

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И
ОСОБОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ФАХРТДИНОВ Рашид Рашидович

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА,
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛА
 $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$**

Специальность:

05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

**Диссертация
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель -
д-р физ.-мат. наук Рощупкин Д. В.

Черноголовка

2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Обзор физических характеристик современных пьезоэлектрических кристаллов для применения в акустоэлектронике.....	11
1.1. Физические свойства традиционных пьезоэлектрических кристаллов....	11
1.1.1. Кварц.....	11
1.1.2. Ниобат лития.....	12
1.1.3. Танталат лития.....	13
1.1.4. Берлинит.....	13
1.1.5. Тетраборат лития.....	14
1.1.6. Ортофосфат галлия.....	14
1.2. Кристаллы семейства галло-германата кальция.....	15
1.2.1. Общая систематизация кристаллов семейства гало-германата кальция.....	15
1.2.2. Кристаллическая симметрия кристаллов семейства галло-германата кальция.....	17
1.2.3. Взаимосвязь структуры кристаллов семейства галло-германата кальция с их свойствами.....	18
1.2.4. Свойства кристаллов семейства галло-германата кальция.....	20
1.3. Кальциевые оксибораты, легированные редкими землями.....	26
Выводы к главе 1.....	30
Глава 2. Синтез кристаллов КТГС и исследование структурного совершенства: измерение параметров элементарной ячейки, межплоскостных расстояний, химический состава синтезированных кристаллов методом РФА.....	31
2.1. Синтез кристаллов КТГС с высоким совершенством кристаллической структуры.....	31
2.2. Определение параметров элементарной ячейки выращенных кристаллов КТГС.....	37

2.3. Исследование рентгенооптических характеристик кристалла КТГС.....	42
2.4. Исследование структурного совершенства синтезированных кристаллов КТГС.....	58
2.4.1. Рентгенотопографические исследования.....	58
2.4.2. Исследования методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии.....	65
2.5. Исследование распределения элементного состава в выращенных образцах КТГС.....	68
2.5.1. Метод рентгенофлуоресцентного анализа.....	68
2.5.2. Определение распределения элементного состава методом РФА.....	71
Выводы к главе 2.....	78
Глава 3. Измерение независимых пьезоэлектрических констант кристалла КТГС.....	79
3.1. Принцип измерения пьезоэлектрических модулей с использованием метода рентгеновской дифрактометрии.....	79
3.2. Измерение независимых пьезоэлектрических модулей кристалла КТГС..	82
Выводы к главе 3.....	91
Глава 4. Исследование акустических свойств методами рентгеновской дифрактометрии и топографии.....	92
4.1. Формирование ВШП на поверхности монокристаллических образцов кристалла КТГС для исследования акустических свойств.....	92
4.2.1. Исследование дифракции рентгеновского излучения на кристалле КТГС, промодулированных ПАВ, на лабораторном источнике	97
4.2.2. Исследование дифракции рентгеновского излучения на кристалле КТГС, промодулированных ПАВ, на источнике синхротронного излучения.....	104
Выводы к главе 4.....	110
Заключение.....	111
Список работ по теме диссертации.....	113
Список цитируемой литературы.....	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Начиная с 60-х годов важной и развивающейся областью науки и техники стала акустоэлектроника, изучающая возбуждение и распространение высокочастотных акустических волн и их взаимодействие с электрическими полями и электронами в твердом теле. Исторически сложилось, что разработка теории множества акустоэлектрических эффектов зачастую опережала открытие новых материалов, которые могли бы с успехом соперничать с кварцем в плане применения в акустоэлектронике. Поэтому в настоящее время развитие акустоэлектроники в основном определяется появлением новых пьезоэлектрических монокристаллов, обладающих, в зависимости от применения, всеми или несколькими из ниже перечисленных свойств: слабое затухание акустических волн, большой коэффициент электромеханической связи ($K_{эм}$), особые кристаллографические срезы с нулевым температурным коэффициентом частоты (ТКЧ) акустических колебаний, малые скорости поверхностных (ПАВ) и объемных акустических волн (ОАВ), термостабильность пьезо-упруго-диэлектрических параметров.

Кристаллический кварц уже 80 лет является основой пьезоэлектроники, однако он является слабым пьезоэлектриком (низкое значение $K_{эм}$) и имеет фазовый переход при температуре 573 °С, что стимулирует поиск новых термостабильных сильных пьезоэлектриков.

В последние несколько лет привлекательной темой исследований становится разработка датчиков для работы при высоких температурах и в агрессивных средах. Эти датчики находят применение, в частности, в сфере контроля работы газотурбинных двигателей и современных систем генерации энергии с целью повышения их производительности и улучшения эффективности. Мониторинг с использованием высокотемпературных датчиков применяют обычно для измерения давления, ускорения, химического состава, силы и вибраций, причем на высоких частотах (в диапазоне несколько МГц – десятки ГГц) зачастую нет аналогов датчикам, основанным на использовании ПАВ.

Основой пьезодатчиков являются высокотемпературные пьезоэлектрические материалы, и сейчас очень привлекательными для этой цели стали соединения со структурой кристалла галло-германата кальция $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (ГГК). К настоящему времени в семействе кристаллов с данной структурой известно более 140 соединений. В частности, кристалл лантан-галлиевого силиката ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, лангасит) и два его изоморфа – лангатат $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, и ланганит $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ долгое время считались передовыми монокристаллами для применения в акустоэлектронных устройствах из-за рекордных пьезоэлектрических и акустических свойств и в настоящее время широко используются в высокотемпературных приложениях. Однако эти три кристалла имеют неупорядоченную кристаллическую структуру, также им свойственна неоднородность материала и повторяемость его свойств от образца к образцу, следствием чего являются снижение акустической добротности и коэффициента электромеханической связи.

Сравнительно недавно появилась новая группа кристаллов с упорядоченной структурой типа ГГК в составе галлосиликата стронция-ниобия ($\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, СНГС), галлосиликата кальция-ниобия ($\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, КНГС), галлосиликата кальция-тантала ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, КТГС) и галлосиликата стронция-тантала ($\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, СТГС), по предварительным исследованиям обладающих улучшенными по сравнению с кристаллом лангасита характеристиками [1]. Результаты исследований [2] показали наличие термостабильных ориентаций у Y -срезов кристаллов галлосиликатах кальция-тантала $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ и кальция-ниобия $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в направлении примерно $40\text{--}45^\circ$ от оси X . Электрическое сопротивление кристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ выше и по сравнению с неупорядоченными кристаллами семейства лангасита, и по сравнению с новым кристаллом $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Кристаллы галлосиликата кальция-тантала демонстрируют низкую температурную зависимость диэлектрических и электромеханических свойств при температурах вплоть до 800°C . Добротность резонаторов на объемных акустических волнах (ОАВ) на основе $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, работающих в режиме сдвига по толщине, выше, чем для неупорядоченных

соединений, как при комнатной температуре, так и при высоких температурах. Это является хорошей основой для ожидаемого применения кристаллов кальциотанталового галло-силиката в высокотемпературных сенсорах на ПАВ и ОАВ [3]. Изучение и анализ физических процессов и закономерностей распространения ПАВ в кристаллах $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ является основой для создания акустоэлектронных приборов и акустических сенсорных устройств на данных кристаллах. Для создания конкретных акустоэлектронных устройств необходимо измерить пьезоэлектрические модули, скорости распространения и углы сноса потока акустической энергии ПАВ.

Таким образом, сформулированные выше проблемы обуславливают актуальность темы диссертационной работы, направленной на исследование структурного совершенства, акустических и пьезоэлектрических свойств галлосиликата тантала-кальция $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Цель диссертационной работы состоит в исследовании структурного совершенства, акустических и пьезоэлектрических свойств кристалла галлосиликата тантала-кальция $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, выращенного методом Чохральского.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Определить параметры элементарной ячейки монокристалла галлосиликата кальция-тантала, выращенного методом Чохральского.
2. Используя методы рентгеновской дифрактометрии и топографии, исследовать степень совершенства структуры выращенного монокристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ и выявить присущие ему основные дефекты.
3. Измерить независимые пьезоэлектрические модули d_{11} и d_{14} монокристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии.
4. Экспериментально исследовать процесс дифракции рентгеновского излучения в геометрии Брэгга на поверхности X - и Y - срезов монокристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ при различных значениях амплитуды и длины поверхностной акустической волны.

5. Определить значения скоростей поверхностных акустических волн и углов сноса потока акустической энергии в X - и Y - срезах монокристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Научная новизна работы

1. Установлено, что основными дефектами структуры кристалла галлосиликата кальция-тантала $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, выращенного методом Чохральского, являются полосы роста. Показано, что они не влияют на процесс распространения поверхностных акустических волн.

2. Впервые методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии в трех-кристальной схеме в условиях обратного пьезоэлектрического эффекта проведены измерения независимых пьезоэлектрических модулей $d_{11} = -3.33(11) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н и $d_{14} = 15.84(13) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н монокристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Обнаружено несоответствие величины пьезоэлектрических модулей d_{11} и d_{14} кристалла галлосиликата тантала-кальция, полученных методом резонанс-антирезонанс и методом, использованным в данной работе.

3. В акустических X - и Y -срезах монокристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ методом рентгеновской дифрактометрии на основе анализа дифракционных спектров впервые измерены скорости распространения поверхностных акустических волн $V_Y = 2772(4)$ м/с, $V_X = 2800(4)$ м/с.

4. Впервые методами рентгеновской дифрактометрии измерены углы сноса потока акустической энергии (PFA) в X - и Y - срезах монокристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: $PFA_X = 0^\circ$, $PFA_Y = 0^\circ$.

Практическая ценность работы

1. Полученные экспериментальные результаты исследований свойств монокристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (значения пьезоэлектрических модулей d_{11} и d_{14} , значения скоростей распространения ПАВ и углов сноса потока акустической энергии в X - и Y -срезах) могут быть использованы для разработки и создания на основе монокристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ акустоэлектронных приборов на ПАВ и

ОАВ, таких как высокотемпературные датчики температуры, давления, датчики веса, акустооптические модуляторы для лабораторных и синхротронных источников рентгеновского излучения.

2. Метод трехкристальной рентгеновской дифрактометрии, предложенный нами для измерения независимых пьезоэлектрических модулей в пьезоэлектрических кристаллах, может существенно повысить точность и воспроизводимость результатов данных измерений.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Определены параметры элементарной ячейки и структурное совершенство кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

2. Экспериментально получены значения пьезоэлектрических модулей кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ методом высокоразрешающей трехкристальной рентгеновской дифрактометрии в условиях обратного пьезоэлектрического эффекта.

3. Экспериментально определены скорости ПАВ и углы сноса потока акустической энергии в кристалле $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ при помощи дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированном кристалле.

Апробация работы. Материалы, вошедшие в диссертационную работу докладывались на следующих конференциях, семинарах, совещаниях:

1. XV Международный Симпозиум “Нанозифика и нанозлектроника”, Нижний Новгород, 2011.

2. V международный семинар “Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)”, Великий Новгород, 2011.

3. XVI Международный Симпозиум “Нанозифика и нанозлектроника”, Нижний Новгород, 2012.

4. Конференция “Рентгеновская оптика – 2012”, Черноголовка, 2012.

5. IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings, Dresden, Germany, 2012.

6. ISAF ECARD PFM, Aveiro, Portugal, 2012.

Публикации. Основные материалы диссертационной работы опубликованы в 6 статьях из рекомендуемого перечня ВАК, а также в 11 тезисах докладов конференций.

Личный вклад автора

1. Автор участвовал в проведении рентгеноструктурных измерений кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ методом порошковой дифрактометрии. Автором были определены параметры элементарной ячейки кристалла КТГС.

2. Автор подготовил и провел исследования структурного совершенства кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ методом рентгеновской топографии.

3. Автор участвовал в подготовке и проведении экспериментов по рентгенофлуоресцентному анализу и обработал полученные результаты.

4. Автор непосредственно участвовал в подготовке и проведении экспериментов по дифракции рентгеновского излучения на образцах КТГС, промодулированных ПАВ на дифрактометре Bruker D8 Discover. Участие автора в проведении экспериментов было решающим. Автором были обработаны экспериментальные результаты и получены значения скоростей распространения поверхностных акустических волн в X- и Y-срезах, а также значения углов сноса потока акустической энергии в X- и Y-срезах монокристалла.

Образцы акустоэлектронных устройств на ПАВ были изготовлены в ИПТМ РАН методом электронно-лучевой литографии канд.-ом физ.-мат. наук Е.В. Емелиным.

Рентгеновские исследования проводились в ИПТМ РАН, а также на источнике синхротронного излучения BESSY II (Helmholtz Zentrum, Берлин). Исследования проводились совместно с д-ром физ.-мат. наук Рощупкиным Д.В. и канд.-ом физ.-мат. наук Иржаком Д.В.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 65 наименований. Объем диссертации составляет 129 страниц машинописного текста, включая 59 рисунков и 11 таблиц.

В первой главе содержится обзор литературных данных по свойствам пьезоэлектрических материалов, которые необходимо учитывать при создании приборов акустоэлектроники.

Вторая глава посвящена процессу синтеза кристалла КТГС и последующим исследованиям выращенных образцов. Эти исследования включают в себя: изучение распределения элементного состава, определение параметров элементарной ячейки и исследование структурного совершенства образцов синтезированного кристалла.

В третьей главе приводятся результаты измерения пьезоэлектрических модулей образцов кристалла КТГС.

Четвертая глава посвящена исследованию акустических свойств кристалла КТГС методами рентгеновской дифрактометрии.

В заключении приводятся основные выводы, сделанные по результатам проведенных исследований.

Глава 1. Обзор свойств пьезоэлектрических кристаллов, используемых в акустоэлектронике

Глава 1 посвящена обзору и анализу научно-технической литературы, касающейся свойств существующих термостабильных пьезоэлектрических монокристаллов, применяемых в технике на поверхностных акустических волнах (ПАВ).

В разделе 1.1 рассматриваются свойства традиционных пьезоэлектрических материалов.

В разделе 1.2. представлен обзор свойств кристаллов семейства галлогерманата кальция ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$).

В разделе 1.3. рассмотрены свойства кристаллов группы оксиборатов кальция, легированных редкими землями.

1.1. Физические свойства традиционных пьезоэлектрических кристаллов

1.1.1. Кварц

Кварц (двуокись кремния) SiO_2 – как природный, так и синтетический монокристалл, механически прочный (твердость равна 7 по шкале Мооса), плотность равна $2,65 \text{ г/см}^3$, температура плавления – 1750°C . Кристаллы кварца относятся к классу симметрии 32. При температуре 573°C α -модификация переходит в β -модификацию. Кварц химически стоек, он не растворяется во многих щелочах и кислотах. Растворяется в плавиковой кислоте и горячих щелочах (при температурах более 500°C).

Скорости ПАВ в кварце имеют величины порядка 3000 м/с в зависимости от выбранного среза и направления распространения, коэффициент электромеханической связи (КЭМС) порядка $0,1\text{--}0,2 \%$. Срезы кристаллов кварца обладают исключительной температурной стабильностью, однако имеют низкий КЭМС.

Долгое время *ST*-срез кварца был утвержден разработчиками как промышленно-стандартный срез для устройств с повышенными требованиями к температурной стабильности. Однако ведется поиск и других срезов кварца. В частности, хорошие результаты [25] показал новый трехповоротный срез $YXslb/-20^\circ/-35,5^\circ/20^\circ$. Его температурные свойства аналогичны *ST*-срезу кристалла кварца. В новом срезе значение КЭМС немного выше, чем у *ST*-среза кристалла кварца (0,173% по сравнению с 0,11% для *ST*-среза кварца). У $YXslb/-20^\circ/-35,5^\circ/20^\circ$ -среза кристалла кварца большее значение скорости распространения ПАВ ($V = 3444$ м/с), что является предпочтительным для реализации высокочастотных устройств при заданной топологии и стандартной технологии изготовления. Однако еще не все свойства нового среза кристалла кварца подробно изучены.

В настоящее время освоено массовое серийное выращивание относительно дешевых монокристаллов кварца размером до 50 мм и отдельных кристаллов размером до 150–300 мм. Следует отметить, что стоимость кристаллов нелинейно возрастает с увеличением размеров.

1.1.2. Ниобат лития

Ниобат лития LiNbO_3 – синтетический бесцветный монокристалл, относительно хрупкий (твердость – 5–5,5 по Моосу), плотность составляет $4,7$ г/см³, температура плавления равна 1260° , класс симметрии $3m$. Температура фазового перехода 1100°C (температура перехода из сегнетофазы в парафазу).

Высокое значение КЭМС (порядка 4-5 %) обеспечивает применение ниобата лития для широкополосных устройств с относительной шириной полосы пропускания 5–50 % и позволяет реализовать фильтры с вносимым затуханием 10 дБ при числе электродов не более 10 [39].

Освоено массовое производство монокристаллов ниобата лития размером до 50–80 мм. Однако отличный от нуля ТКЗ делает невозможным его применение для устройств с повышенными требованиями к температурной стабильности.

1.1.3. Танталат лития

Танталат лития LiTaO_3 – механически прочный синтетический монокристалл (твердость равна 6,7 по Моосу), плотность составляет 7,3 г/см³, температура плавления – 1560°C, температура Кюри 670°C, класс симметрии $3m$. Это материал, сочетающий высокую пьезоэлектрическую активность и хорошую термостабильность, по свойствам занимающий промежуточное положение между ниобатом лития и кварцем.

Наилучшими свойствами обладает срез танталата лития $ZYs/112^\circ$, его ТКЗ равен $18 \cdot 10^{-6}$ 1/°C, а КЭМС равен 0,72 %. В этом срезе обеспечивается низкий уровень ложных сигналов, вызванных возбуждением паразитных объемных волн. Срез $77,1^\circ Y$ с направлением распространения ПАВ вдоль оси Z является срезом с минимальной дифракцией [4]. Выращиваются кристаллы танталата лития размером до 120 мм.

1.1.4. Берлинит

Берлинит AlPO_4 – синтетический монокристалл, имеющий такую же кристаллическую структуру, как и кварц. При температуре Кюри 584 °C α -модификация переходит в β -модификацию.

Скорость распространения ПАВ в берлините равна 2700–3150 м/с, величина КЭМС порядка 0,5%. По сравнению с кварцем, берлинит имеет более выраженные пьезоэлектрические свойства и больший КЭМС. Так же как у кварца, постоянные жесткости и податливости имеют положительные и отрицательные температурные коэффициенты, что обеспечивает наличие срезов с нулевым ТКЗ. Из однократно повернутых срезов берлинита лучшие характеристики имеет срез $(0^\circ; 80,4^\circ; 0^\circ)$, у которого КЭМС равен 0,63 %, что почти в 6 раз превышает значение для ST -среза кристалла кварца, и нулевые значения ТКЗ и угла, однако он уступает ST -срезу кристалла кварца по дифракционным свойствам [5]. Срез берлинита $(76,8^\circ; 90^\circ; 11,5^\circ)$ сочетает хорошую термостабильность (ТКЗ = $4 \cdot 10^{-6}$ 1/°C) и минимальную дифракцию.

Основная трудность при получении кристаллов берлинита состоит в существовании так называемых двойниковых областей, существенно снижающих качество кристаллов, которое приводит к увеличению акустических потерь.

1.1.5. Тетраборат лития

Тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, в отличие от кварца и берлинита, не подвержен эффекту двойникования. Плотность тетрабората лития составляет $2,45 \text{ г/см}^3$, твердость равна 6 по шкале Мооса, температура плавления – 917°C .

Наиболее интересен срез ($90^\circ; 90^\circ; 90^\circ$), у которого КЭМС равен 1,2 %, что в 10 раз превышает значение для *ST*-среза кристалла кварца. Зависимость ТКЗ от температуры имеет параболический характер с минимумом при температуре 11°C . Относительное изменение времени задержки в интервале температур от 0 до 40°C составляет $60 \cdot 10^{-6}$ [6].

Скорости ПАВ в кристаллах тетрабората лития имеют значения, близкие к значениям скоростей в кристаллах ниобата лития. Обладая большим значением КЭМС и хорошей температурной стабильностью, тетраборат лития чаще используется для широкополосных фильтров промежуточных частот. Температурно-компенсированные срезы ($0^\circ; 75^\circ; 75^\circ$) и ($45^\circ; 90^\circ; 70^\circ$).

Недостатком этого материала служит значительная генерация объемных волн, что требует принятия специальных мер по уменьшению их влияния на характеристики фильтров [7].

1.1.6. Ортофосфат галлия

Ортофосфат галлия GaPO_4 имеет температуру фазового перехода 970°C , т. е. значительно выше, чем у кварца. Этот факт делает кристаллы ортофосфата галлия весьма привлекательным для применения в качестве подложек датчиков при высоких температурах.

Для этого материала характерны: более высокое значение КЭМС, чем у кварца, наличие термостабильных ориентаций, большая устойчивость к двойникованию, сравнимые или лучшие, чем у кварца, реализуемые значения

относительной ширины полосы пропускания устройств [8]. Меньшая на 30%, по сравнению с *ST*-срезом кристалла кварца, скорость ПАВ обеспечивает возможность изготовления более миниатюрных устройств.

Отмеченные отличительные черты позволяют ортофосфату галлия стать альтернативой кварцу в высокотемпературных применениях. Срез ортофосфата галлия (0° ; $54,5^\circ$; 0°) при нулевых значениях ТКЗ и угла отклонения потока энергии имеет скорость ПАВ 2342 м/с и КЭМС 0,3 %. Для сравнения, в срезе кварца (0° ; $132,75^\circ$; 0°) с нулевыми значениями ТКЗ и угла отклонения потока энергии КЭМС равен 0,11 %.

Однако отсутствие коммерческой доступности монокристаллов ортофосфата галлия большого размера является существенным ограничением для применения этого материала в технике ПАВ.

