛГТ являются прозрачными в оптическом диапазоне длин волн диэлектриками, что затрудняет применение оптических методов для визуализации и идентификации большинства структурных дефектов.

Изучение ростовых дефектов структуры кристаллов группы ЛГС методами растровой электронной микроскопии принципиально невозможно, так как пьезоэлектрические подложки заряжаются под воздействием первичного электронного пучка, что в свою очередь приводит к искажению изображения кристаллов ЛГТ и ЛГС вследствие изменения траекторий низкоэнергетичных вторичных электронов в поле поверхностного заряда.

Наиболее оптимальными являются методы рентгеновской топографии и дифрактометрии, так как коротковолновое рентгеновское излучение является чувствительным к искажениям кристаллической решетки, возникающим вблизи структурных дефектов [5 – 7].

Настоящая работа посвящена рентген-дифракционным исследованиям структурного совершенства монокристаллов ЛГС и ЛГТ, выращенных в тиглях из Pt и Ir методом Чохральского в бескислородной атмосфере чистого Ag и с выдержкой в атмосфере  $O_2$ .

**Методика экспериментов.** Метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии основан на сравнительном анализе кривых качания, полученных при облучении исследуемых кристаллов, с теоретической кривой. Этот метод является интегральным и позволяет судить о совершенстве кри-

сталлической структуры в целом. В то же время кристаллы ЛГС и ЛГТ являются довольно сложными объектами для рентген-дифракционных исследований, из-за высокого линейного коэффициента поглощения  $\mu_1$  и, как следствие, малой глубины проникновения в кристалл рентгеновского излучения (рис. 1), что необходимо учитывать при подготовке образцов кристаллов к измерениям. Это связано с наличием *L*-края поглощения La и Ta, а также *K*-края поглощения Ga.

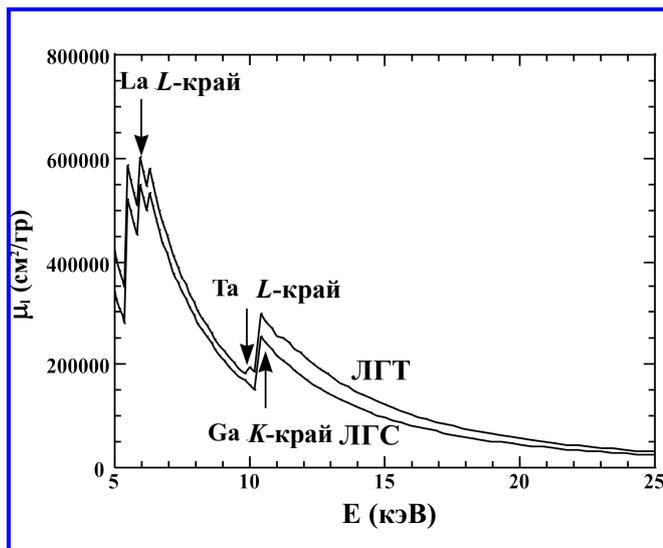


Рис. 1. Зависимости линейного коэффициента поглощения рентгеновского излучения в кристаллах ЛГС и ЛГТ от энергии рентгеновского излучения