1.2. Кристаллы семейства галло-германата кальция

1.2.1. Общая систематизация кристаллов семейства гало-германата кальция

Соединения со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (КГГ) в настоящее время являются чрезвычайно перспективными пьезоэлектрическими материалами. Из примерно 140 веществ со структурой КГГ 20 выращены в виде монокристаллов методом Чохральского. На основе анализа кристаллической структуры и пьезоэлектрических свойств были сформулированы [9] некоторые критерии для систематизации кристаллов семейства гало-германата кальция. Их составы могут быть представлены в виде следующих формул [10,11]:

1. $\text{A}^{2+}_3\text{B}^{3+}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb; B = Ga, Al, Fe, Cr, In) [12];
2. $\text{Na}_2\text{A}^{2+}\text{Ge}_6\text{O}_{14}$ (A = Ca, Sr); $\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{Si}_6\text{O}_{14}$ (фаза при высоком давлении [13]);
3. $\text{Na}_2\text{A}^{2+}_2\text{M}^{3+}\text{Ge}_5\text{O}_{14}$ (A = Ca, Sr, Pb; M = Ca, Al, Fe, Sc, In);
4. $\text{Sr}_3\text{B}^{2+}\text{Ge}_5\text{O}_{14}$ (B = Mg, Zn, Ni, Co, Fe, Mn) [12];
5. $\text{Ln}_3\text{M}^{4+}\text{Ga}_5\text{O}_{14}$ (Ln = La, Pr, Nd; M = Si, Ge, Ti, Sn, Zr, Hf);

6. $\text{Ln}_3\text{M}^{5+}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{14}$ (Ln = La, Pr, Nd; M = Nb, Ta, Sb);
7. $\text{Ln}_3\text{Al}^{3+}_x\text{Si}^{3-}_x\text{O}_{12+x}\text{N}_{2-x}$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Y; $0 \leq x \leq 1$) [14].
8. $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{X}^{4+}_2\text{O}_{14}$ (X = Si, Ge) [15];
9. $\text{Sm}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{14}$; ($3 < x < 5$);
10. $\text{A}^{2+}\text{Ln}_2\text{SbGa}_5\text{O}_{14}$ (A = Ba, Sr; Ln = La, Pr, Nd);
11. $\text{A}_{1-2x}\text{La}_{2+2x}\text{Sb}_{1-x}\text{Al}_{5+x}\text{O}_{14}$ (A = Ca, Sr, Ba; $x > 0$);
12. $\text{La}_2\text{SrGa}_4\text{Si}_2\text{O}_{14}$; [16]
13. $\text{A}^{2+}_3\text{X}^{5+}_3\text{Y}^{3+}_3\text{Z}^{4+}_2\text{O}_{14}$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb; X = Sb, Nb, Ta; Y = Ga, Al, Fe, In; Z = Si, Ge) [17];
14. $\text{A}^+\text{Te}^{6+}\text{M}^{3+}_3\text{X}^{5+}_2\text{O}_{14}$ (A = Na, K; M = Ga, Al, Fe; X = P, As, V) [18].

Синтез оксинитридов (гр. 7) и силикатов высокого давления (гр. 2) открывает дополнительные возможности для поиска новых материалов. $\text{A}_{1-2x}\text{La}_{2+2x}\text{Sb}_{1-x}\text{Al}_{5+x}\text{O}_{14}$ с более чем 5 атомами Al в молекуле – это по сути первый случай получения алюмината с данным типом структуры (предыдущие попытки синтезировать алюминаты не имели успеха [11]). Идея поиска соединений среди четырехкомпонентных оксидов согласно номеру узла катиона привела к открытию множества новых соединений (гр. 8, 13) [15,17]. Особо успешным оказалось открытие соединений группы 13, содержащей четыре перспективных кристалла, свойства которых будут рассмотрены подробно.

Подавляющее большинство устойчивых смешанных оксидов не образуют соединений со структурой КГГ. Во многих случаях образуются соединения со структурой типа граната $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$, которые близки по составу к КГГ. Другие более стабильные структуры, чем КГГ – это структуры типа перосквита, моноклинные типа $\text{Pb}_3\text{MgGe}_5\text{O}_{14}$ и другие. И совсем недавно со структурой КГГ-типа удалось синтезировать фосфаты, арсенаты и ванадаты (гр.14) методом твердофазного синтеза.

Правильная систематизация соединений является непростой задачей из-за отсутствия данных о кристаллической структуре для большинства материалов. Все они, за исключением гр. 7 и 14, являются смешанными оксидами. Только соединения 2 группы и несколько соединений из групп 3 и 4 – чистые германаты

и силикаты со всеми тетраэдрическими центрами занятыми ионами Ge^{4+} и Si^{4+} . Соединения из групп 1, 12 и несколько из групп 2, 3, 4 можно рассматривать как смешанные германаты и силикаты (например $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ – это галло-германат кальция, а $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ – галло-силикат или силико-галлатат). Соединения из 5ой группы ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}$), 6ой и 10ой – галлататы. Соединения гр. 5 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) – смешанные галлататы. ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, так называемый лангасит или ЛГС, является силико-галлататом и более корректно называть его «лансигат» или ЛСГ).

1.2.2. Кристаллическая симметрия кристаллов семейства галло-германата кальция

Структуру типа КГГ ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$) (пространственная группа $\text{P}321$) можно описать как смешанный остов, состоящий из 2 типов тетраэдров: 2d (симметрия 3) и 3f (симметрия 2), и 1a октаэдров (симметрия 32). Пустоты структуры (Томсоновские кубы) заняты большими катионами в позициях 3e (симметрия 2). Тетраэдры формируют слои, которые чередуются вдоль с-оси со слоями октаэдров и Томсоновскими кубами. Из двух типов октаэдров 2d – меньшие, т.к. они делят половину границ (как и октаэдры 1a) с большими многогранниками, тогда как тетраэдры 3f не разделяют грани с любым другим многогранником. Меньшие катионы преимущественно занимают 2d узлы, а большие катионы – 3f узлы в соответствии с размером иона. 3f тетраэдры могут вмещать такие большие ионы как Zn^{2+} и In^{3+} .

На данный момент существует около 40 структур, определенных с помощью рентгеновской дифрактометрии. Заполнение катионами узлов для некоторых кристаллов приведено в таблице 1. Если структурные данные отсутствуют, то распределение катионов – предполагаемое.

Анализ распределения катионов (таблица 1) показывает, что большинство кристаллов имеют неупорядоченную структуру, т.к. содержат по крайней мере 2 различных атома в 1 катионной позиции. Только $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ обладает упорядоченной структурой, в которой каждый узел полиэдра занят одним сортом

атомов. Все силикаты из гр. 12 очевидно также имеют упорядоченную структуру. Их Ge-аналоги могут обнаруживать неупорядоченную структуру из-за возможности перераспределения атомов Y и Ge между 2d и 3f тетраэдрами. Другие соединения с предположительно упорядоченной структурой – это $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{X}^{4+}_2\text{O}_{14}$ (X = Si, Ge) и $\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{M}^{4+}\text{O}_{14}$ с M = Ti, Sn, Zr, Hf. Соединения $\text{Sr}_3\text{B}^{2+}\text{Ge}_5\text{O}_{14}$ (B = Mg, Zn, Ni, Co) были охарактеризованы как упорядоченные [10]. Синтез соединений 8ой группы, где все атомы Zn занимают 3f тетраэдры, позволяет предположить неупорядоченность структуры $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{X}^{4+}_2\text{O}_{14}$. Следовательно, большинство соединений со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ находятся в неупорядоченном состоянии.

Таблица 1 – Параметры решетки и заполнение позиций в некоторых кристаллах

Соединение	a, Å	c, Å	Томсоновский куб 3e	Октаэдр 1a	Тетраэдр 3f	Тетраэдр 2d
$\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$	8.183	4.836	Na, Ca	Ge	Ge	Ge
$\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{Ge}_6\text{O}_{14}$	7.903	4.595	Na, Ca	Si	Si	Si
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	8.076	4.974	Ca	Ge	Ga, Ge	Ge
$\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	8.270	5.040	Sr	Ga, Ge	Ga, Ge	Ge
$\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	8.417	5.014	Pb	Ga, Ge	Ga, Ge	Ge
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	8.541	5.214	Ba	Fe	Fe, Ge	Ge
$\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	8.212	5.000	Ca	Nb	Ga	Si
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	8.168	5.095	La	Ga	Ga	Ga, Si
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$	8.204	5.109	La	Ga	Ga	Ga, Ge
$\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$	8.235	5.129	La	Ga, Nb	Ga	Ga
$\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$	8.228	5.124	La	Ga, Ta	Ga	Ga

1.2.3. Взаимосвязь структуры кристаллов семейства гало-германата кальция с их свойствами

Весь набор упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических констант кристаллов ЛГС, ЛГН, ЛГТ, КГГ и СКГ был определен в работе [19]. Некоторые

данные по кристаллу $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ были опубликованы в [20]. Среди различных параметров основной интерес для применения материалов представляют $K_{\text{эм}}$, акустические потери и температурная стабильность. Значения k_{26} и k_{12} представлены в таблице 2. Попробуем найти корреляцию между структурными параметрами и свойствами. Очевидно, что радиус иона элементов в позициях Зе и $K_{\text{эм}}$ подчиняются правилу: чем больше ионный радиус элемента, тем больше значение $K_{\text{эм}}$ (для сравнения Ca^{2+} - Sr^{2+} , Nd^{3+} - La^{3+}). Можно было бы ожидать большее значение $K_{\text{эм}}$ у соединений с Ba^{2+} (1.42 Å), и с Pb^{2+} (1.29 Å), но, к сожалению, монокристаллы $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ нельзя вырастить методом Чохральского.

Таблица 2 – $K_{\text{эм}}$, ионный радиус [22] и межатомное расстояние, Å

Кристалл	Зе катионный радиус	Средний радиус остова	Среднее расстояние А-О в Томсоновских кубах:		k_{26} , Н/м ²	k_{12} , Н/м ²
			найденное	вычисленное		
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	1.12	0.45	2.549	2.495	0.125	0.145
$\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	1.26	0.45	2.654	2.625	0.260	0.266
$\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$	1.16	0.42	2.579	2.525	0.109	-
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	1.16	0.46	2.586	2.555	0.134	0.161
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$	1.16	0.48	2.592	2.555	0.111	0.160
$\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$	1.16	0.50	2.598	2.555	0.156	0.153
$\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$	1.16	0.50	2.599	2.555	0.187	0.168
$\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	1.11	0.46	-	2.485	0.075	0.106

Классический подход для объяснения взаимосвязи структура-свойства в пьезоэлектрических кристаллах был предложен Абрахамсом [21]. Полная поляризация была напрямую связана со структурными искажениями, вызванными в структуре под действием приложенного напряжения на основе изменения распределения заряда. В одних случаях эти искажения являются смещением катионов вдоль полярной оси структуры, в других – искажением формы

тетраэдра. Оба эффекта – смещение 3e катионов вдоль оси 2-го порядка и искажение решетки могут иметь место в случае рассматриваемых структур.

В решетках, образованных Ga, Ge – тетраэдрами и октаэдрами, размер вакансии с положением 3e зависит от размера большого катиона; изменение размера катиона сопровождается изменением размера элементарной ячейки. Сравнение средних межатомных расстояний Ca-O и Sr-O с суммой ионных радиусов (таблица 2) показало меньшую разницу для соединений стронция, что можно объяснить немного меньшим размером вакансии для атомов Sr. В таком случае атом Sr обладает меньшей свободой перемещения под действием напряжения, однако соединения стронция демонстрируют лучшие свойства. По-видимому, учет только ионных радиусов не дает простого объяснения. К тому же томсоновские кубы ассиметричны вдоль оси 2го порядка. Можно предположить, что смещение атома с большим атомным номером - Sr дает большой вклад в возмущение структуры под приложенным напряжением. Структурные дефекты, связанные с разупорядоченностью больших катионов в $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ могут быть ответственны за низкое значение $K_{эм}$ [9].

1.2.5. Свойства кристаллов семейства галло-германата кальция

Кристаллы семейства ГГК являются перспективными материалами для техники на ПАВ. Это семейство принадлежит к тому же классу тригональной симметрии (класс 32), что и кристалл кварца. В настоящее время продолжается изучение свойств уже известных кристаллов этого семейства и синтез новых кристаллов.

Среди новых материалов с точки зрения частоты применения лидирует лангасит. Лангасит (лантан-галлиевый силикат) $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ – синтетический монокристалл, выращиваемый традиционным методом Чохральского [24]. Первоначально предполагалось использовать этот кристалл в лазерной технике, однако по ряду причин (не очень высокое структурное совершенство первых кристаллов, наличие полос роста, наличие центров окраса, двойники и т.д.) он не

нашел должного применения в этой области и основное применение в настоящее время имеет в пьезотехнике.

Лангасит обладает превосходными термическими, пьезоэлектрическими и диэлектрическими свойствами, устойчив к химическим воздействиям. Плотность кристалла составляет $5,75 \text{ г/см}^3$, твердость равна 6,5 по шкале Мооса, температура плавления 1475°C . Кристалл лангасита имеет температурную стабильность, сравнимую со стабильностью кварца, а значение $K_{эм}$ 0,3 %, т. е. в 3 раза больше, чем у кварца [4]. По расчетным данным [26], срезы кристалла лангасита (0° ; 130 – 170° ; 15 – 35°) имеют $K_{эм}$ в 3,5–4,5 раза выше, чем у кристаллов кварца. В срезе (0° ; 143° ; 24°) большое значение $K_{эм}$ (0,42 %) сочетается с нулевым ТКЗ, а в срезе (0° ; 150° ; $23,9^\circ$) при высоком значении $K_{эм}$ (0,5 %) существует нулевое значение угла отклонения потока энергии.

Монокристаллы лангасита большого размера производятся в промышленных масштабах и уже применяются для изготовления резонаторов, фильтров и датчиков различных физических величин, работающих на ОАВ и ПАВ [27].

Преимуществами материалов семейства лангасита, по сравнению с кварцем, являются значительно большее значение $K_{эм}$, что обеспечивает возможность увеличения относительной полосы пропускания и уменьшения вносимых потерь устройств, меньшая скорость ПАВ, позволяющая уменьшать габариты акустоэлектронных устройств, отсутствие фазовых переходов вплоть до температуры плавления.

Однако оказалось, что затухание высокочастотных ПАВ в лангасите заметно выше, чем, например, в ниобате лития, что, как предполагается, связано с неупорядоченной структурой лангасита из-за дефицита ионов Ga^{3+} и Si^{4+} , возникающего непосредственно в процессе роста монокристаллов [28].

В работе [29] были выполнены измерения затухания волн Рэлея в ниобате лития, лангасите и ортофосфате галлия для определения возможности использования этих материалов в устройствах на ПАВ, работающих в диапазоне частот (2,40–2,4835) ГГц. Измерения проводились при комнатной температуре на

срезах ($0^\circ, -90^\circ, -90^\circ$) ниобата лития, ($0^\circ, 138,5^\circ, 26,6^\circ$) лангасита и ($90^\circ, 5^\circ, 0^\circ$) ортофосфата галлия. На частоте 2,45 ГГц получены потери 3,9 дБ/мкс для ниобата лития, 17 дБ/мкс для лангасита и 29 дБ/мкс для ортофосфата галлия (рис. 1).

Таким образом, применение ПАВ-датчиков на лангасите ограничено

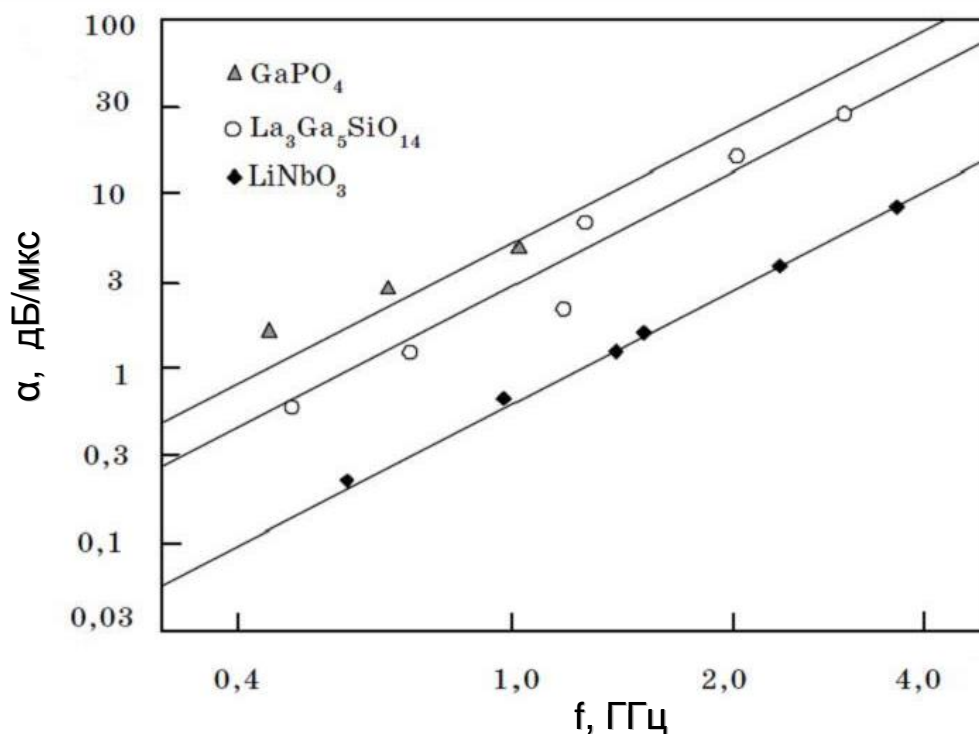


Рисунок 1 – Потери при распространении ПАВ в монокристаллах ниобата лития, лангасита и ортофосфата галлия [29]

частотами ниже 1 ГГц (3,7 дБ/мкс при комнатной температуре).

Последующие усилия, направленные на улучшение электромеханических и упругих свойств кристаллов, привели к появлению более упорядоченных материалов типа $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ (ланганит) и $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (лангатат), а сравнительно недавно – и нового семейства кристаллов в составе $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (СНГС), $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (КНГС), $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (КТГС) и $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (СТГС), обладающих, как ожидается, улучшенными по сравнению с лангаситом характеристиками [1]. Следует отметить принципиальную возможность всех перечисленных выше кристаллов сохранять свои пьезоэлектрические свойства вплоть до очень высоких температур (более 1000°C). Эти кристаллы интенсивно исследуются в настоящее время [28, 30-33]. В частности показано, что кристаллы

КТГС имеют наилучшую температурную стабильность пьезоэлектрических свойств [34].

Экспериментальные и расчетные данные показывают, что характеристики распространения ПАВ в кристалле ланганита очень похожи на аналогичные характеристики в лангасите с несколько большими (примерно на 15 %) значениями $K_{эм}$, большим более чем в два раза диапазоном изменения ТКЗ и более низкими (примерно на 5 %) значениями фазовых скоростей. У кристалла ланганита срезы, представляющие интерес для ПАВ-устройств: (0° ; 130 – 170° ; 22 – 35°) [26]. В этих срезах наблюдается сочетание нулевого значения угла отклонения потока энергии с большим значением $K_{эм}$ при небольшом значении ТКЗ (не превышающем $10 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$), например, в срезе (0° ; 146° ; $23,5^\circ$) скорость ПАВ составляет 2668 м/с , $K_{эм} = 0,53 \%$, $\text{ТКЗ} = -9,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

Лангатат $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ по своим свойствам похож на кристаллы лангасита и ланганита. Отличается от них несколько меньшим значением скорости ПАВ. В целом, более низкие значения скоростей ПАВ новых материалов предоставляют уникальные возможности по уменьшению размеров реализуемых устройств.

Лангасит, ланганит, лангатат имеют два основных недостатка. Во-первых, они имеют неупорядоченную кристаллическую структуру, следствием чего являются снижение акустической добротности и КЭМС, а также существует проблема однородности материала и повторяемости его свойств от образца к образцу. Во-вторых, высокое содержание галлия приводит к высокой стоимости кристаллов. Следует, однако, отметить, что в настоящее время решена проблема структурного совершенства кристаллов данной группы [35 – 38].

Кристаллы КНГС, КТГС, СНГС, СТГС обладают следующими преимуществами:

- высокая акустическая добротность и максимально достижимый $K_{эм}$;
- более низкая (примерно на 40 %) стоимость устройств из-за пониженного содержания галлия;
- хорошие температурные характеристики (имеют тот же класс симметрии, что и кварц – 32);

- высокая механическая прочность, облегчающая процесс изготовления устройств;
- меньшее термическое расширение, чем у лангасита, ланганита, лангатата;
- эффективное использование (примерно 90%) необработанного материала при плавлении (выращивании) кристаллов; отсутствие эффектов двойникования.

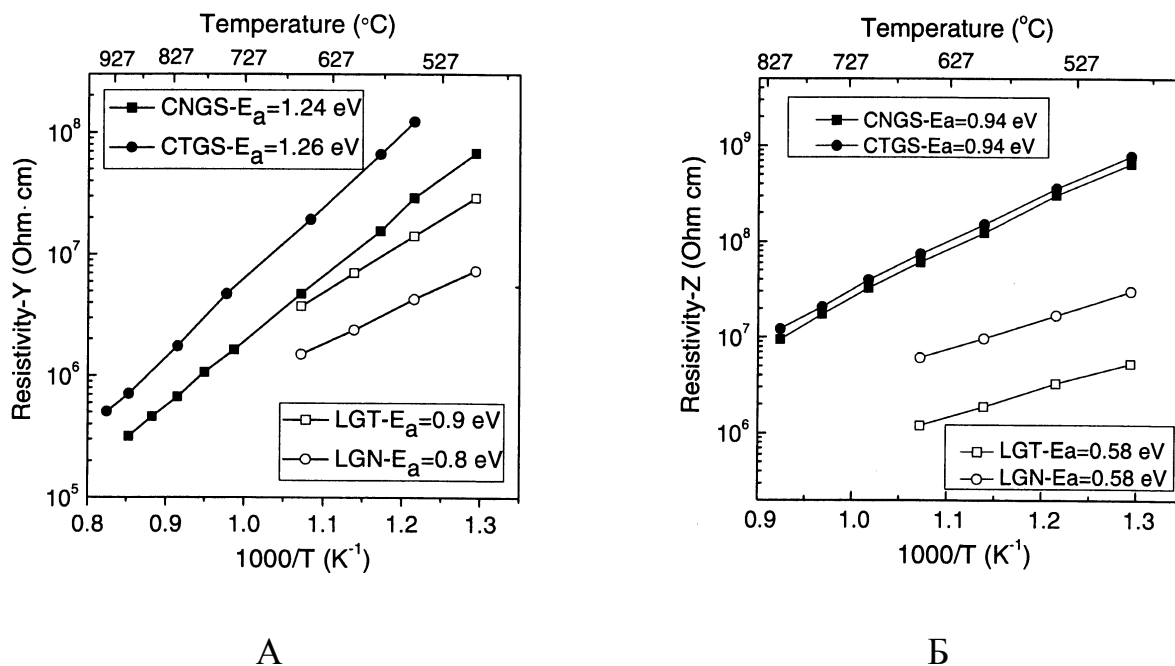
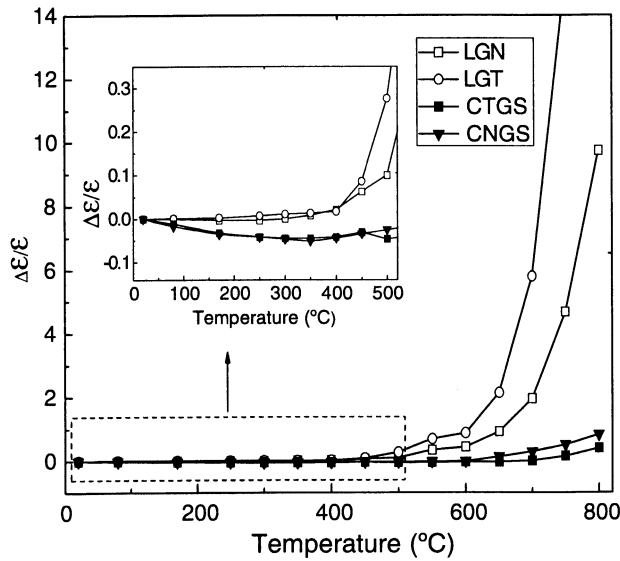
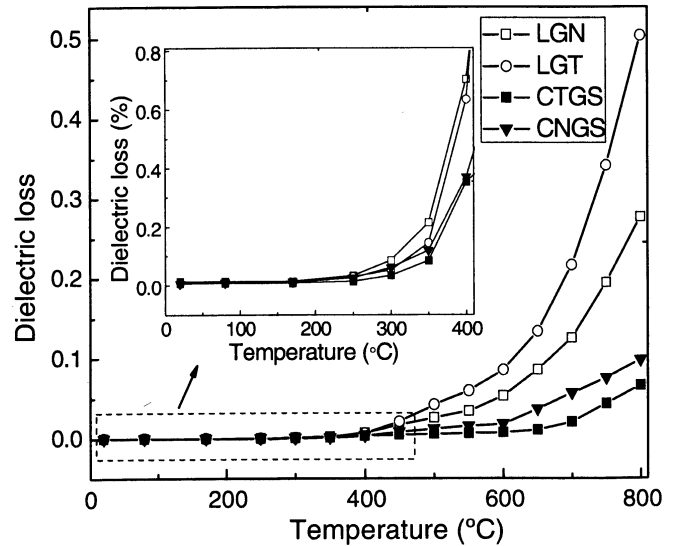


Рисунок 2 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления Y-срезов (а) и Z-срезов (б) кристаллов КТГС, КНГС, ЛГТ и ЛГН

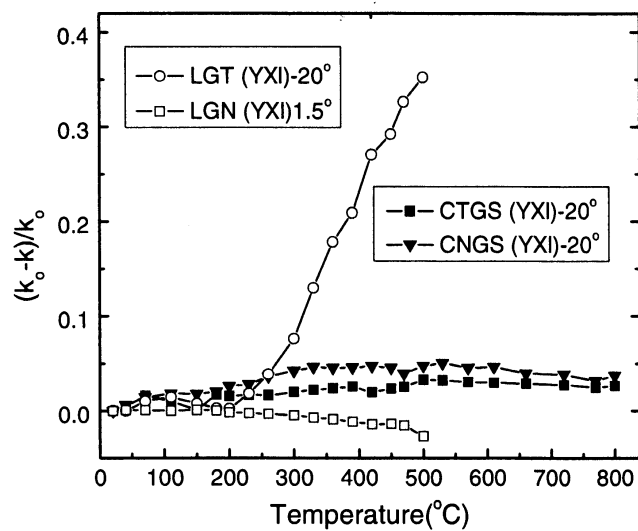
Четыре новых кристалла КНГС, КТГС, СНГС, СТГС имеют более низкую плотность (например, плотность СНГС составляет $4,65$ г/см³), и, как следствие, более высокую скорость ПАВ. Скорость ПАВ в них, по крайней мере, на 20 % выше скорости ПАВ в лангатате [30]. У Y-срезов кристаллов СТГС и СНГС значение $K_{эм}$ выше, а у Y-срезов кристаллов КТГС и КНГС ниже, чем у Y-среза кристалла ЛГТ. Результаты исследований [2] показали наличие термостабильных ориентаций у Y-срезов кристаллов КТГС и КНГС в направлении примерно $40-45^\circ$ от оси X..



А



Б



В

Рисунок 3 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а), диэлектрических потерь (б) и коэффициента электромеханической связи (в) для срезов $uxl/1,5^\circ$ кристаллов ланганита, $uxl/-20^\circ$ лангатата, $uxl/-20^\circ$ КТГС и $uxl/-20^\circ$ КНГС [41]

Электрическое сопротивление кристаллов КТГС $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ выше и по сравнению с неупорядоченными кристаллами семейства лангасита, и по

сравнению с новым кристаллом КНГС (рисунок 2). Кристаллы КТГС демонстрируют низкую температурную зависимость диэлектрических и электромеханических свойств при температурах до 800°C (рисунок 3). В кристаллах КТГС существуют срезы с низким температурным коэффициентом частоты, что является необходимым условием для применения материала в высокотемпературных сенсорах на ОАВ с частотным детектированием. Добротность резонаторов на ОАВ на основе КТГС, работающих в режиме сдвига по толщине, как при комнатной температуре, так и при высоких температурах выше, чем для неупорядоченных соединений.

Это является хорошей основой для ожидаемого применения кристаллов КТГС в высокотемпературных сенсорах на ПАВ и ОАВ [3].

1.3. Кальциевые оксибораты, легированные редкими землями

Совсем недавно синтезированы и исследованы новые пьезоэлектрические материалы – кальциевые оксибораты, легированные редкоземельными металлами ($\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, ReCOB , $\text{Re} = \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nb}, \text{Pr}, \text{La}$) [43 – 46]. В таблице 3 представлен ряд констант кристаллов $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Согласно результатам исследований [47], при 1000°C кристаллы $\text{ErCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ и $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ имеют чрезвычайно высокое удельное сопротивление $\rho \approx 10^7$ Ом·см, что на несколько порядков выше, чем у лангасита; кристаллы $\text{PrCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ имеют самый высокий коэффициент электромеханической связи $k_{26} \approx 24,7\%$ и пьезомодуль $d_{26} \approx 13,1$ пКл/Н.

Высокая температурная стабильность электромеханических свойств кристаллов $\text{ErCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (разброс параметров менее 25%), низкие диэлектрические потери (< 46%) и высокая добротность ($Q_{26} > 1500$) в диапазоне температур (20 – 1000)°C позволяют говорить о перспективности использования данных материалов для высокотемпературных применений (рисунки 4 – 8).

Таблица 3 – Сравнительные характеристики кристаллов (ReCOB, Re = Er, Y, Gd, Sm, Nb, Pr, La) [47]

Кристалл	ErCOB	YCOB	GdCOB	SmCOB	NdCOB	PrCOB	LaCOB
Радиус иона Re^{+3} , Å	0,890	0,900	0,938	0,958	0,983	0,990	1,032
ρ , Ом·см	$3 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{14}$
Энергия активации E_a , эВ	0,83	0,83	0,62	0,55	0,55	0,60	0,80
$\epsilon_{22}^T / \epsilon_0$	$11,8 \pm 0,5$	$12,0 \pm 0,5$	$13,5 \pm 0,6$	$13,9 \pm 0,7$	$15,5 \pm 0,4$	$15,3 \pm 0,6$	$15,0 \pm 0,4$
Диэлектрические потери	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%
s_{66}^E , $10^{-12} \cdot \text{м}^2/\text{Н}$	$16,5 \pm 0,3$	$16,3 \pm 0,3$	$18 \pm 0,5$	$18,4 \pm 0,4$	$18,5 \pm 0,6$	$19,0 \pm 0,6$	$17,0 \pm 0,4$
k_{26} , %	$18,5 \pm 2,0$	$19,0 \pm 1,8$	$24,7 \pm 2,2$	$27,0 \pm 2,0$	$30,0 \pm 1,5$	$31,5 \pm 1,5$	$25,0 \pm 1,5$
d_{26} , $10^{-12} \cdot \text{Кл}/\text{Н}$	$7,6 \pm 0,6$	$7,8 \pm 0,6$	$11,5 \pm 0,6$	$12,7 \pm 0,8$	$15,0 \pm 1,5$	$15,8 \pm 1,0$	$11,8 \pm 0,8$
Q_{26}	~9000	~9000	~5000	~4500	~4000	~3800	~5000

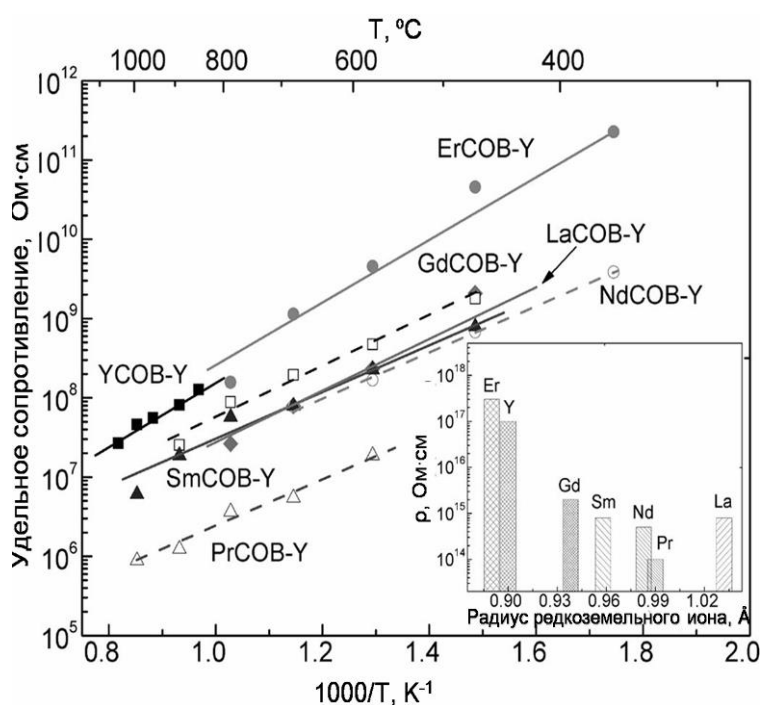


Рисунок 4 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления для Y-среза кристаллов ReCOB [47]

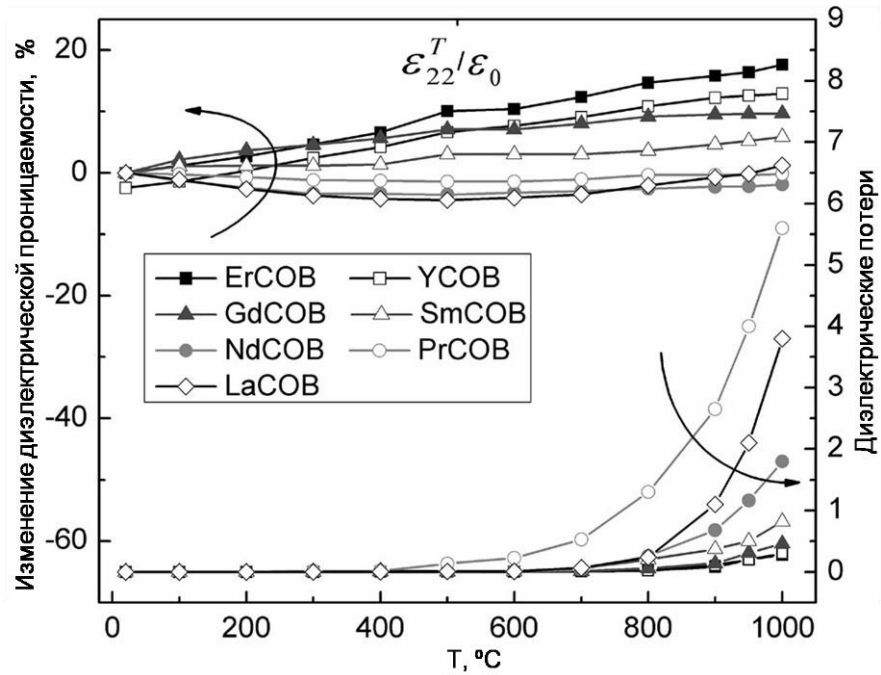


Рисунок 5 – Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{22}^T / \epsilon_0$ для кристаллов ReCOB [47]

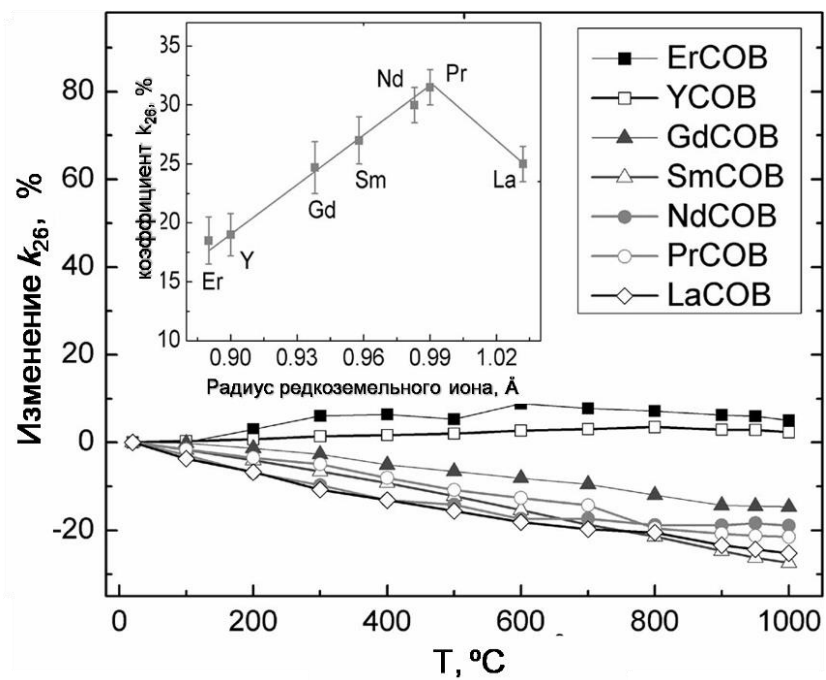


Рисунок 6 – Температурная зависимость коэффициента k_{26} для кристаллов ReCOB [47]

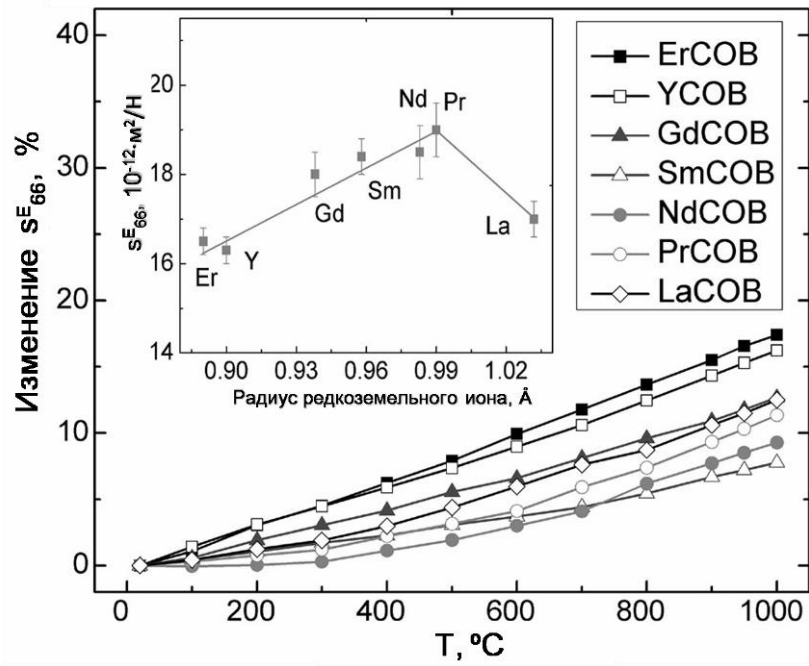


Рисунок 7 – Температурная зависимость коэффициента упругой податливости

s_{66}^E для кристаллов ReCOB [47]

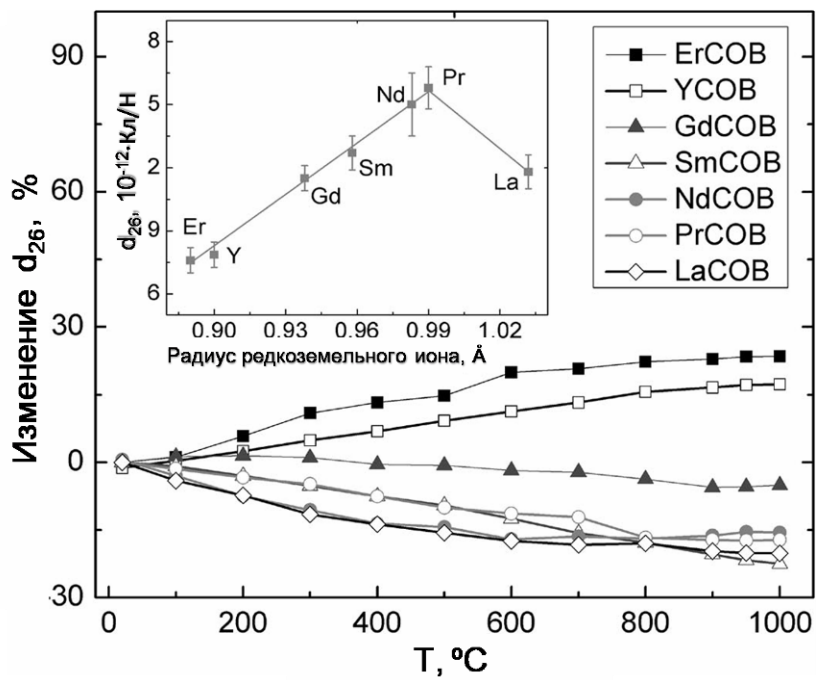


Рисунок 8 – Температурная зависимость пьезомодуля d_{26} для кристаллов

ReCOB [47]

Выводы к главе 1

Анализ рассмотренных выше литературных данных показывает, что в последние годы ведется активный поиск и изучение новых материалов для эффективного применения в акустоэлектронике, и одними из наиболее перспективных на настоящий момент высокотемпературных пьезоэлектрических кристаллов являются пятикомпонентные кристаллы $A_3BGa_3Si_2O_{14}$, где А – Са, В – Та или Nb. Кристаллы $A_3BGa_3Si_2O_{14}$ являются сложными многокомпонентными материалами, и относятся к группе кристаллов галло-германата кальция, частным случаем которой является семейство кристаллов лангасита. Данные материалы уступают кристаллу $LiNbO_3$ на порядок по величине коэффициента электромеханической связи, но выигрывают по отношению к кристаллам кварца в 4 раза, и по своим термическим свойствам находятся вне конкуренции (ряд срезов данных кристаллов, как и кристалл кварца, обладают нулевыми температурными коэффициентами частоты и практически нулевыми коэффициентами термического расширения). Наряду с этим отмечено, что в кристаллах семейства лангасита отсутствуют фазовые переходы вплоть до температуры плавления. Кристалл галлосиликата тантала-кальция $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$, обладая вышеперечисленными достоинствами, имеет вдобавок наилучшую температурную стабильность пьезоэлектрических свойств. Это позволяет сделать вывод об обоснованности выбора предмета исследования настоящей диссертации.

Также следует отметить, что процесс открытия новых материалов довольно сложен и неоднозначен, и включает в себя такие аспекты, как теоретические предсказания свойств синтезируемых соединений, последовательный перебор химических элементов для синтеза, а также, зачастую, опыт и интуицию экспериментатора, основанные на эмпирической взаимосвязи структура - свойства. С этой точки зрения важным становится экспериментальное исследование свойств и структуры синтезируемых кристаллов для формирования взаимосвязи между свойствами и структурой.

Глава 2. Синтез и исследование структурного совершенства кристаллов КТГС: измерение параметров элементарной ячейки, межплоскостных расстояний, анализ химический состава синтезированных кристаллов методом РФА

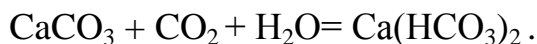
Данная глава состоит из пяти разделов и посвящена описанию условий выращивания кристаллов КТГС с высоким совершенством структуры (2.1) и последующему исследованию совершенства структуры с помощью высокоразрешающей дифрактометрии (2.2-3), топографии (2.4) и рентгенофлуоресцентного анализа (2.5).