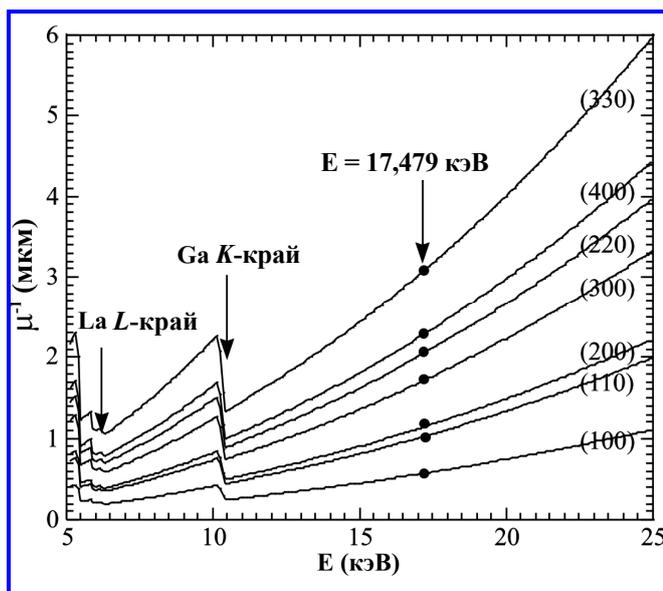


Рис. 2. Зависимости глубины проникновения рентгеновского излучения в кристаллы ЛГТ и ЛГС от энергии падающего рентгеновского излучения

В соответствии с кинематической теорией дифракции рентгеновских лучей глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл  $\mu^{-1}$  связана с линейным коэффициентом поглощения в виде функции энергии рентгеновского излучения  $E$ :

$$\mu^{-1}(E) = \sin(\Theta_{Br}(E))/2\mu_1(E),$$

где  $\mu_1$  – линейный коэффициент поглощения рентгеновского излучения в кристалле, зависящий от атомных факторов рассеяния материала;  $\Theta_{Br}$  – брэгговский угол падения рентгеновского излучения на кристалл, определяемый как (закон Вульфа-Брэггов):

$$2d\sin(\Theta_{Br}(E)) = n\lambda,$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние;  $\lambda$  – длина волны используемого рентгеновского излучения.

На рис. 2 представлены рассчитанные зависимости глубины проникновения рентгеновского излучения  $\mu^{-1}(E)$  в кристаллы ЛГТ и ЛГС для отражений от плоскостей (100) и плоскостей (001) соответственно. Наличие *L*-края La при энергии  $E = 6$  кэВ, *L*-края Ta при  $E = 10$  кэВ и *K*-края Ga при  $E = 10,5$  кэВ приводит к резкому скачку поглощения рентгеновского излучения в данных областях. Как следует из рисунка, использование излучения Cu с энергией  $E = 8,047$  кэВ (длина волны рентгеновского излучения  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) позволяет исследовать только очень тонкий ( $<1$  мкм) приповерхностный слой кристалла, поэтому для проведения исследований высокого качества необходимо осуществлять оптическую шлифовку-полировку поверхности кристаллов и удалять приповерхностный нарушенный слой методом химико-динамической полировки. Сильное ослабление рентгеновского излучения при прохождении через кристаллы ЛГС и ЛГТ требует большего времени накопления экспозиции дифрагированного рентгеновского излучения.

Для исследования структурного совершенства монокристаллов ЛГС и ЛГТ был использован высоко разрешающий двухкристальный рентгеновский дифрактометр (рис. 3) в режиме отражения рентгеновского излучения от заданных кристаллографических плоскостей высоких порядков (отражения типа (200), (300), (220), (330) и т. д.). Источником излучения служила рентгеновская трубка с вращающимся Cu анодом *Rigaku Rotoflex RU-200* с энергией  $E = 8,047$  кэВ и длиной волны рентгеновского излучения  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ . Размер источника рентгеновского

излучения составлял  $50 \text{ мкм} \times 10 \text{ мм}$  по горизонтали и вертикали, соответственно. Рентгеновское излучение коллимировалось входной щелью размером  $50 \text{ мкм} \times 10 \text{ мм}$  по горизонтали и вертикали соответственно, а затем подавалось на двойной кристалл-монохроматор Si (111). Сколлимированное излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) подавалось на исследуемый кристалл, установленный в гониометрической головке камеры Ланга, которая представляет собой однокружной рентгеновский дифрактометр. Дифрагированное рентгеновское излучение регистрировалось с помощью сцинтилляционного детектора *Cyberstar NaI*, который устанавливался в точное брэгговское положение. Для съемки кривой качания осуществлялось угловое сканирование исследуемого кристалла по углу  $\Theta$  вокруг брэгговского угла  $\Theta_{Br}$ . Время съемки кривой качания составляло от нескольких секунд до нескольких минут [6, 7].