2.1. Синтез кристаллов КТГС с высоким совершенством кристаллической структуры

Выращивание кристаллов КТГС существенно отличается от выращивания кристаллов сильных пьезоэлектриков (таких как танталат и ниобат лития), и также подобных кристаллов семейства лангасита в частности. Химический состав кристаллов КТГС очень сложен. В основу состава входят оксиды, существенно различающиеся в своих физико-химических свойствах. Так оксид кальция (в обиходе именуемый негашёной известью) — белое кристаллическое вещество состава CaO , чрезвычайно гигроскопично. Взаимодействуя с водяным паром воздуха, оксид кальция CaO образует гашеную известь Ca(OH)_2 , что в некоторых случаях используется для осушения веществ, которые с ним не реагируют. Это свойство оксида кальция не позволяет использовать его напрямую при навеске исходной шихты. Более устойчивым соединением, содержащим CaO , является карбонат кальция. В промышленности оксид кальция получают термическим разложением известняка (карбоната кальция). При нагревании до $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ карбонат кальция распадается на кислотный оксид — углекислый газ CO_2 и оксид — негашёную известь CaO :

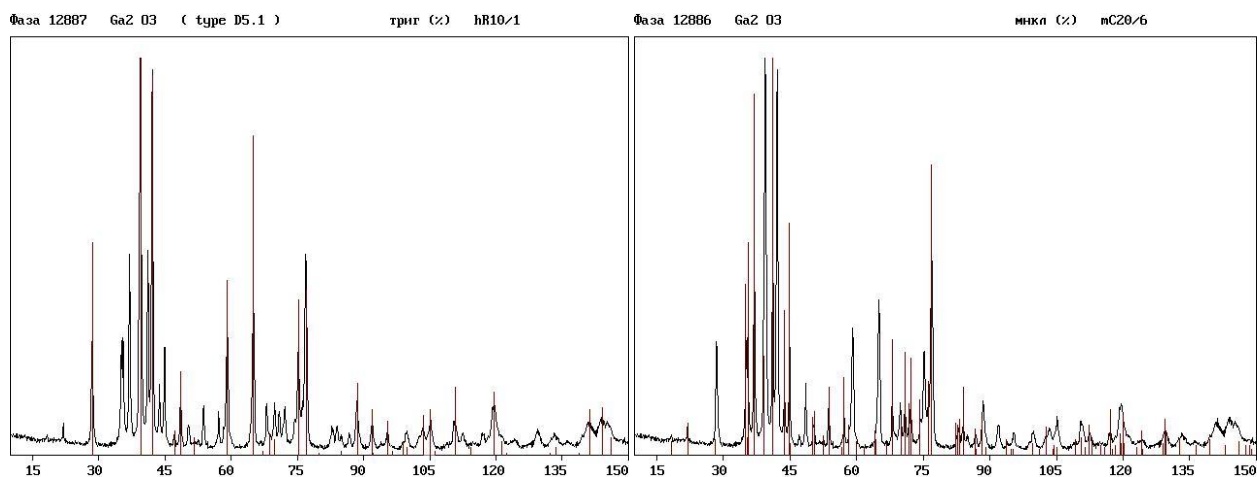


Карбонат кальция представляет собой порошок белого цвета. В воде с углекислым газом карбонат растворяется, образуя кислую соль - гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



Описанные выше химические свойства заставляют с особой тщательностью обращаться с карбонатом кальция. Перед навеской карбонат кальция был подвергнут прокалке в сушильном шкафу при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов для удаления влаги. Указанная температура достаточна для обезвоживания карбоната кальция, однако, разложение карбоната еще не происходит.

В состав КГТС входит также оксид галлия. Оксид галлия был произведен из галлия металлического путем окисления в перекисно-аммиачной среде ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:1:4$) и последующего восстановления до полного оксида прокалкой на воздухе при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$. На рисунке 9 представлены результаты рентгенофазового состава оксида галлия. Полученный оксид представляет собой смесь двух модификаций оксида галлия, а именно моноклинной $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (44,2%) и тригональной $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (55,8%).



а)

б)

Рисунок 9 - Результаты рентгенофазового анализа оксида галлия: а) – Ga_2O_3 , тригональная фаза; б) – Ga_2O_3 , моноклинная фаза

Еще одно соединение в составе КГТС – пентаоксид тантала. В процессе получения Ta_2O_5 применяется хлорирование тантал содержащего сырья, в связи с чем оксид тантала содержит высокий (до 500 ppm - 0.05%) уровень загрязнения по хлору. Вхождение хлора в химическое соединение КГТС является нежелательным из-за разницы в размерах ионных радиусов и валентного состояния хлора и кислорода. Для удаления хлора был использован метод высокотемпературного вакуумного отжига со следующими режимами:

- Вакуумный отжиг исходного пентаоксида тантала при остаточном рабочем давлении $10^{-1} \dots 5 \cdot 10^{-2}$ Па

- температура отжига - 1000 °С

- длительность отжига – 2 часа

Получаемый продукт – порошок серого цвета.

- Окислительный отжиг (отжиг в присутствии кислорода)

- температура отжига - 1000 °С

- длительность отжига – 3-4 часа

Получаемый продукт – порошок белого цвета.

Оксид кремния – последняя составляющая шихты КГТС. Оксид кремния был произведен на Ангарском заводе химреактивов, который был преобразован в 2001 году в ООО «Ангара-Реактив». Качество поставленного оксида кремния соответствует квалификации ОСЧ 14-4. Дополнительной очистки, прокалки оксид кремния не требует. Для снижения объемной доли крупноразмерных фракций порошок был просеян через капроновое сито с размером ячеей 60 мкм. Таким образом, была отобрана мелкоразмерная фракция, которая составляла по весу примерно 40% от исходной.

Следующим существенным этапом процесса выращивания кристалла КГТС является изготовление исходной шихты. Исходная шихта для выращивания кристаллов КГТС была получена методом твердофазного синтеза (ТФС). От предварительно прокаленных исходных компонентов были взяты навески в соответствии со стехиометрическим составом по формуле соединения $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$. Гомогенизация исходной смеси осуществлялась в установках

виброкипящего слоя в течение 4 часов. Прессование брикетов проводили с использованием пресс-форм, изготовленных из оргстекла при давлении до 2,5 атм. Выбор давления прессования определялся механической прочностью брикетов. Такое давление прессования было достаточным для безопасной транспортировки брикетов, и при этом пресс-форма из оргстекла не подвергалась чрезмерным нагрузкам, приводящим к ее разрушению. Синтез осуществляли в высокотемпературной печи Накал ПК-100 при температуре 1200 °С в течение 8 часов. Температура синтеза была выбрана исходя из литературных данных о температуре плавления КГТС (1368 °С) [48]. Полнота процесса контролировалась методом рентгенофазового анализа (РФА). Конечный продукт представлял собой таблетки плотностью близкой по значению к плотности кристалла. Исследования полученной шихты методом РФА показало наличие основной фазы КГТС не менее 95 % от исходной массы.

Отработка процессов выращивания кристаллов проводилась на установке Кристалл-3М (рисунок 10(б)) по методу Чохральского с индукционным способом нагрева тигля. Эскиз кристаллизационной ячейки приведен на рисунке 10(а). В качестве тигельного материала был выбран иридий. Тигель имел цилиндрическую форму с диаметром равным высоте. Размер тигля составлял 80x2x80 мм. После отработки технологического процесса на этом тигле было принято решение о выращивании кристаллов диаметром не менее 60 мм и длиной не менее 120 мм. Для этой задачи кристаллизационная ячейка была отмасштабирована на тигель с размерами 120x2x120 мм. Масса расплава для этого тигля составляла уже не менее 6 кг и масса выращенного кристалла около 2,2 кг. Защитная атмосфера на основе чистого аргона не позволяет подавить термическое разложение с испарением с поверхности расплава окислов галлия. Это в свою очередь приводит к потере стехиометрии расплава. Расплавление исходной шихты и рост кристаллов проводили в защитной атмосфере аргона с добавлением 1...3 % кислорода по объему. Затравочные кристаллы были ориентированы вдоль кристаллографической оси [010] и [100]. Скорость вытягивания кристалла составляла до 2 мм/час при частоте вращения затравки 10...40 об/мин.

После выращивания кристаллы были подвержены высокотемпературному воздушному отжигу при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 суток.



На рисунках 11 - 13 представлены кристаллы КГТС, выращенные вдоль кристаллографической оси $[010]$ и $[100]$. Кристаллы были выращены в одинаковых условиях. Масса кристалла составляла около 700 г, при диаметре цилиндрической части не менее 45 мм и длине не менее 120 мм. Кристаллы были бесцветны в случае использования атмосферы на основе аргона без добавок кислорода. Добавление в состав атмосферы кислорода в концентрации до 5 об. %



Рисунок 11 – Кристалл КГТС, выращенный вдоль направления [100]

приводит к изменению окраски до светло-желтой. Кристаллы были прозрачными по всему объему, однородными по окрашиванию, не имели трещин в цилиндрической части кристалла, других видимых дефектов, а также центров рассеяния при наблюдении в луче He-Ne лазера. Необходимо отметить, что кристаллы, выращенные вдоль [010], как правило, имели трещину в конусной части кристалла, вблизи выхода на поверхность кристалла грани [001]. Причиной образования этих трещин, скорее всего, является анизотропия коэффициентов линейного расширения по направлениям [001] и [100], а также более высокий уровень внутренних напряжений в конусной части кристаллов, выращенных вдоль [010].

Особенностью кристаллов КГТС, выращенных в этом направлении, является их цилиндрическая форма с выходом на поверхность плоскостей (010) и (001).



Рисунок 12 – Кристалл КГТС, выращенный вдоль направления [010]



Рисунок 13 – Кристалл КГТС весом 2,2 кг

2.2. Определение параметров элементарной ячейки выращенных кристаллов КГТС

Величины межплоскостных расстояний измеряют методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Для проведения измерений из образца кристалла готовят порошок. Порошок размельчают в агатовой ступке агатовым

пестиком до размера ~ 10 мкм в соответствии с инструкцией по эксплуатации агатовой ступки. Контроль размера порошка производится при помощи микроскопа МБС – 10. Порошок, равномерно распределенный по кювете помещают на поверхность держателя образцов и производят процедуру измерения кривой дифракционного отражения в диапазоне 2θ от 10 до 120 угловых градусов в соответствии с техническим описанием на рентгеновском дифрактометре.

Схема использованного метода высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии представлена на рисунке 14. Исследования были выполнены в схеме двухкристального рентгеновского дифрактометра на установке Bruker D8 DISCOVER с вращающимся медным анодом (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, энергия рентгеновского излучения $E = 8$ кэВ, длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Рентгеновское излучение монохроматизировалось с помощью двух монохроматоров $\text{Ge}(022)$ с двукратным отражением, расположенных в схеме дю Монда-Харта-Бартельса. После монохроматора рентгеновское излучение коллимировалось входной щелью с размером 1 мм и под углом Θ падало на исследуемый объект. Исследуемый объект представлял собой порошок нанокристаллов с характерным размером $10\div 60$ нм. Порошок был получен измельчением на мельнице части кристалла КТГС, представленного на рисунке 13. Рентгеновское излучение дифрагирует на плоскостях нанокристаллов. Для регистрации дифрагированного рентгеновского излучения был использован стандартный сцинтилляционный детектор NaI с входной щелью 1 мм. Детектор располагается в угловом положении 2Θ . Для определения межплоскостных расстояний было использована схема оптических измерений $2\Theta - \Theta$, когда при угле падения рентгеновского излучения на исследуемые нанокристаллы Θ , угловое положение детектора составляет 2Θ . Данная оптическая схема дифракции позволяет получить дифракционный спектр, на котором были определены угловые положения и интенсивности всех рефлексов, угловые положения которых зависят от межплоскостных расстояний.

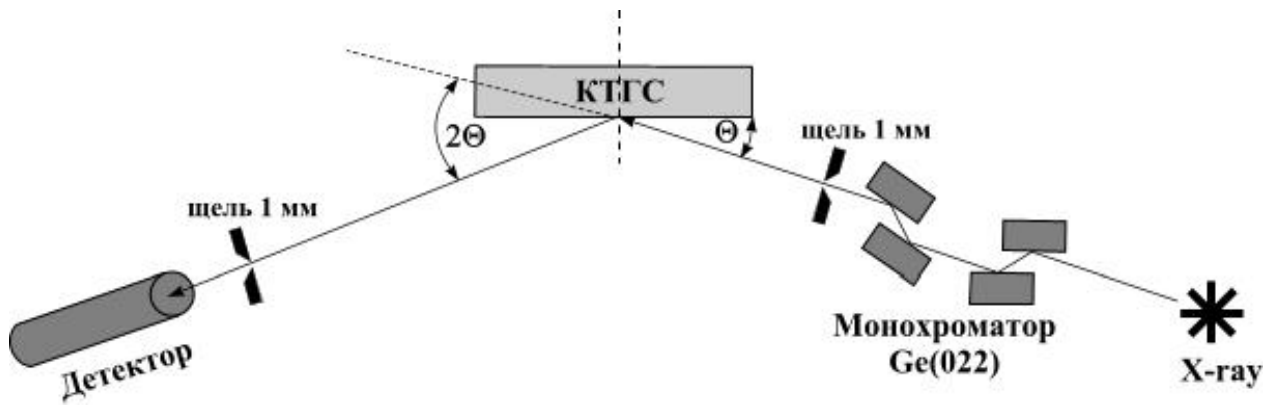


Рисунок 14 – Схема высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии

На основе измерения позиций брэгговских пиков на дифракционном спектре и закона Брэгга

$$2d \cdot \sin \Theta_B = n \cdot \lambda, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние, Θ_B – угол Брэгга для соответствующих отражающих плоскостей кристалла, λ – длина волны рентгеновского излучения, можно легко определить межплоскостные расстояния и параметры элементарной кристаллической ячейки.

На рисунке 16 представлен дифракционный спектр КТГС, измеренный в угловом диапазоне $2\Theta = 10 \div 80^\circ$. На дифрактограмме можно наблюдать большое число рефлексов (hkl), из углового положения 2Θ которых, используя закон Брэгга (1), легко определяются межплоскостные расстояния $d_{(hkl)}$.

В таблице 4 представлены значения угловых положений рефлексов 2Θ , измеренных при длине волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, и соответствующие расчетные значения межплоскостных расстояний в кристалле КТГС. Так как кристалл КТГС обладает пространственной группой симметрии 32, а элементарная ячейка является гексагональной, параметры элементарной кристаллической ячейки в кристалле КТГС имеют следующие значения $a = b = 2d_{(110)} = 8.1430 \text{ \AA}$, $c = 2 \cdot d_{(002)} = 4.9800 \text{ \AA}$. На рисунке 15 представлена структура элементарной ячейки кристалла КТГС [52].

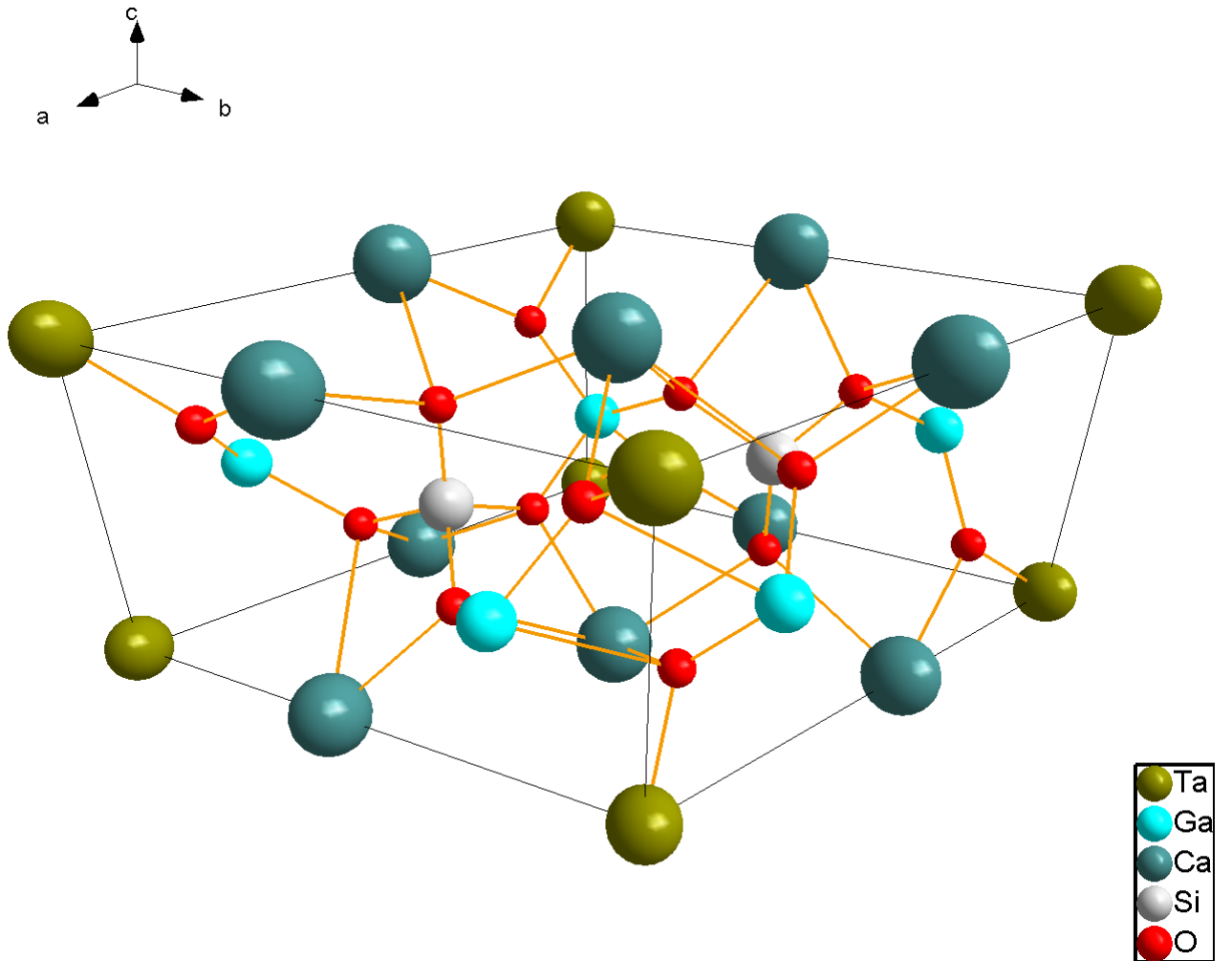


Рисунок 15 – Структура элементарной ячейки кристалла КТГС [52]

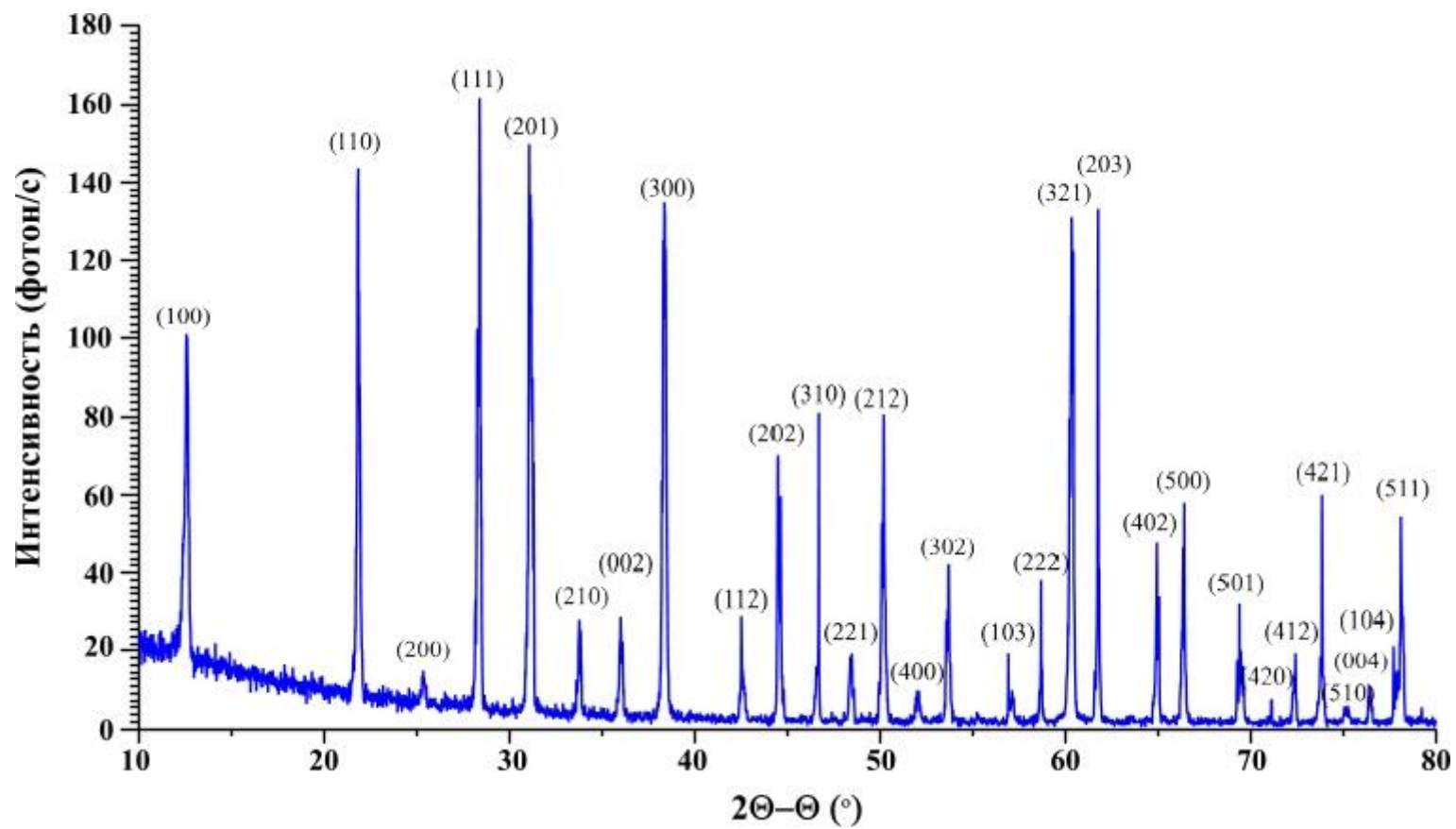


Рисунок 16 – Дифракционный спектр кристалла КТГС

Таблица 4 – межплоскостные расстояния в кристалле КТГС

Отражение (hkl)	2Θ , °	$d_{(hkl)}$, Å
(100)	12,5200	7,0616
(110)	21,8029	4,0715
(200)	25,3313	3,5118
(111)	28,3606	3,1432
(201)	31,1058	2,8718
(210)	33,7349	2,6537
(002)	35,9811	2,4930
(300)	38,3606	2,3437
(112)	42,5021	2,1244
(202)	44,4664	2,0350
(310)	46,6803	1,9435
(221)	48,3606	1,8798
(212)	50,1893	1,8155
(400)	52,0374	1,7097
(302)	53,6833	1,7053
(103)	56,9127	1,6160
(222)	58,6769	1,5715
(321)	60,3399	1,5321
(203)	61,7534	1,5004
(402)	64,9311	1,4344
(500)	66,4135	1,4060
(501)	69,3911	1,3527
(420)	71,1381	1,3237
(412)	72,4354	1,3032
(421)	73,8661	1,2815
(510)	75,0818	1,2637
(004)	76,4307	1,2124
(104)	77,7281	1,2271
(511)	78,1261	1,2219

2.3. Исследование рентгенооптических характеристик кристалла КТГС

Для измерения шероховатости и толщины нарушенного слоя образцов монокристалла КТГС был использован метод высокоразрешающей рентгеновской рефлектометрии, который на основании измерения кривой отражения при скользящих углах падения позволяет определить величину шероховатости поверхности и толщину нарушенного слоя, сформированного в процессе полировки кристалла КТГС. Следует отметить, что шероховатость поверхности и

величина нарушенного слоя оказывают негативное воздействие на процесс распространения поверхностных акустических волн (ПАВ) за счет процесса рассеяния акустического сигнала.

Исследования были выполнены в схеме двухкристального рентгеновского дифрактометра (рисунок 17) на установке Bruker D8 DISCOVER с вращающимся медным анодом (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, энергия рентгеновского излучения $E=8,048$ кэВ, длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

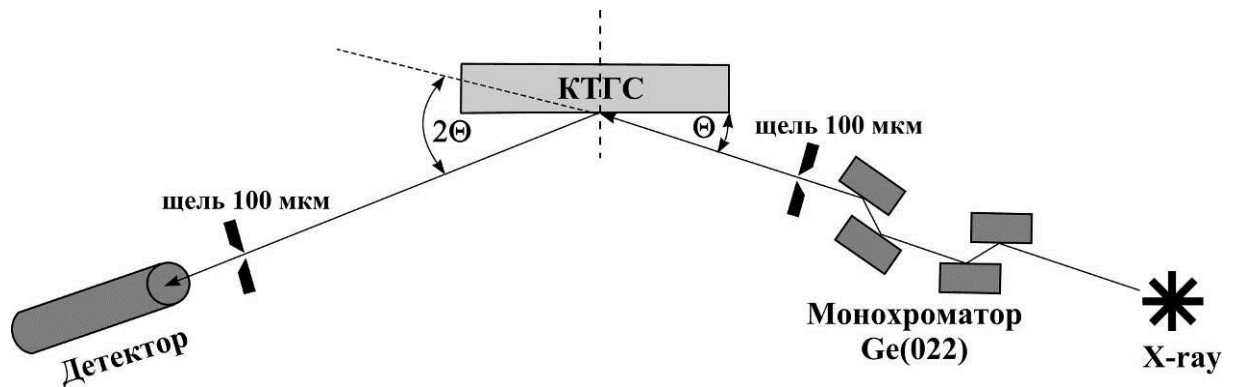


Рисунок 17 – Схема высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии для измерения кривой отражения и определения шероховатости и толщины нарушенного слоя

Рентгеновское излучение монохроматизировалось с помощью двух монохроматоров Ge(022) с двукратным отражением, расположенных в схеме дю Монда-Харта-Бартельса. После монохроматора рентгеновское излучение коллимировалось входной щелью с размером 100 мкм и под скользящим углом Θ (вблизи 0°) падало на исследуемый объект, который представлял собой отполированную пластину кристалла КТГС толщиной 1 мм. Падающее рентгеновское излучение отражается от поверхности кристалла. Для регистрации отраженного рентгеновского излучения был использован стандартный сцинтилляционный детектор NaI с входной щелью 100 мкм. Детектор соответственно располагается в угловом положении 2Θ . Для измерения кривой отражения от поверхности кристалла КТГС было использована схема оптических

измерений $2\Theta - \Theta$ в угловом диапазоне $2\Theta = 0 \div 3^\circ$, когда при угле падения рентгеновского излучения на исследуемый кристалл Θ , угловое положение детектора составляет 2Θ . Данная оптическая схема дифракции позволяет получить кривую отражения, по которой можно определить распределение плотности кристалла по глубине на основе измерения величины критического угла (уменьшение коэффициента отражения рентгеновского излучения в 2 раза) и шероховатость поверхности кристалла по величине коэффициента отражения при относительно больших углах падения рентгеновского излучения $2\theta \approx 2 \div 3^\circ$.

Таблица 5 – структура и свойства монокристаллической пластины из КТГС

№ слоя	Материал	Толщина, нм	Шероховатость, нм	Плотность, г/см ³
Нарушенный слой 2	КТГС, аморфный	1,64	0,41	3,77
Нарушенный слой 1	КТГС, аморфный	2,67	0,32	4,39
Подложка	КТГС, монокристалл	0,00	0,20	4,62

На рисунке 18 представлена кривая отражения пластины кристалла КТГС. Черная линия на рисунке соответствует измеренной кривой отражения, а синяя линия соответствует кривой отражения, которая рассчитана с учетом толщины нарушенного слоя, плотности монокристалла и плотности нарушенного слоя, шероховатости поверхности пластины из КТГС. В таблице 5 представлены результаты анализа структуры пластины кристалла КТГС. Как видно из таблицы 5 кристаллическая пластина КТГС состоит непосредственно из монокристалла КТГС плотностью $\rho = 4,62$ г/см³ и двух нарушенных слоев, сформированных в процессе полировки пластины: 1-ый нижний нарушенный слой имеет толщину 2,67 нм и плотность $\rho = 4,39$ г/см³, а 2-ой верхний нарушенный слой имеет толщину 1,64 нм и плотностью $\rho = 3,779$ г/см³. Шероховатость поверхности (верхнего нарушенного слоя 2) пластины составляет 0,41 нанометра. Суммируя толщины нарушенных слоев 1 и 2 из таблицы 9 определяем суммарную толщину нарушенного слоя – 4,31

нм. Следует отметить, что данная величина является аппроксимацией случая, когда плотность нарушенного слоя является величиной постоянной. Однако реальная ситуация отличается от аппроксимации.

На рисунке 19 представлено распределение плотности монокристаллической пластины из КТГС по глубине. На рисунке представлено как аппроксимированное распределение плотности (прямоугольники), так и реальное распределение плотности (синяя линия), которое определяет толщину нарушенного слоя как 6 нм (от -0,5 нм до 5,5 нм). Таким образом, используя метод рентгеновской рефлектометрии, была определена шероховатость и толщина нарушенного слоя пластины кристалла КТГС.

Для измерения коэффициента линейного поглощения рентгеновского излучения был так же использован метод рентгеновской рефлектометрии. Нулевой коэффициент фурье-разложения рентгеновской поляризуемости (χ_0) является одной из определяющих рентгенооптических констант. Данная величина включает в себя значение показателя преломления рентгеновского излучения для данной длины волны (действительная часть χ_0) и значение показателя линейного поглощения, характерного для данной энергии падающего рентгеновского излучения (мнимая часть χ_0). Величина χ_0 зависит от атомного фактора рассеяния f^0 , который, в свою очередь, зависит от сорта атома, на котором происходит рассеяние излучения, а так же от энергии рентгеновского излучения. Значения атомных факторов рассеяния можно найти в специальных таблицах [49].

По данным рефлектометрии можно определить χ_0 , используя выражение:

$$\theta_c = \sqrt{|\chi_0|} \quad (2)$$

где θ_c – критический угол отражения. Однако данное выражение применимо в случае сверхгладких поверхностей и отсутствии нарушенного слоя с отличной от основного материала плотностью. Следовательно, в исследуемом случае использование выражения (2) для вычисления рентгеновской поляризуемости не может быть использовано.

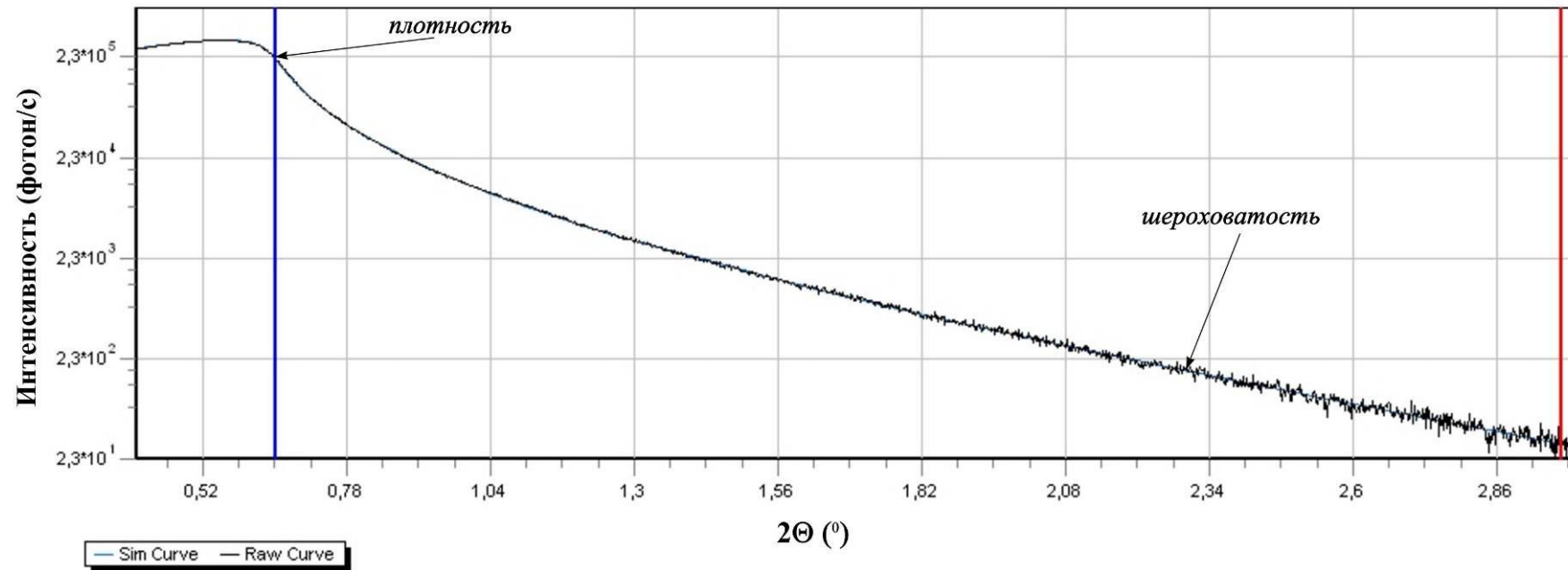


Рисунок 18 – Кривая отражения отполированного кристалла КТГС (черная линия – экспериментальные результаты, синяя линия – расчетные данные). Длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, $\text{CuK}_{\alpha 1}$

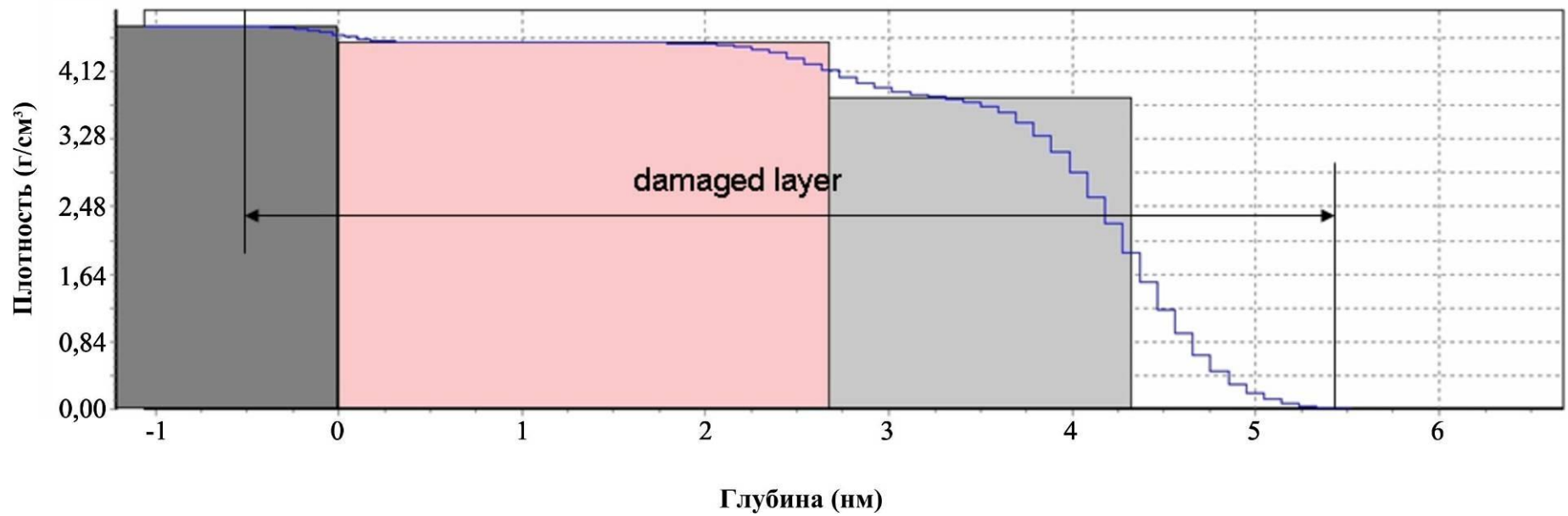


Рисунок 19 – Распределение плотности по глубине пластины кристалла КТГС. Прямоугольники – аппроксимация распределения плотности в пластине, синяя линия – реальное распределение плотности в пластине

Помимо зависимости от состава вещества и длины волны падающего излучения нулевой коэффициент Фурье-разложения рентгеновской поляризуемости зависит так же и от плотности материала, на котором происходит рассеяние. Таким образом, используя результаты измерения плотности исследуемого кристалла, полученные с использованием метода рентгеновской рефлектометрии, можно вычислить коэффициенты преломления и поглощения рентгеновского излучения, характерные для исследуемого вещества при данной длине волны рентгеновского излучения.

Поглощение рентгеновского излучения в среде описывается следующим выражением:

$$E = E_0 \cdot \exp\left(i \cdot k \cdot \frac{\chi_0}{2} \cdot t\right), \quad (3)$$

где E_0 – амплитуда падающей электромагнитной волны, k – волновой вектор падающего излучения, t – толщина материала, сквозь которое прошло рентгеновское излучения. Интенсивность излучения, которая регистрируется в экспериментах, соотносится с амплитудой электромагнитной волны следующим образом:

$$I = |E|^2. \quad (4)$$

Таким образом, если отбросить из выражения для интенсивности члены, описывающие преломление в среде, и привести оставшуюся часть к виду:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot t), \quad (5)$$

где μ – линейный показатель поглощения, можно найти соотношение между рентгеновской поляризуемостью и линейным показателем поглощения:

$$\mu = k \cdot \text{Im}(\chi_0), \quad (6)$$

где $\text{Im}(\chi_0)$ – мнимая часть значения рентгеновской поляризуемости.

В свою очередь, значение χ_0 рассчитывается с использованием следующего выражения:

$$\chi_0 = \frac{F_0 \cdot r_0 \cdot \lambda^2 \cdot \rho}{\pi \cdot M}, \quad (7)$$

где r_0 – классический радиус электрона, λ – длина волны рентгеновского излучения, ρ – плотность вещества. F_0 – средний в единице объема атомный фактор рассеяния:

$$F_0 = \sum_n N_A \cdot N \cdot f_n^0, \quad (8)$$

где N_A – число Авогадро, N – количество атомов сорта n в структурной формуле вещества, f_n^0 – атомный фактор рассеяния для атома сорта n . Суммирование производится по всем сортам атомов, присутствующих в структурной формуле вещества. M – масса вещества в элементарной ячейке, вычисляемая следующим образом:

$$M = \sum_n N \cdot M_n, \quad (9)$$

где M_n – масса атома сорта n .

С учетом данных о плотности монокристалла КТГС, полученных с использованием метода рентгеновской рефрактометрии, и с использованием выражений (2-9), был рассчитан линейный показатель поглощения для исследуемого монокристалла. При длине волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ значение данного показателя составило $\mu = 395,57 \text{ см}^{-1}$. Данное значение близко к расчетной величине при заданной длине волны рентгеновского излучения: $\mu_p = 393 \text{ см}^{-1}$.

Другой экспериментальный метод определения коэффициента линейного поглощения кристалла КТГС основан на измерении интенсивности прошедшего через кристалл рентгеновского излучения. Полученные в измерениях значения интенсивности прошедшего излучения позволяют по известным формулам вычислить коэффициент линейного поглощения кристалла.

Исследуемый образец представляет собой тонкую пластину кристалла КТГС, размерами $16 \times 8 \text{ мм}$ и толщиной $0,271 \pm 0,004 \text{ мм}$. Исследования проводились на источнике рентгеновского излучения с золотым вращающимся анодом (линия $\text{AuL}\alpha_1$, длина волны $1,276 \text{ \AA}$).

Схема эксперимента: образец кристалла КТГС помещается на пути рентгеновского пучка между источником рентгеновского излучения и детектором,

таким образом, в детекторе регистрируется излучение, прошедшее через образец. Поворотом кристалла вокруг вертикальной оси, мы меняем толщину слоя образца по линии рентгеновского пучка. При этом интенсивность регистрируемого в детекторе излучения изменяется в соответствии с формулой:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x), \quad (10)$$

где I_0 - интенсивность регистрируемого в детекторе излучения в отсутствии поглотителя (образца), I - интенсивность регистрируемого в детекторе излучения прошедшего через поглотитель, x - длина пути рентгеновского пучка в поглотителе (толщина слоя образца), μ - коэффициент линейного поглощения - параметр, определяемый в эксперименте.

В ходе эксперимента была проведена серия измерений для каждого значения параметра x , который менялся в зависимости от угла поворота пластины кристалла по отношению к рентгеновскому пучку в соответствии с формулой:

$$x(\alpha) = \frac{x_0}{\cos \alpha}. \quad (11)$$

Нужно отметить, что вычисления, произведенные по совокупности измерений для различных значений толщины слоя - x позволяют, как будет показано ниже, исключить из расчётов параметр - I_0 . Поэтому интенсивность начального излучения - I_0 в данном эксперименте не измерялась.

Измерения проводились в диапазоне углов α от -70 до 70 градусов с шагом в 5 градусов. Значение $\alpha_0 = 0$ соответствовало нормальному падению рентгеновского пучка на плоскость пластины образца, то есть значение $x(\alpha_0) = x_0 = 0,271$ мм. Время экспозиции на каждом шаге измерения составляло 10 сек. Результаты измерений представлены в графической форме на рисунке 20.

Из рисунка 20 видно, что кривая зависимости $I(\alpha)$ достаточно симметрична относительно значения $\alpha_0 = 0$, что и следовало ожидать, так как толщина слоя образца $x(\alpha)$ одинаково изменялась как для отрицательных значений α , так и для положительных (формула (10)). Таким образом, измерения состояли из двух

идентичных частей – от -70 до 0 градусов и от 0 до 70 градусов, что позволило сложить и усреднить полученные значения интенсивности.