Образцами для исследований служили кристаллические пластины размером  $16 \times 8 \times 1,5 \text{ мм}^3$ , изготовленные из монокристаллов лантан-галлиевого силиката и лантан-галлиевого танталата, выращенных методом Чохральского вдоль оси  $X < 110 >$  в различных атмосферах роста. Образцы выпиливались пер-

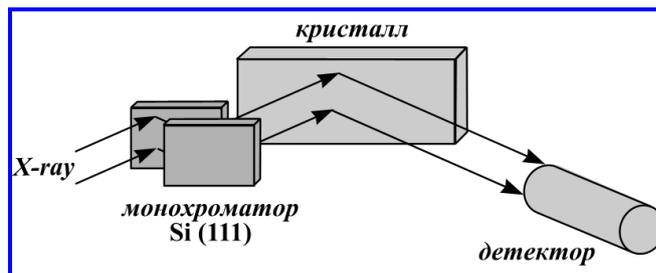


Рис. 3. Схема высокоразрешающего двухкристального рентгеновского дифрактометра

пендикулярно оси роста и обрабатывались методом химико-динамической полировки для стравливания поврежденного приповерхностного слоя.

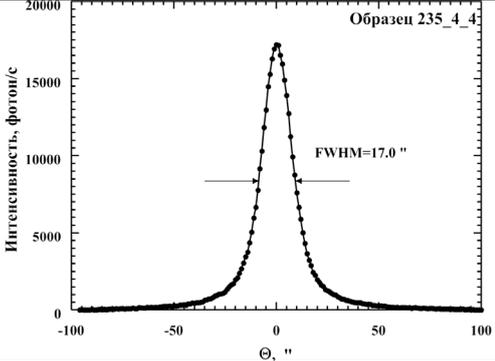
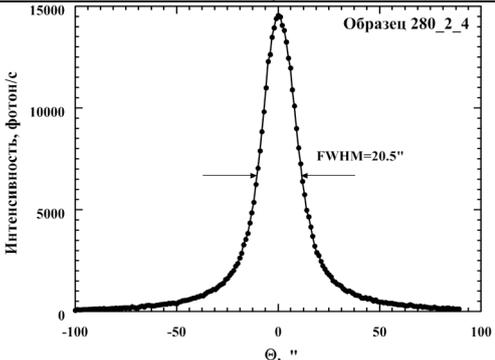
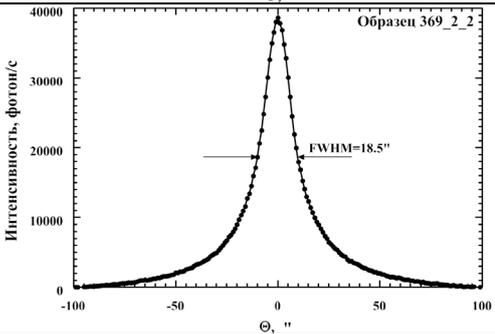
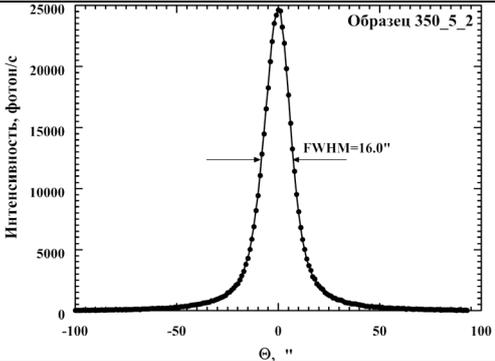
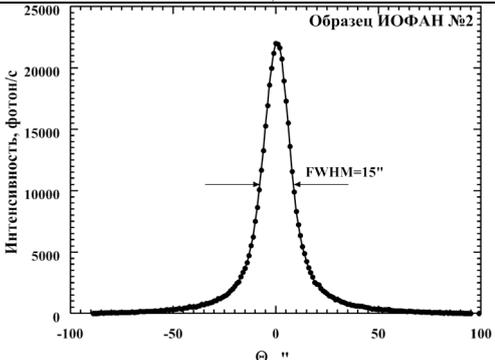
Для исследования кристаллов ЛГТ было использовано отражение от плоскостей (220) при соответствующем значении угла Брэгга  $\Theta_{Br} = 21,992^\circ$ , а для кристаллов ЛГС использовалось отражение от плоскостей (220) и (300) при углах Брэгга  $22^\circ 51'$  и  $19^\circ 30'$  соответственно.

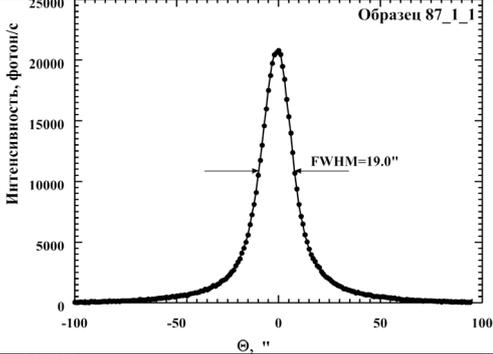
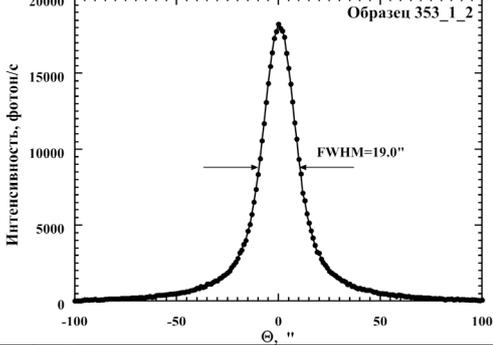
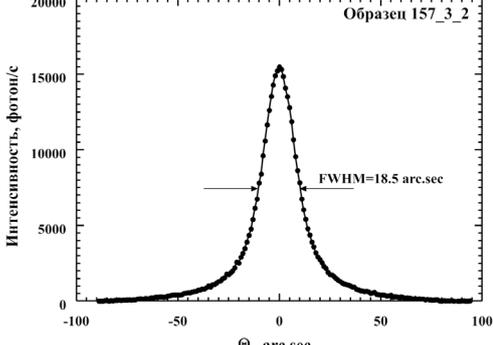
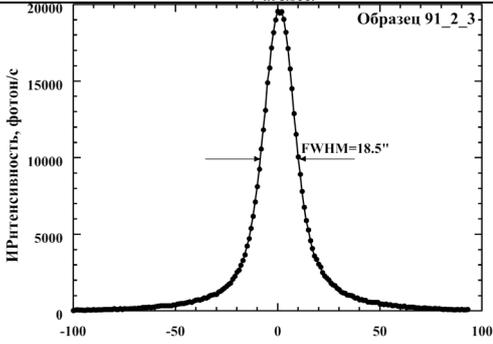
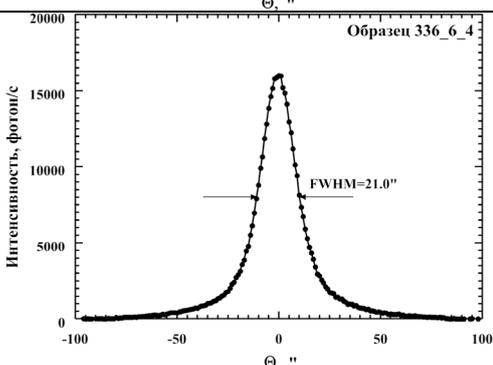
**Анализ результатов рентген-дифракционных исследований.** Полученные экспериментальные данные и вид кривых качания образцов ЛГТ приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты рентген-дифракционных исследований монокристаллов лантан-галлиевого танталата, полученных в различных атмосферах роста**

Номер образца	Условия роста, наличие ростовых дефектов	Кривые качания. Полуширина дифракционного максимума <i>FWHM</i>
148-1-2	Тигель: Iг Направление роста: X Атмосфера роста: Ar Безынверсионный процесс	<p>Образец 148_1_2 FWHM=15.5"</p>
358-3-2	Тигель: Iг Выдержка в атмосфере O <sub>2</sub> в течение 1 мин Безынверсионный процесс Дефекты в виде вуали, отдельные включения в объеме	<p>Образец 358_3_2 FWHM=18.0"</p>