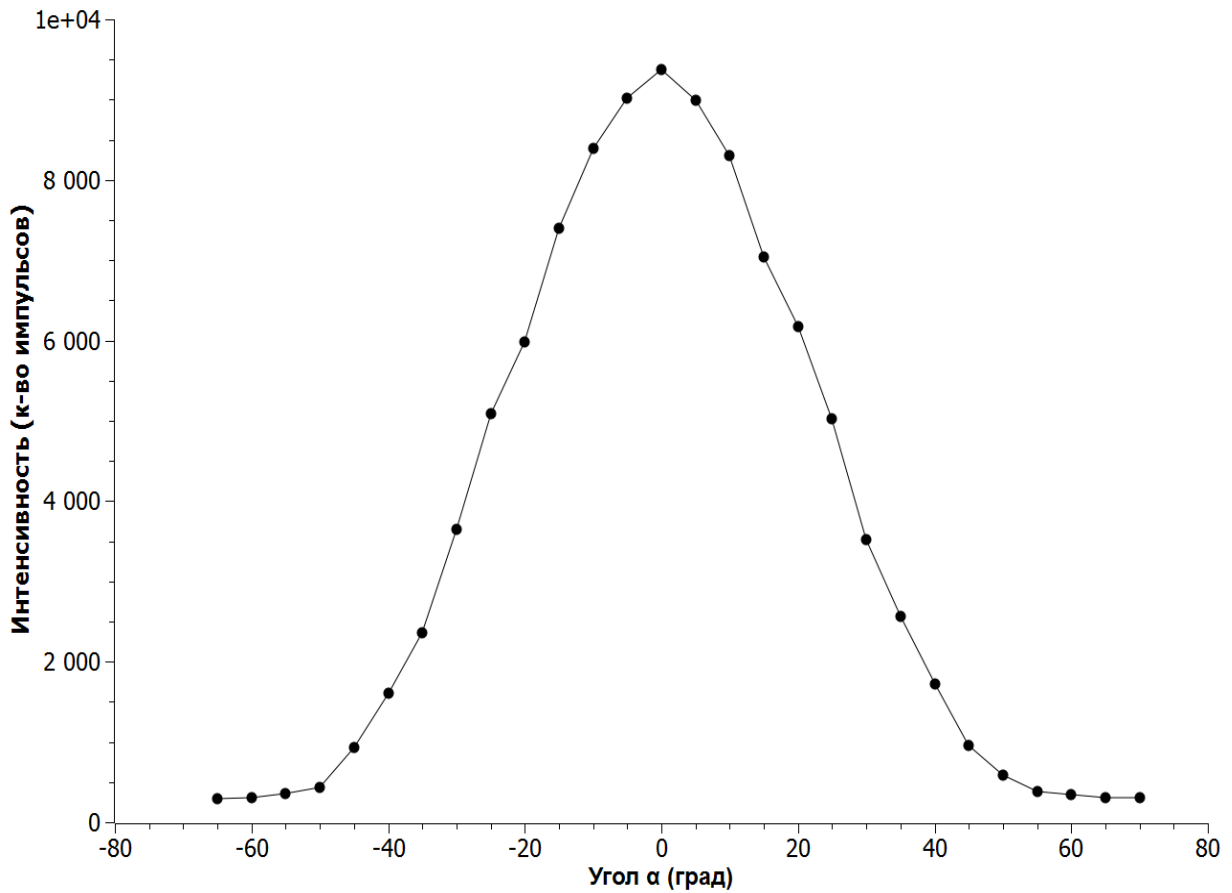


Рисунок 20 – зависимость интенсивности прошедшего излучения от угла поворота пластины образца

Далее, в соответствии с формулой (11), угловые единицы α (град) были переведены в линейные x (мкм), и построена зависимость интенсивности прошедшего излучения от длины пути излучения в образце $I(x)$ (рисунок 21). При этом брались усреднённые значения интенсивности I для значений симметричных относительно $\alpha_0 = 0$.

Приведенная на рисунке 21 зависимость $I(x)$ находится в соответствии с выражением (10). Отчётливо прослеживается экспоненциальное падение интенсивности прошедшего излучения с увеличением толщины слоя образца.

Полученная зависимость $I(x)$ позволяет, путём несложных расчётов, найти из формулы (10) параметр μ - коэффициент линейного поглощения. Соответствующие вычисления приведены ниже.

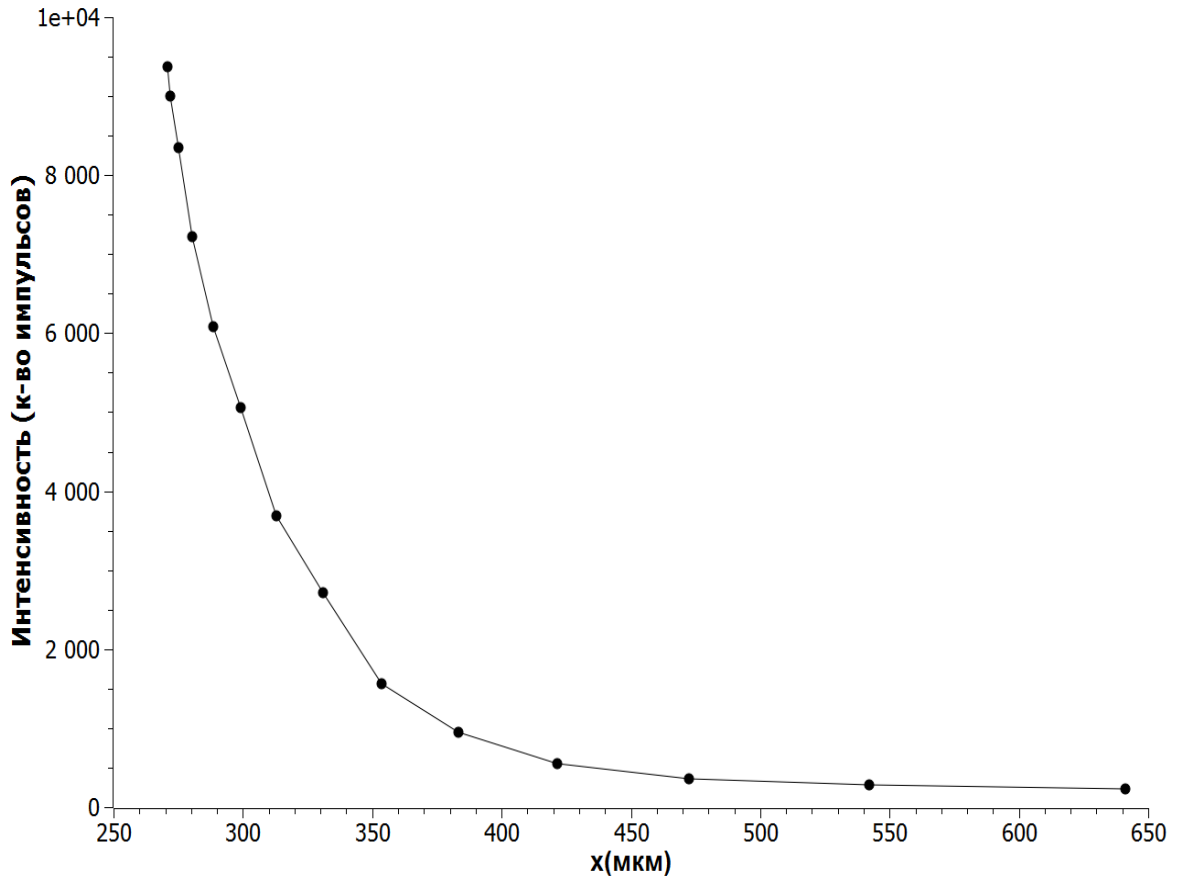


Рисунок 21 – Зависимость интенсивности прошедшего излучения от толщины слоя образца

Во-первых, прологарифмируем выражение (10):

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln[\exp - (\mu x)] ,$$

откуда получаем: $\ln I - \ln I_0 = -\mu x$.

Так как I_0 - величина постоянная, можно ввести обозначение $\ln I_0 = Const = C$.

Тогда:

$$\ln I - C = -\mu x . \tag{12}$$

Таким образом, получаем линейную зависимость логарифма интенсивности от толщины слоя образца $\ln I(x)$, где C – точка пересечения графика прямой с

осью ординат при $x = 0$, а μ - угол наклона между графиком прямой и осью абсцисс.

$$\mu = -\frac{\text{Ln}I - C}{x}. \quad (13)$$

На рисунке 22 приведён график зависимости $\text{Ln}I(x)$, который представляется выражением: $\text{Ln}I = C - \mu x$, полученным из формулы (12).

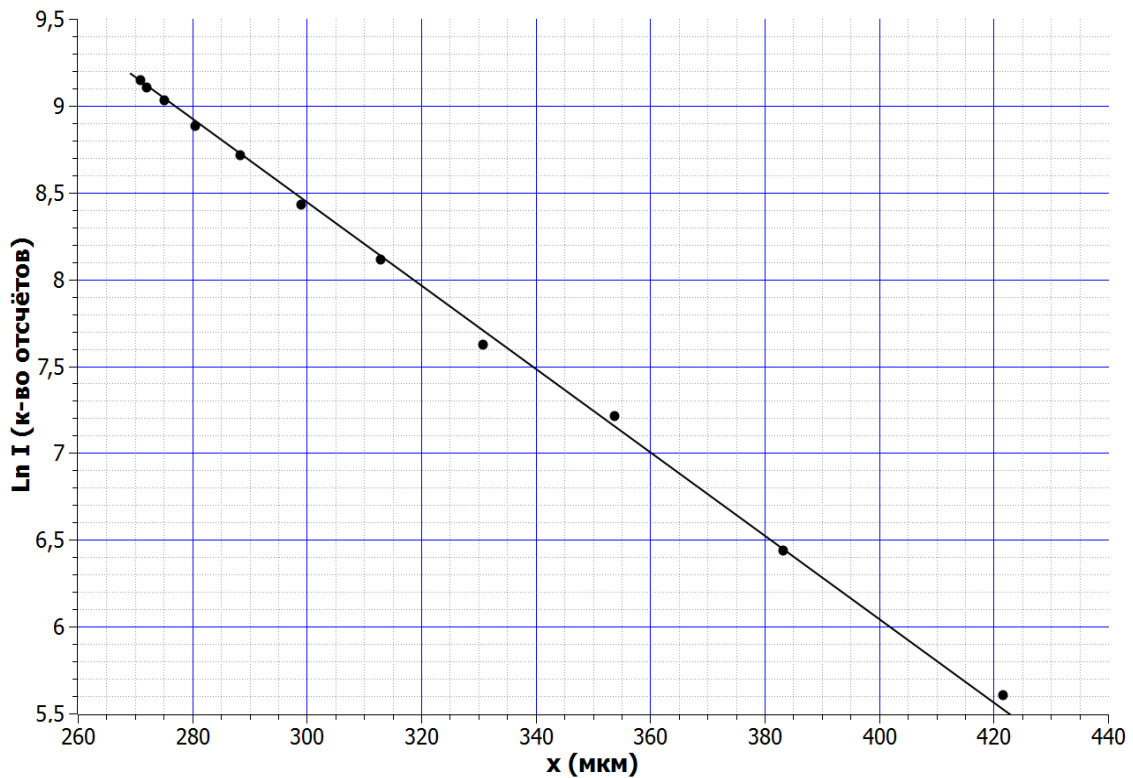


Рисунок 22 – Зависимость логарифма интенсивности прошедшего излучения от толщины слоя образца

График зависимости $\text{Ln}I(x)$ экстраполировался прямой линией методом наименьших квадратов (МНК).

Угол наклона прямой графика $\text{Ln}I(x)$ к оси абсцисс, соответствующий значению параметра μ , находится из следующего соотношения:

$$\mu = -\frac{\text{Ln}I(x_2) - \text{Ln}I(x_1)}{x_2 - x_1}, \quad (14)$$

где x_1 и x_2 - два значения, взятые на оси абсцисс, пусть $x_1 < x_2$, и $LnI(x_1)$, $LnI(x_2)$ соответствующие им значения на оси ординат. Таким образом, из расчётов исключается параметр C и соответствующий ему параметр I_0 . Из графика на рисунке 22 видно, что прямая $LnI(x)$ имеет отрицательный угол наклона и, значит, при $x_1 < x_2$ получим $LnI(x_1) > LnI(x_2)$. То есть дробь в правой части формулы (14) даёт отрицательное значение, но, учитывая знак минус перед дробью параметр μ получается положительным.

Расчётное значение для коэффициента линейного поглощения кристалла КТГС для энергии падающего излучения 9,713 кэВ (1,276 Å) следующее – $\mu = 237,5 \text{ см}^{-1}$. Погрешность измерения составляет 2%. Данная погрешность обусловлена точностью микрометра, использовавшегося для измерения толщины образца, а так же метода наименьших квадратов, применявшегося при аппроксимации экспериментальных данных.

Для исследования структурного совершенства монокристаллов методами рентгеновской дифрактометрии необходимо знать, каким образом выглядит кривая дифракционного отражения от идеального монокристалла. Расчет данной кривой осуществляется в соответствии с методом, изложенным в работе [50], основанным на численном решении системы уравнений Такаги [51]:

$$\begin{cases} -2i(\vec{k}_0 \vec{\nabla}) \vec{D}_0 = \chi_0 \vec{D}_0 + C \chi_{-h} \vec{D}_h \exp(i\vec{H}_h \vec{u}(\vec{r})) \\ -2i(\vec{k}_h \vec{\nabla}) \vec{D}_h = C \chi_h \vec{D}_0 \exp(-i\vec{H}_h \vec{u}(\vec{r})) + (\chi_0 - \alpha) \vec{D}_h \end{cases}, \quad (15)$$

где $\vec{u}(\vec{r})$ - вектор смещения, вызванного наличием структурных несовершенств в объеме монокристалла; $\alpha = (k_h^2 - k_0^2)/k_0^2$ – параметр, описывающий отклонения от точного угла Брэгга, k_0 и k_h волновые вектора падающей и дифрагированной волн, соответственно;

$$C = \begin{cases} 1 & \text{для } \sigma \text{- поляризации} \\ \cos 2\theta & \text{для } \pi \text{- поляризации} \end{cases} \quad \text{– поляризационный фактор для угла}$$

Брэгга θ ; \vec{H}_h – вектор обратной решетки; \vec{D}_0 и \vec{D}_h волновые поля прошедшей и дифрагированной волн, соответственно; χ_0 , χ_h и χ_{-h} Фурье-компоненты

рентгеновской поляризуемости кристалла. Далее, на основе сравнения полученной экспериментальной кривой с расчетными данными делается вывод о присутствии в объеме монокристалла таких структурных несовершенств, как дислокации, точечные дефекты, а так же о наличии блочной структуры.

Таким образом, важной рентгенооптической характеристикой кристаллов является структурная амплитуда рассеяния и рентгеновская поляризуемость кристалла. Результаты вычисления компонент поляризуемости кристаллов необходимы для дальнейших теоретических расчетов кривых дифракционного отражения, используемых для анализа экспериментальных исследований.

Расчет действительной части структурной амплитуды рассеяния осуществляется по следующей формуле:

$$\operatorname{Re}(F^*) = \sum_{j=1}^N \operatorname{Re}(f_j^*) \cdot m^* \cdot \left(\exp(i \cdot 2\pi \cdot (X_j h + Y_j k + Z_j l)) \right), \quad (16)$$

где N - количество атомов сорта $*$; f_j^* - атомный фактор для атома сорта $*$ (атомные факторы берутся из таблицы [49]); m - фактор заполнения элементарной ячейки кристалла атомами сорта $*$; X_j Y_j Z_j - координаты атома в элементарной ячейке кристалла; h , k , l - индексы отражения. Данные о положении атомов в элементарной ячейке кристалла КТГС были взяты в работе [52].

Полная действительная часть структурного фактора определяется формулой:

$$\operatorname{Re}(F) = \sum_{j=1}^M \operatorname{Re}(F_j^*), \quad (17)$$

где M - количество сортов атомов; $\operatorname{Re}(F_j^*)$ - вклад в действительную часть структурного фактора атомами j сорта.

Расчет мнимой части выполняется аналогичным образом, но с подстановкой в (16) мнимой части атомного фактора рассеяния.

Расчет Фурье-компонент поляризуемости, соответствующих вещественной и мнимой частям структурного фактора производится с использованием выражения:

$$\operatorname{Re}(\chi_h) = r_0 \cdot \frac{\lambda^2}{\pi \cdot V_0} \cdot \operatorname{Re}(F), \quad \operatorname{Im}(\chi_h) = r_0 \cdot \frac{\lambda^2}{\pi \cdot V_0} \cdot \operatorname{Im}(F), \quad (18)$$

где V_0 - объем элементарной ячейки кристалла.

Полная Фурье-компонента поляризуемости вычисляется по выражению

$$\chi_h = \text{Re}(\chi_h) + i \cdot \text{Im}(\chi_h). \quad (19)$$

Таблица 6 – результаты расчетов рентгенооптических параметров кристалла КТГС

Отражение	(100)	(110)	(002)
θ_B	6.2949°	10.9477°	17.9970°
F_h	68.7930 +4.9072i	50.7110 -29.1993i	118,14 +11,934i
F_0	359.03 +12.941i	359,03 +12,941i	359,03 +12,941i
χ_0	2.6898e-005 +9.6954e-007i	2.6898e-005 +9.6954e-007i	2.6898e-005 +9.6954e-007i
χ_h	5.1539e-006 +3.6764e-007i	3.7992e-006 -2.1876e-006i	8.8511e-006 +8.9409e-007i
χ_{-h}	5.1539e-006 +3.6764e-007i	3.8875e-006 +2.7532e-006i	8.8511e-006 +8.9409e-007i
Полуширина кривой качания	0,00278°	0,00167°	0,00222°

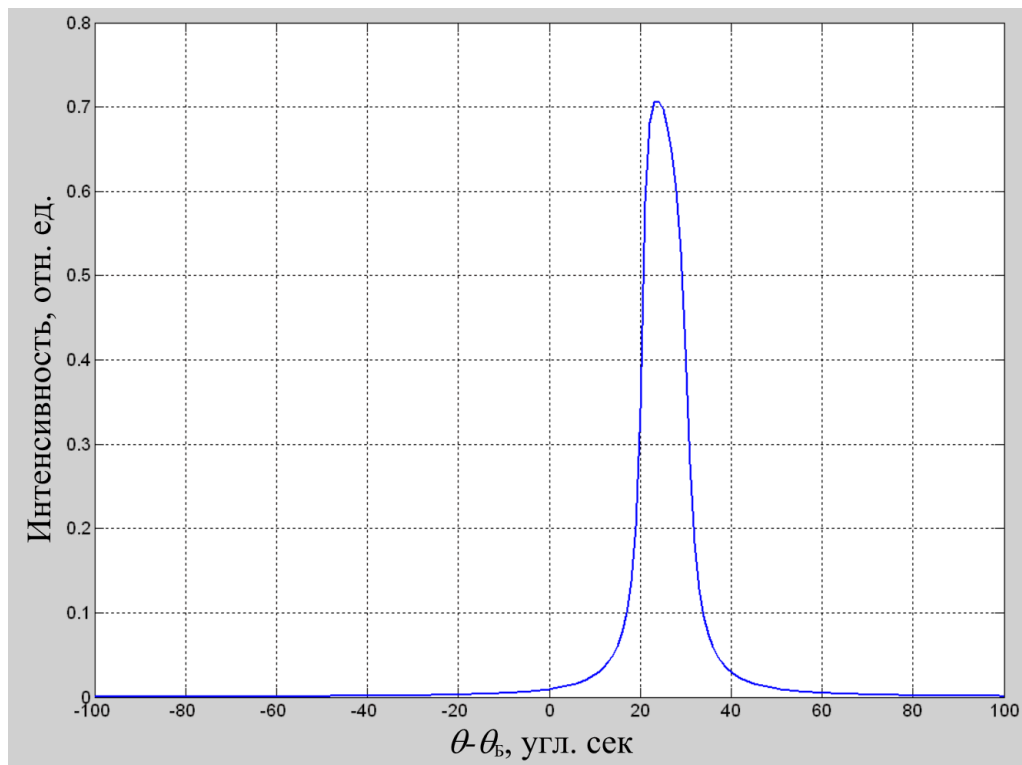


Рисунок 23 – Кривая качания кристалла КТГС, отражение (100)

В таблице 6 представлены результаты расчетов рентгенооптических характеристик кристалла КТГС выполненные с использованием литературных

данных [52] для энергии падающего рентгеновского излучения $E=8,047$ кэВ по формулам (17) - (19).

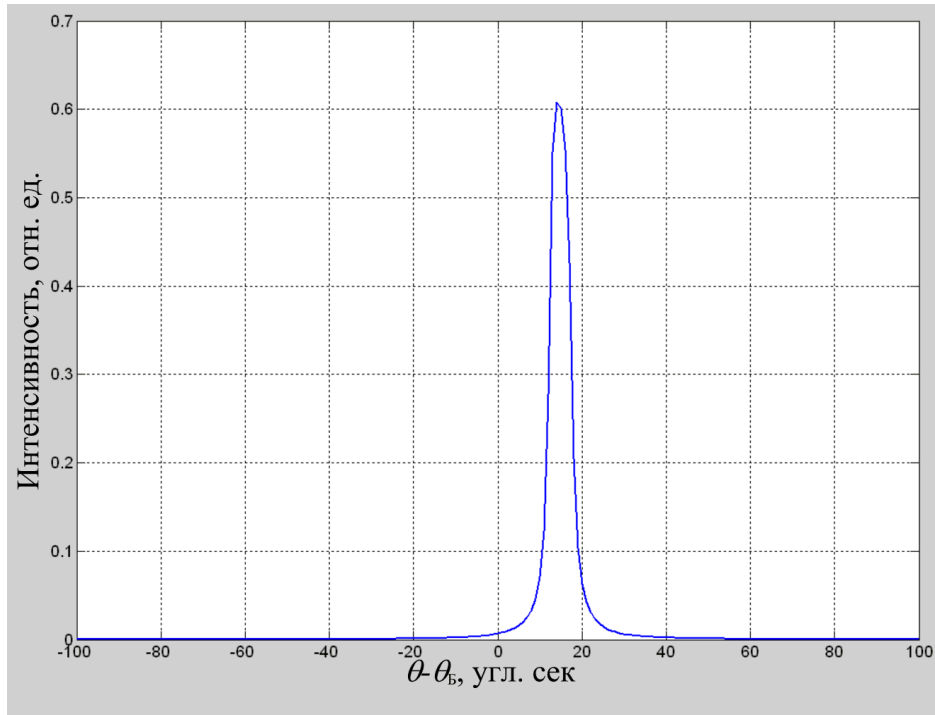


Рисунок 24 – Рассчитанная кривая качания кристалла КТГС, отражение (110)

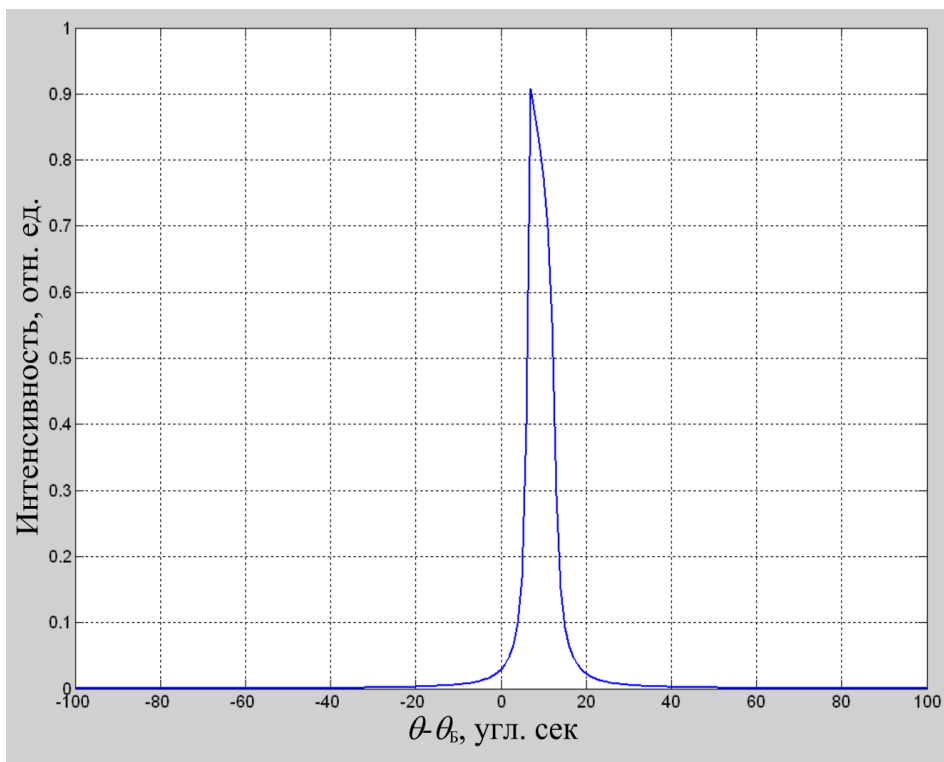


Рисунок 25 – Рассчитанная кривая качания кристалла КТГС, отражение (002)

На рисунках 23-25 представлены кривые качания кристалла КТГС, рассчитанные для различных отражений при энергии падающего рентгеновского излучения $E=8,047$ кэВ.