<p>235-4-4</p>	<p>Тигель: Ir                  Направление роста: X                  Атмосфера роста: Ar                  Инверсионный процесс</p>	 <p>Образец 235_4_4                  FWHM=17.0"</p>
<p>280-2-4</p>	<p>Тигель: Ir                  Направление роста: X                  Атмосфера роста: Ar                  Инверсионный процесс</p>	 <p>Образец 280_2_4                  FWHM=20.5"</p>
<p>369-2-2</p>	<p>Тигель: Ir                  Выдержка в атмосфере O<sub>2</sub>                  в течение 1 мин                  Безинверсионный процесс                  Дефекты в виде вуали                  и отдельных включений в объеме</p>	 <p>Образец 369_2_2                  FWHM=18.5"</p>
<p>350-5-2</p>	<p>Тигель: Ir                  Направление роста X                  Выдержка в атмосфере O<sub>2</sub>                  в течение 1 мин                  Безинверсионный процесс                  Дефекты в виде вуали, отдельные                  включения в верхней части слитка</p>	 <p>Образец 350_5_2                  FWHM=16.0"</p>
<p>ИОФАН-2</p>	<p>Тигель: Pt                  Направление роста: X+                  Атмосфера роста: Ar                  Шихта: смесь стехиометрического                  состава                  Безинверсионный процесс</p>	 <p>Образец ИОФАН №2                  FWHM=15"</p>

87-1-1	Тигель: Iг Направление роста: X <sup>+</sup> Атмосфера роста: Ar Безынверсионный процесс	 <p>Образец 87_1_1</p> <p>Интенсивность, фото/с</p> <p>FWHM=19.0"</p> <p>Θ, "</p>
353-1-2	Тигель: Iг Направление роста: X Атмосфера роста: Ar Безынверсионный процесс Слабая вуаль, вкрапления Iг на поверхности в верхней части слитка	 <p>Образец 353_1_2</p> <p>Интенсивность, фото/с</p> <p>FWHM=19.0"</p> <p>Θ, "</p>
157-3-2	Тигель: Iг Направление роста: X Атмосфера роста: Ar Безынверсионный процесс	 <p>Образец 157_3_2</p> <p>Интенсивность, фото/с</p> <p>FWHM=18.5 arc.sec</p> <p>Θ, arc.sec.</p>
91-2-3	Тигель: Iг Направление роста: X Атмосфера роста: Ar Безынверсионный процесс Отжиг в вакууме	 <p>Образец 91_2_3</p> <p>Интенсивность, фото/с</p> <p>FWHM=18.5"</p> <p>Θ, "</p>
336-6-4	Тигель: Iг Направление роста: X Атмосфера роста: Ar Безынверсионный процесс Отжиг в вакууме	 <p>Образец 336_6_4</p> <p>Интенсивность, фото/с</p> <p>FWHM=21.0"</p> <p>Θ, "</p>

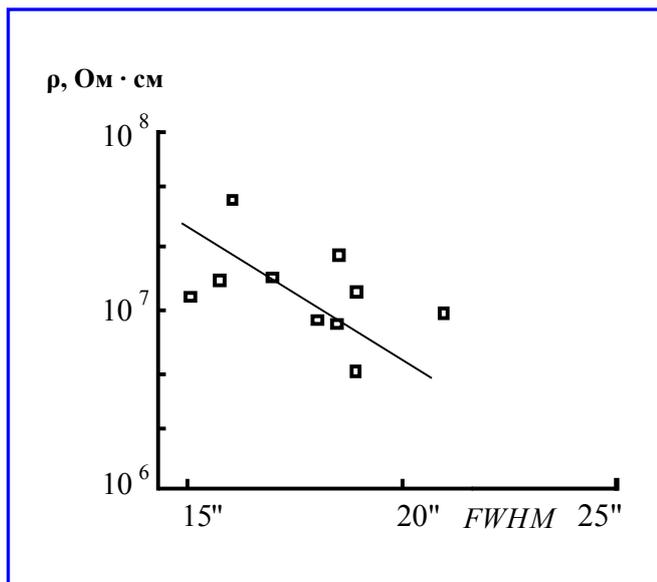
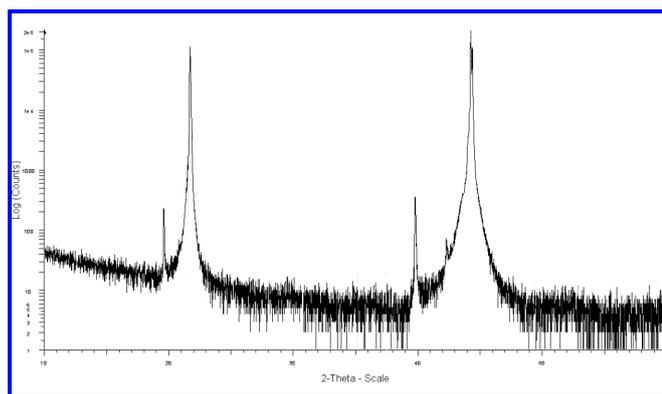
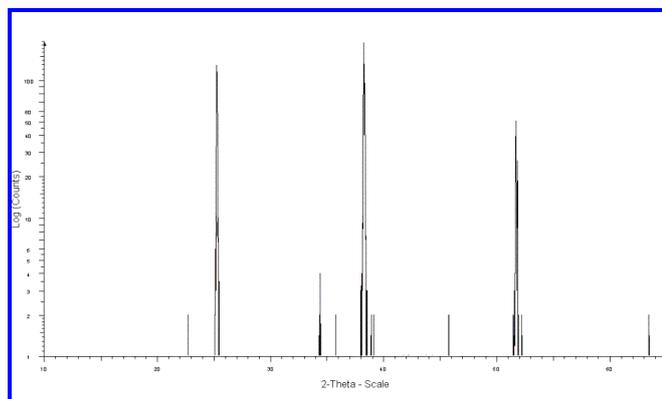


Рис. 4. Корреляционная зависимость значений удельного электрического сопротивления монокристаллов ЛГТ и величины *FWHM*



*a*



*б*

Рис. 5. Дифрактограммы ЛГС: *a* – отражение (22.0), *б* – отражение (30.0)

Как следует из представленных данных, величина полуширины кривых качания *FWHM* (*Full Width at Half Maximum*) исследованных монокристаллов ЛГТ составляет 15" – 21" и определяется условиями роста монокристаллов.

Так как метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии является интегральным методом идентификации структурных дефектов кристаллической решетки, то качественно оценивать совершенство структуры различных кристаллов можно сравнивая значения величины *FWHM*. Чем меньше величина *FWHM*, тем более совершенной является кристаллическая структура исследуемого материала, так как наличие дефектов кристаллической решетки приводит к уширению дифракционных кривых [5].

При сопоставлении ряда структурно-чувствительных свойств кристаллов группы лангасита с результатами рентген-дифракционных исследований было установлено существование корреляции между высоким структурным совершенством (минимальное значение *FWHM*) и высоким удельным электрическим сопротивлением кристаллов  $\rho$  (рис. 4).

Необходимо отметить, что одним из основных параметров пьезоэлектрических элементов на основе кристаллов ЛГТ и ЛГС является удельное сопротивление. Следовательно, установленная корреляционная зависимость позволяет качественно судить о степени совершенства также и по величине удельного электрического сопротивления кристалла.

Полученные данные свидетельствуют, что оптимальными условиями выращивания кристаллов ЛГТ методом Чохральского являются следующие: рост в бескислородной атмосфере; использование безинверсионного процесса (при небольших скоростях вращения кристалла в процессе вытягивания из расплава и соответствующем выпуклом фронте кристаллизации); отсутствие послеростового отжига.