Смещение углового положения максимума кривой качания от точного угла Брэгга обусловлено сильным преломлением рентгеновского излучения. В то же время, исследуемый материал характеризуется высоким коэффициентом отражения ($>60\%$). Таким образом, для исследований структурного совершенства данного кристалла возможно использование лабораторных источников рентгеновского излучения.

2.4. Исследование структурного совершенства синтезированных кристаллов КТГС

2.4.1. Рентгенотопографические исследования

Для исследования структурного совершенства кристалла КТГС был использован метод рентгеновской топографии, которые позволяет визуализировать дефекты кристаллической структуры. Исследования структурного совершенства были выполнены в схеме двухкристального рентгеновского дифрактометра. Схема двухкристальной рентгеновской топографии схематично представлена на рисунке 26. В качестве источника рентгеновского излучения была использована рентгеновская трубка с вращающимся молибденовым анодом Rigaku Rotaflex RU200 (излучение $MoK_{\alpha 1}$, $\lambda = 0.709$ Å). Рентгеновское излучение монохроматизировалось с помощью кристалла-монокроматора Si(111) и под углом Брэгга падало на исследуемый кристалл КТГС. Дифрагированное рентгеновское излучение регистрировалось с помощью рентгеновской пленки. Так как размер источника рентгеновского излучения составлял 10 мм по вертикали и 100 мкм по горизонтали, то для получения рентгеновской топограммы всего кристалла КТГС осуществлялось синхронное параллельное перемещение кристалла и рентгеновской пленки.

Так как кристалл КТГС был выращен методом Чохральского, то самым характерным дефектом кристаллической структуры является наличие полос

роста. Для исследования структурного совершенства кристалла КТГС из него были вырезаны пластины, ориентированные нормально и вдоль оси роста кристалла $\{110\}$. В пластинах, нормальных к оси роста, атомные плоскости (110) параллельны поверхности кристалла, а в пластинах, вырезанных вдоль оси роста, отражающие плоскости (100) параллельны поверхности кристалла. На рисунке 27 представлены фотографии вырезанных из кристалла пластин, которые были использованы для исследования структурного совершенства методом рентгеновской топографии.

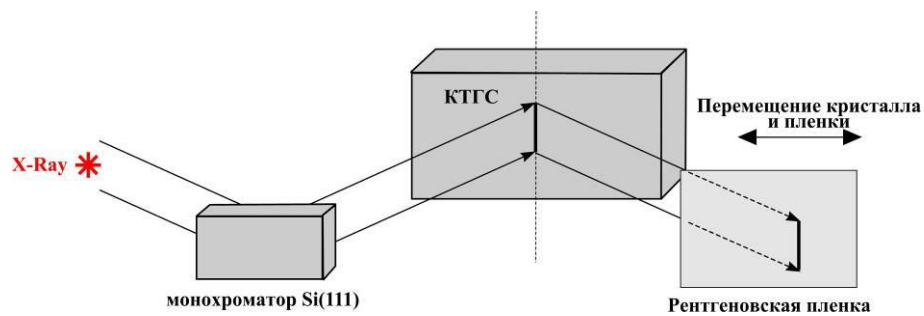
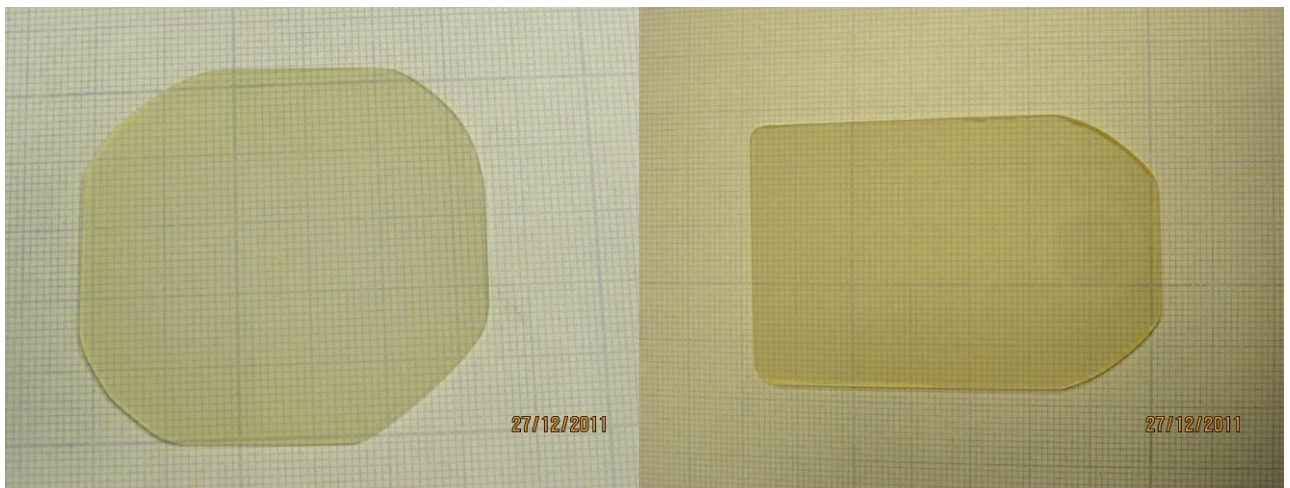


Рисунок 26 – Схема двухкристальной рентгеновской топографии



(а)

(б)

Рисунок 27 – Пластины кристалла КТГС: (а) пластина, вырезанная перпендикулярно оси роста $\{110\}$; (б) пластина, вырезанная вдоль оси роста $\{110\}$

При выращивании кристалла методом Чохральского фронт кристаллизации (граница раздела кристалл-расплав) имеет сферическую форму. Соответственно полосы роста повторяют структуру фронта кристаллизации и тоже имеют сферическую форму. На рисунке 28 схематично представлена структура полос роста в кристалле КТГС, синтезированном методом Чохральского. В данном случае полосы роста на пластине, вырезанной перпендикулярно оси роста, имеют форму концентрических окружностей.

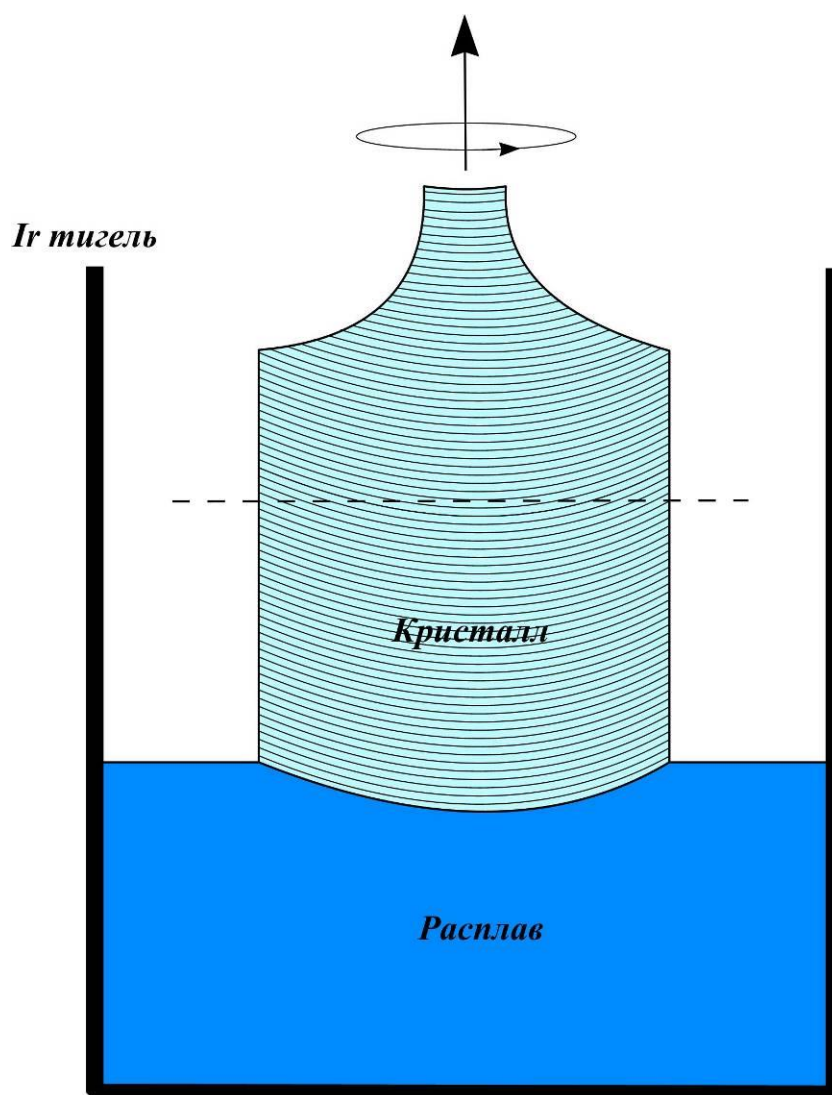


Рисунок 28 – Схема синтеза кристалла КТГС методом Чохральского

На рисунке 29 представлена рентгеновская топограмма пластины, вырезанной перпендикулярно оси роста $\{110\}$. Для съемки рентгеновской

топограммы было использовано отражение от плоскостей (220) при значении угла Брэгга $\Theta_B = 10.074^\circ$. На топограмме хорошо видна кольцевая структура полос роста на поперечном сечении кристалла. На рисунке 30 представлена рентгеновская топограмма пластины кристалла КТГС, вырезанная вдоль оси роста $\{110\}$. В данной геометрии полосы роста перпендикулярны оси роста. Период полос роста составляет ~ 50 мкм.

Таким образом, проведенные рентгено топографические исследования продемонстрировали, что основным структурным дефектом в кристаллах КТГС являются полосы роста.

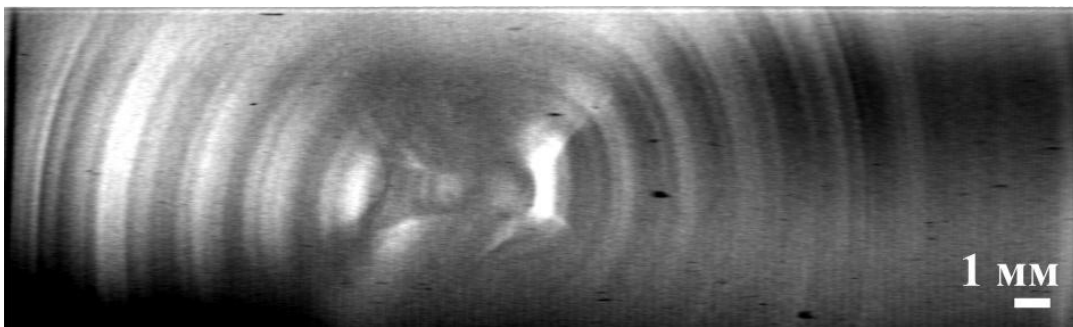


Рисунок 29 – Рентгеновская топограмма кристалла КТГС. Отражение (220), $\Theta_B = 10.074^\circ$

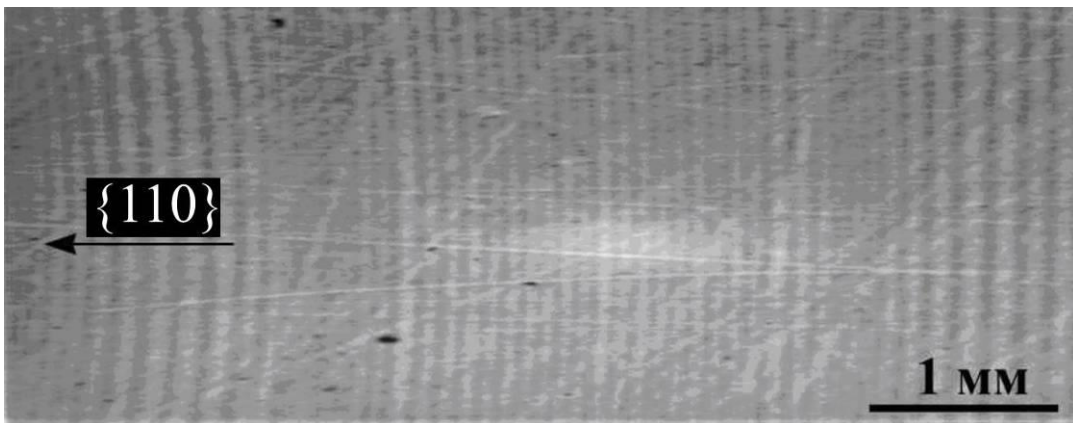


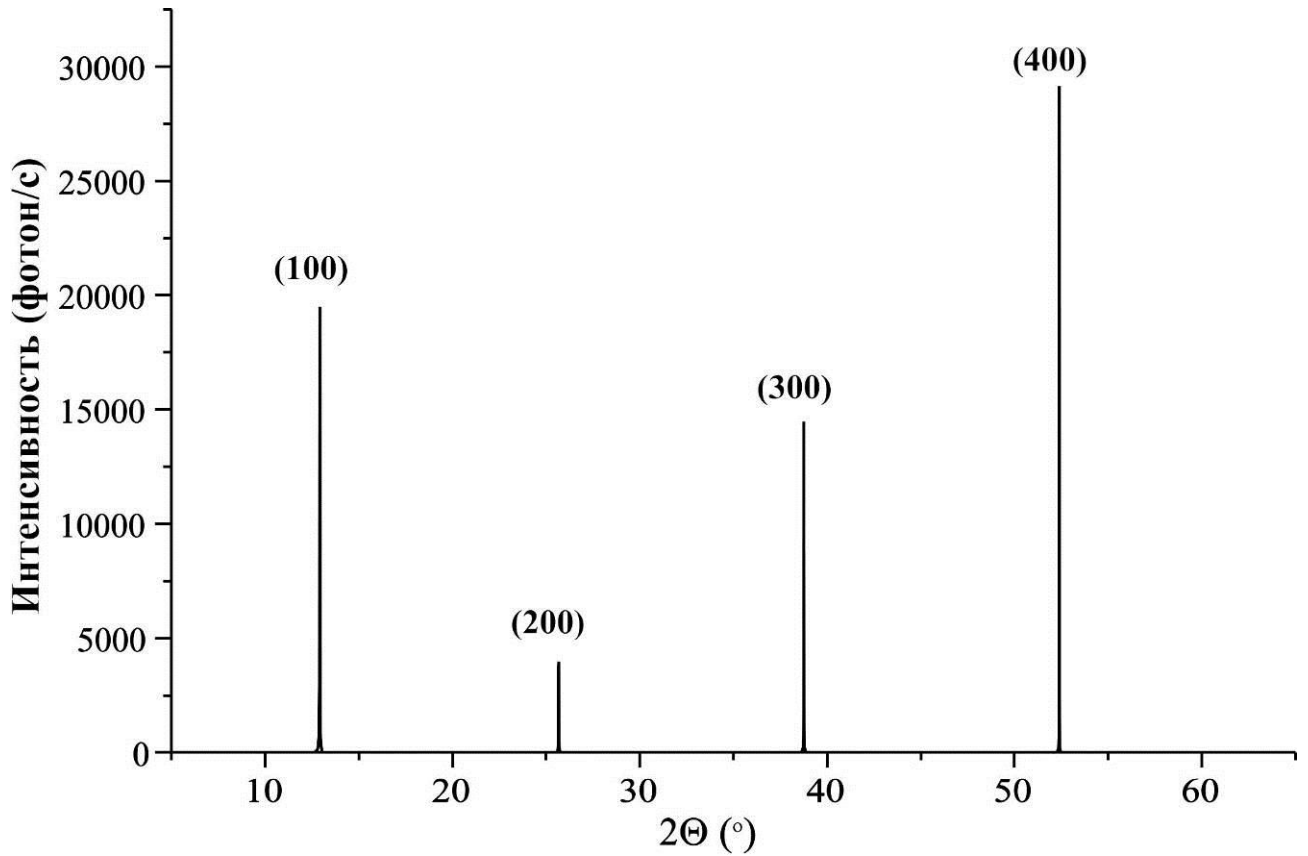
Рисунок 30 – Рентгеновская топограмма кристалла КТГС. Отражение (200), $\Theta_B = 5.794^\circ$

2.4.2. Исследования методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии

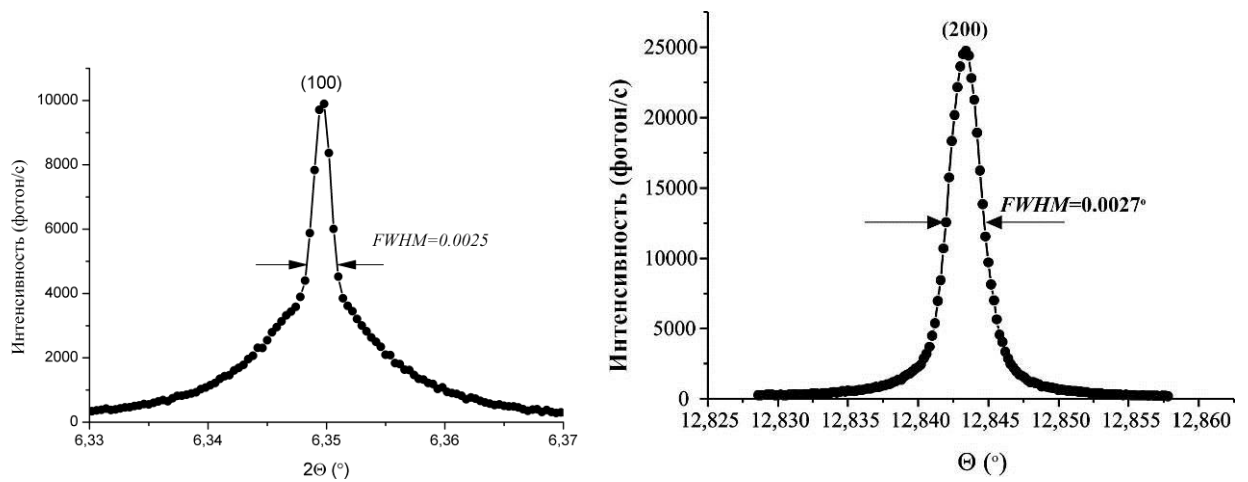
Также для исследования структурного совершенства кристалла КТГС был использован метод высокоразрешающей брэгговской дифрактометрии, который

позволяет оценить совершенство кристаллической структуры на основании уширения кривой качания кристалла КТГС. Для исследования структурного совершенства методом брэгговской дифрактометрии были использованы монокристаллические пластины Y – и X – среза кристалла КТГС, которые являются основными акустическими срезами для кристаллов пространственной группы симметрии 32. В Y – срезе атомные плоскости (100) параллельны поверхности кристалла, а в X – срезе кристалла КТГС атомные плоскости (110) параллельны поверхности кристалла. Монокристаллические пластины имеют размер $8 \times 16 \times 1$ мм³.

На рисунке 31 представлены результаты исследования монокристаллической пластины Y – среза кристалла КТГС, полученные при энергии рентгеновского излучения $E = 8.048$ кэВ и длине волны $\lambda = 1.54056$ Å. На рисунке 31(а) приведена дифрактограмма пластины, полученная в рентгенооптической схеме рисунка 17 при использовании входной щели оптической схемы двухкристального дифрактометра 100 мкм и входной щели детектора 100 мкм. Угловое сканирование монокристаллической пластины осуществлялось в схеме $2\Theta - \Theta$ в угловом диапазоне от 5° до 65° . В данном угловом диапазоне видны четыре интенсивных последовательных рефлекса (100), (200), (300) и (400). На дифрактограмме угловое положение дифракционных пиков определяется межплоскостным расстоянием $d_{(hkl)}$. Так положение рефлекса (100) на дифракционной кривой соответствует углу $2\Theta_{(100)} = 12,9109^\circ$. На рис. 31(б) представлена кривая качания монокристаллической пластины Y – среза кристалла КТГС в случае отражения (100). В данном случае детектор с открытой входной щелью находится в точном угловом положении $2\Theta_{(100)} = 12,9109^\circ$ и осуществляется угловое сканирование пластины монокристалла вблизи угла Брэгга Θ_B для отражения (100). Максимум кривой качания образца для отражения (100) соответствует углу $\Theta_{(100)} = 6,4673^\circ$.