Кристаллы ЛГТ, выращенные с учетом данных условий обладают высоким удельным сопротивлением  $\rho = 1,1 - 1,3 \cdot 10^7$  Ом-см, соответствующие им значения величины полуширины кривых качания *FWHM* = 15,0" – 15,5".

Исследования степени структурного совершенства монокристаллов ЛГС были выполнены на многоцелевом рентгеновском дифрактометре *Bede D'System* с применением характеристического  $K_{\alpha 1}$ -излучения меди. Ширина инструментальной функции прибора составляла 4,4 угл. с. Величина дисперсии длины волны  $Cu K_{\alpha 1}$ -излучения  $\Delta\lambda/\lambda = 4,9 \cdot 10^{-5}$ . Высота пучка падающего рентгеновского излучения составляла 8 мм, ширина – 0,5 мм. Полученные дифрактограммы представлены на рис. 5.

Измерения кривых качания монокристаллов ЛГС проведены на рентгеновском дифрактометре высокого разрешения *D8 Advance* фирмы *Bruker* (Германия) в шести точках на каждом образце ЛГС. Шаг между точками составлял около 3 мм. Результаты исследований степени структурного совершенства образцов № 1 и № 2 представлены на рис. 6 и в табл. 2.

Анализ дифрактограмм монокристаллов ЛГС показал, что значения *FWHM* не превышают 7,5 – 10", кристаллы свободны от двойников и других дефектов, и обладают более высокой степенью совершенства кристаллической структуры, чем монокристаллы ЛГТ.

**Закключение.** Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

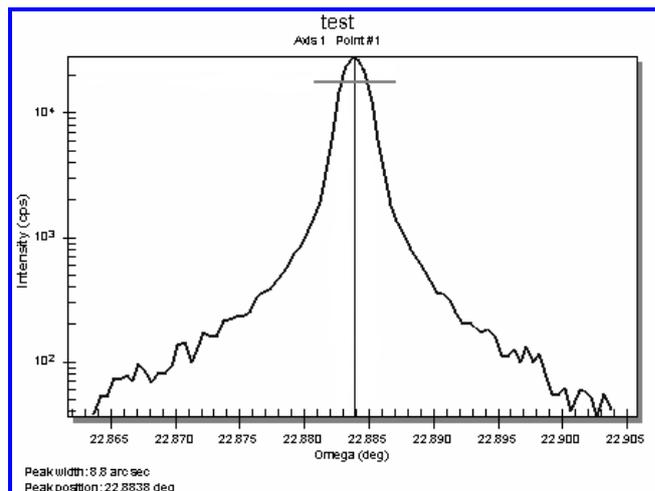
1. Метод высоко разрешающей рентгеновской дифрактометрии может быть использован в качестве интегральной методики для оценки совершенства структуры кристаллов группы лангасита. Сравнивая значения полуширины кривых качания *FWHM* можно качественно оценить влияние тех или иных технологических факторов получения и обработки монокристаллов на их структурное совершенство. Что, в конечном итоге, определяет качество материалов для создания базовых пьезоэлементов фильтров и резонаторов, работающих на поверхностных и объемных акустических волнах, а также первичных преобразователей датчиков физических величин нового поколения.

2. Для получения высокосовершенных монокристаллов группы лангасита методом Чохральского рост кристаллов должен производиться в бескислородной атмосфере инертного газа с использованием безынверсионного процесса.

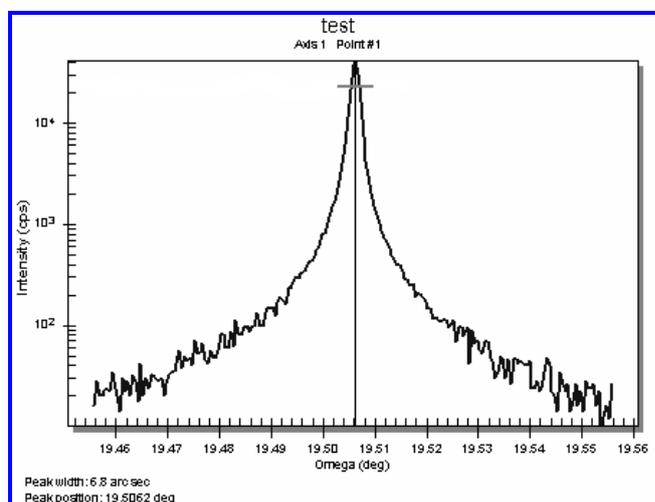
3. Послеростовой высокотемпературный отжиг монокристаллов ухудшает их структурное качество, что, очевидно, связано с нарушением стехиометрии расплава из-за сублимации летучих компонентов (в частности Ga).

4. Существующие технологические методы выращивания монокристаллов из расплава в инертной атмосфере позволяют получать высокосовершенные кристаллы лантан-галлиевого силиката свободные от двойников и других дефектов кристаллической решетки. Для получения высокосовершенных монокристаллов лантан-галлиевого танталата необходимо дальнейшее совершенствование технологии их выращивания.

5. Установлено существование корреляционной зависимости между величиной *FWHM* и значениями удельного электрического сопротивления, что позволяет использовать для качественного сравнения степени структурного совершенства кристаллов также и величину удельного электрического сопротивления.



а



б

Рис. 6. Кривые качания ЛГС: а – отражение (220); б – отражение (300)

Таблица 2

**Результаты рентген-дифракционных исследований монокристаллов лантан-галлиевого силиката**

Номер образца	Плоскость отражения, (hkl)	Угол Брэгга	Полуширина кривой качания <i>FWHM</i>	Максимальная ширина кривой отражения
1	(220)	22°51'	7,5"	0°2'24"
2	(300)	19°30'	8,6"	0°5'24"

В заключение авторы выражают благодарность О.А. Бузанову, С.А. Сахарову, Д.В. Рошупкину, В.Т. Бублику за предоставленные образцы монокристаллов, помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены в Московском государственном институте стали и сплавов (Национальном технологическом университете) на кафедре «Материаловедения полупроводников и диэлектриков» и Научно-исследовательском центре коллективного пользования «Материаловедение и металлургия».

### Литература

1. 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 // Вопросы электромеханики. Труды НПП ВНИИЭМ. – М. : ФГУП «НПП ВНИИЭМ», 2010. – Т. 117. – С. 17 – 32.
2. Кристаллы группы лангасита для систем селекции радиосигналов: микроструктурные и рентген-дифракционные исследования / С.Г. Казанцев, Т.Н. Овчаренко // Тезисы докладов IX Международного форума

«Высокие технологии XXI века». Москва, 22 – 25 апреля 2008. – М. : ЦВК «Экспоцентр», 2008. – С. 55 – 58.

3. 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». Лео, 22 – 26 сентября 2008. – Ростов-на-Дону : РГУ, 2008. – С. 42.

4. 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». Лео, 20 – 24 сентября 2010. – Ростов-на-Дону : РГУ, 2010. – С. 116.

5. Боуэн Д.К. Высокорастворимая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. – СПб. : Наука, 2002. – 274 с.

6. Investigation of structural perfection and acoustic properties of  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  crystals by high resolution x-ray diffraction, topography, and microfluorescence analysis / D.V. Roshchupkin, D.V. Irzhak, H.D. Roshchupkina [et. al.] // Crystallography Reports – 2004. – Vol. 49. – Suppl. 1. – P. 80 – 88.

7. Исследование структурного совершенства кристаллов лантангаллиевого силиката  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  в Курчатовском центре синхротронного излучения / Д.В. Рошупкин, Д.В. Иржак, Е.Д. Рошупкина [и др.] // ПОВЕРХНОСТЬ. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 2. – С. 70 – 72.

Поступила в редакцию 15.12.2010

*Татьяна Николаевна Овчаренко, аспирантка, зам. нач. лаборатории, т. 366-28-38.  
Сергей Геннадьевич Казанцев, д-р техн. наук, зам. генерального директора –  
генерального конструктора, т. 366-12-01.  
E-mail: vniiem@orc.ru.*