(a)



(б)

(в)

Рисунок 31 - Y – срез кристалла КТГС: (а) - $2\Theta - \Theta$ скан, (б) - кривая качания (100), (в) - кривая качания (200)

Для определения точности ориентации монокристаллической пластины по углу необходимо провести сравнение положений брэгговского пика на дифракционной кривой $2\Theta_{(100)}$ и положений максимума кривой качания $\Theta_{(100)}$.

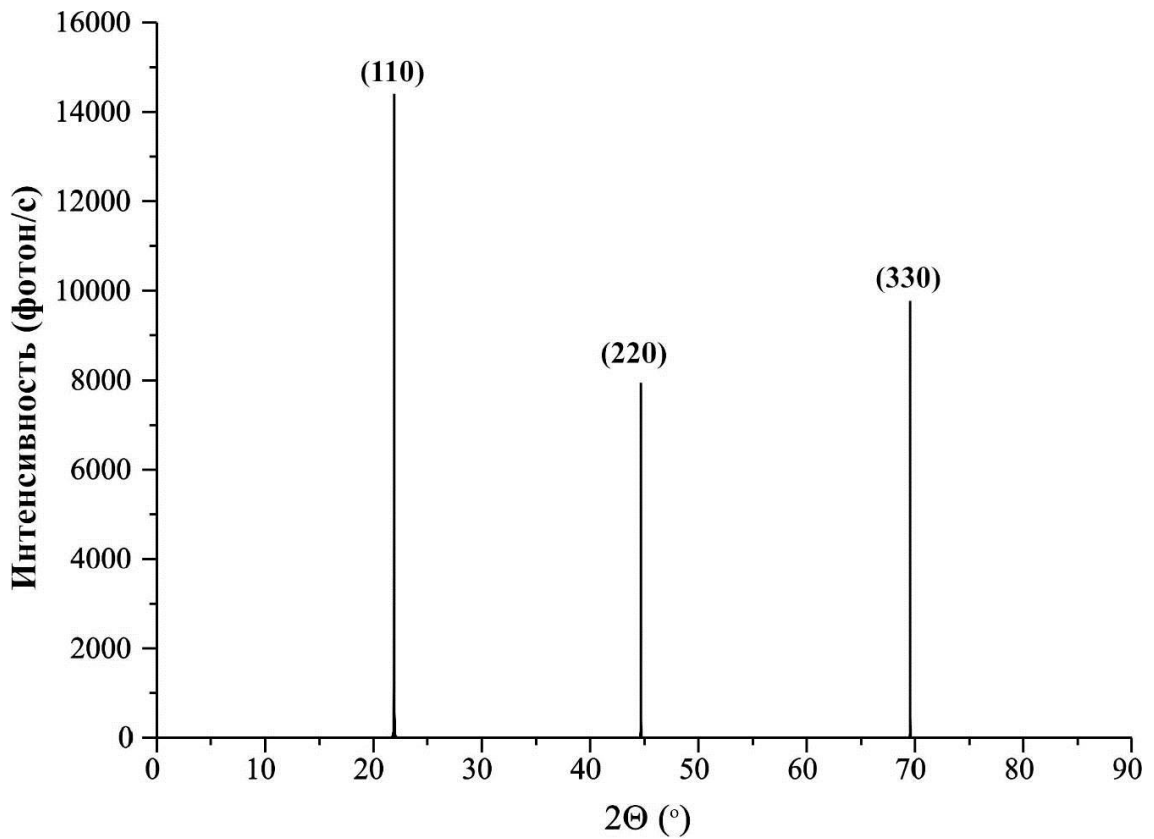
Если пластина вырезана из кристалла идеально, то $2\Theta_{(100)} = 2 \cdot \Theta_{(100)}$. Так как $2\Theta_{(100)}$ является истинным значением удвоенного угла Брэгга и соответствует межплоскостному расстоянию, то, вычитая из значения $2\Theta_{(100)}/2$ значение $\Theta_{(100)}$, соответствующее максимуму на кривой качания, определяем точность ориентации по углу среза:

$$2\Theta_{(100)}/2 - \Theta_{(100)} = 12,9109^\circ / 2 - 6,4673^\circ = 0,0118^\circ \approx 0,7',$$

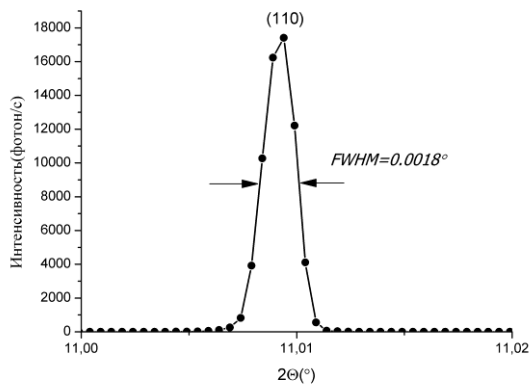
то есть это означает, что точность ориентации по углу монокристаллической пластины Y – среза кристалла КТГС составляет $\pm 0,7'$.

Полуширина кривой качания монокристаллической пластины Y – среза кристалла КТГС для отражения (100) (рисунок 31(б)) составляет $FWHM = 0,0029^\circ$, что практически соответствует расчетному значению полуширины кривой качания и свидетельствует о высоком совершенстве кристаллической структуры пластины. Полуширина кривой качания монокристаллической пластины Y – среза кристалла КТГС для отражения (200) (рисунок 11(в)) составляет $FWHM = 0,0027^\circ$.

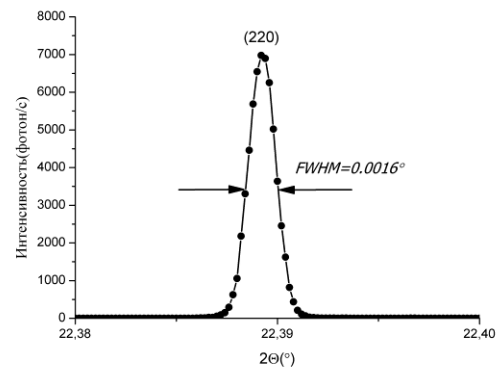
На рисунке 32 представлены результаты исследования монокристаллической пластины X – среза кристалла КТГС, полученные при энергии рентгеновского излучения $E = 8.048$ кэВ и длине волны $\lambda = 1.54056$ Å. На рисунке 32(а) приведена дифрактограмма X – среза, полученная в рентгенооптической схеме рисунка 17 при использовании входной щели оптической схемы двухкристального дифрактометра 100 мкм и входной щели детектора 100 мкм. Угловое сканирование монокристаллической пластины осуществлялось в схеме $2\Theta - \Theta$ в угловом диапазоне от 0° до 90° . В данном угловом диапазоне видны три интенсивных последовательных рефлекса (110), (220) и (330). На дифрактограмме угловое положение дифракционных пиков определяется межплоскостным расстоянием $d_{(hkl)}$. Так положение рефлекса (110) на дифракционной кривой соответствует углу $2\Theta_{(110)} = 21,920^\circ$. На рисунке 32(б) представлена кривая качания X – среза кристалла КТГС в случае отражения (110). В данном случае детектор с открытой входной щелью находится в точном угловом положении $2\Theta_{(110)} = 21,920^\circ$ и осуществляется угловое сканирование монокристаллической



(a)



(б)



(в)

Рисунок 32 - X – срез кристалла КТГС: (а) дифракционная кривая, (б) кривая качания (110), кривая качания (220)

пластины X – среза вблизи угла Брэгга Θ_B для отражения (110). Максимум кривой качания X – среза для отражения (110) соответствует углу $\Theta_{(110)} = 10,9778^\circ$.

Для определения точности ориентации монокристаллической пластины по углу необходимо провести сравнение положений брэгговского пика на

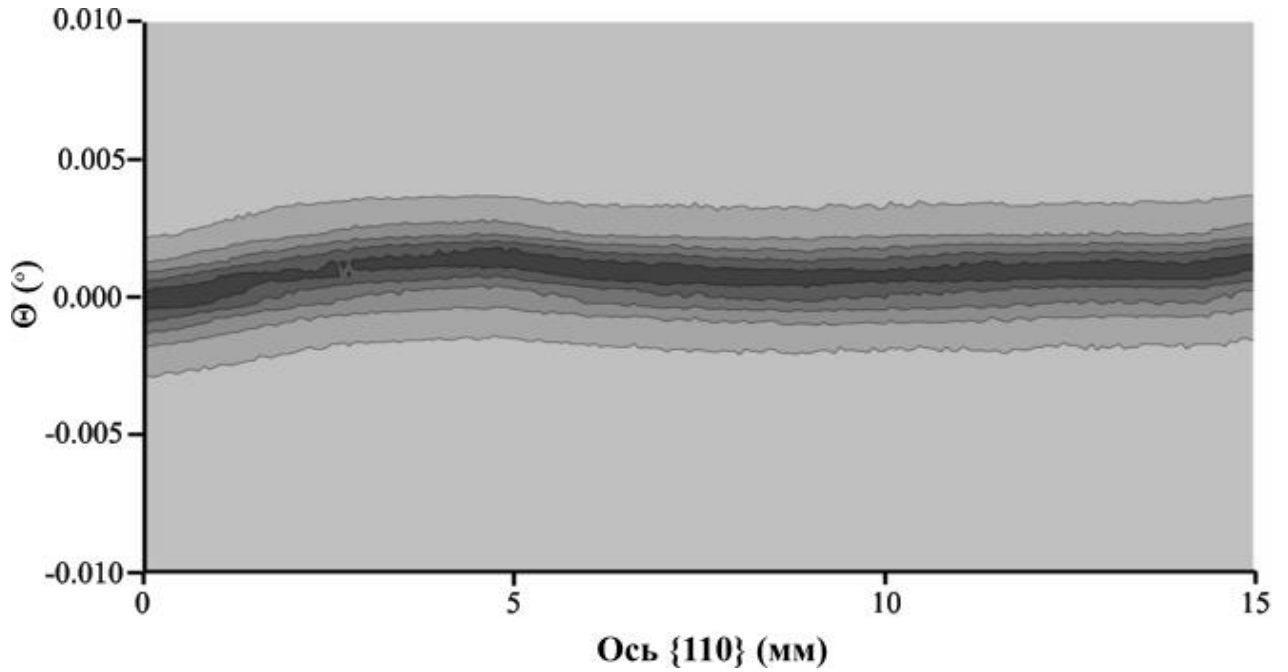
дифракционной кривой $2\Theta_{(110)}$ и положений максимума кривой качания $\Theta_{(110)}$. Если пластина вырезана из кристалла идеально, то $2\Theta_{(110)} = 2 \cdot \Theta_{(110)}$. Так как $2\Theta_{(110)}$ является истинным значением удвоенного угла Брэгга и соответствует межплоскостному расстоянию, то, вычитая из значения $2\Theta_{(110)}/2$ значение $\Theta_{(110)}$, соответствующее максимуму на кривой качания, определяем точность ориентации по углу среза:

$$2\Theta_{(110)}/2 - \Theta_{(110)} = 21,920^\circ/2 - 10,9778^\circ = -0,0178^\circ \approx -1,1',$$

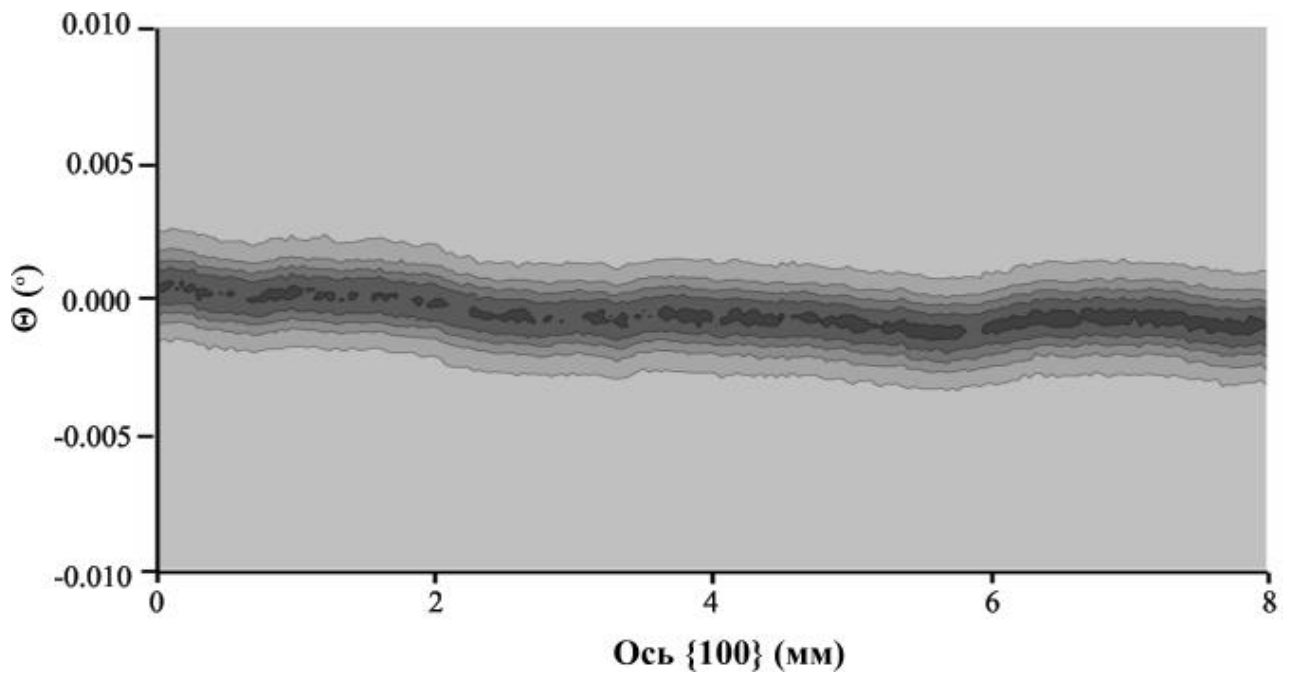
то есть это означает, что точность ориентации по углу пластины X – среза кристалла КТГС составляет $\pm 1,1'$.

Полуширина кривой качания X – среза кристалла КТГС для отражения (110) (рисунок 32(б)) составляет $FWHM = 0,0018^\circ$, что практически соответствует расчетному значению полуширины кривой качания и свидетельствует о высоком совершенстве кристаллической структуры пластины X – среза. Полуширина кривой качания X – среза кристалла КТГС для отражения (220) (рисунок 32(в)) составляет $FWHM = 0,0016^\circ$.

На рисунке 33 представлены результаты измерения относительного изменения межплоскостного расстояния по длине и ширине монокристаллической пластины (Y – срез кристалла КТГС, отражение от плоскостей (100)). Для определения изменения межплоскостного расстояния по длине и ширине монокристаллической пластины было изучено изменение положения брэгговского пика. Для этого по длине и ширине монокристаллической пластины осуществлялось её перемещение относительно центра гониометрической головки дифрактометра, что эффективно выражалось в изменении положения рентгеновского пучка на поверхности пластины. И соответственно, при изменении положения рентгеновского пучка на поверхности пластины осуществлялось измерение кривой качания и определения положения брэгговского пика. Шаг изменения положения рентгеновского пучка по поверхности образца составлял 100 мкм. По длине пластины были измерены 151 кривая качания, а по ширине пластины были измерены 81 кривая качания.



(a)



(б)

Рисунок 33 – Карта распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности на Y – срезе кристалла КТГС: (а) распределение дифрагированной интенсивности по длине пластины вдоль оси X , (б) распределение дифрагированной интенсивности по ширине пластины вдоль оси Y . Отражение (100)

На рисунке 33 максимальное изменение положения брэгговского пика по длине (а) и ширине монокристаллической пластины (б) составляет $\Delta\Theta_B = 0.001^\circ$.

Используя закон Брэгга, определяем, что при значении межплоскостного расстояния $d_{(100)} = 7,0616 \text{ \AA}$ изменение межплоскостного расстояния составили $\Delta d_{(100)} = 0,00035 \text{ \AA}$: $\Delta d_{(100)}/d_{(100)} = 5 \cdot 10^{-5}$. В таблице 7 представлены результаты измерения относительного изменения межплоскостного расстояния по длине и ширине монокристаллической пластины.

Таблица 7 – Относительное изменение межплоскостного расстояния по длине и ширине монокристаллической пластины

Параметр	$\Delta d_{(100)}/d_{(100)}$
Относительное изменение межплоскостного расстояния по длине монокристаллической пластины	$5 \cdot 10^{-5}$
Относительное изменение межплоскостного расстояния по ширине монокристаллической пластины	$5 \cdot 10^{-5}$

2.5. Исследование распределения элементного состава в выращенных кристаллах КТГС

2.5.1. Метод рентгенофлуоресцентного анализа

Определение качественного и количественного состава вещества является одной из важных задач современных исследований в материаловедении, кристаллографии и других областях науки. Для решения этой проблемы часто используется рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). В основе метода лежит возможность регистрировать и анализировать вторичные флуоресцентные фотоны, возникающие в веществе под воздействием первичного рентгеновского излучения. Используя данный метод исследования материалов можно определять состав вещества на наличие большого количества элементов: от магния Mg и фактически до конца периодической таблицы. К преимуществам РФА можно отнести неразрушающий процесс анализа (в отличие от, например, масс-спектрального анализа) и относительно несложную схему исследования.

По данным, полученным в ходе рентгенофлуоресцентного анализа, проводят как качественный, так и количественный анализ химического состава исследуемого вещества. Под качественным анализом понимают определение

элементного состава вещества, то есть определение химических элементов, из которых состоит исследуемый образец. Для этого на зарегистрированном флуоресцентном спектре фиксируются пики (резкие всплески) интенсивности и для каждого такого пика определяется соответствующая энергия излучения. Затем, по полученному набору пиков интенсивности определяются соответствующие химические элементы, в характеристическом спектре которых присутствуют соответствующие пики. Таким образом, определяется химический состав вещества.

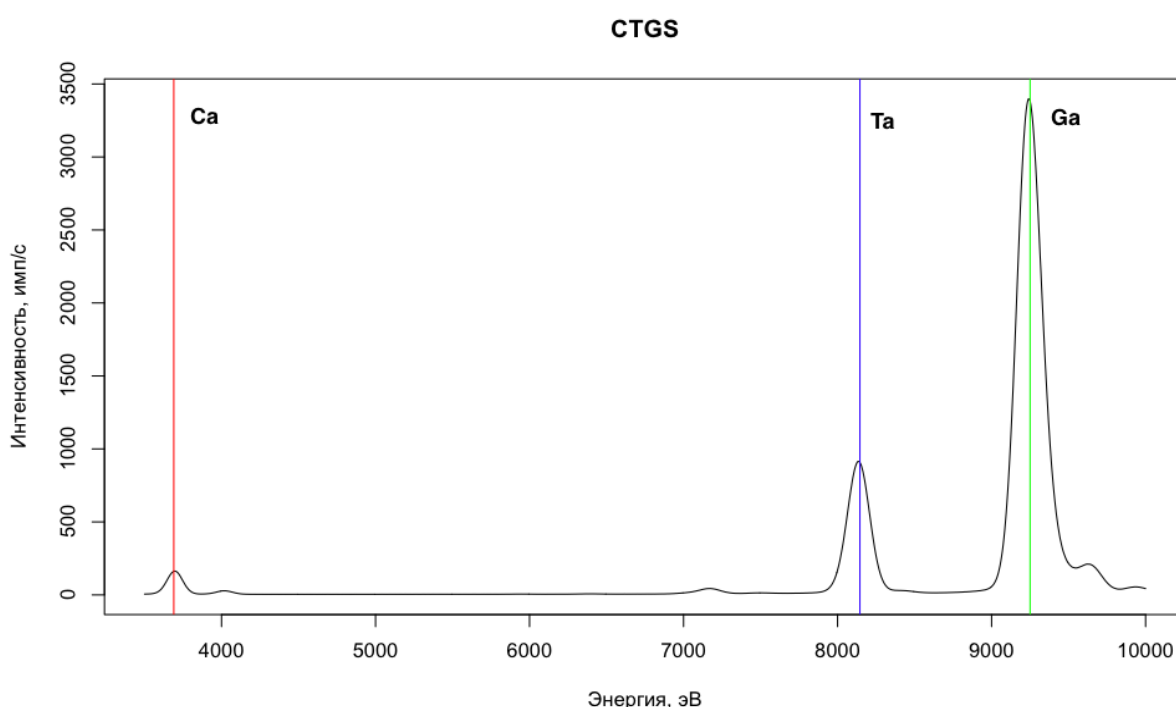


Рисунок 34 – Спектр флуоресценции, полученный от кристалла КТГС

Например, на рисунке 34 изображен флуоресцентный спектр, полученный от кристалла КТГС ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$). На спектре хорошо видны пики интенсивности, соответствующие химическим элементам, составляющим вещество кристалла: красная линия - кальций Ca ($\text{CaK}\alpha$ - 3691 эВ), синяя линия - тантал Ta ($\text{TaL}\alpha$ — 8146 эВ), зеленая линия - галлий Ga ($\text{GaK}\alpha$ - 9251 эВ).

Также по данным рентгенофлуоресцентного анализа проводят количественный анализ - определение концентраций элементов составляющих

исследуемое вещество. Для этого необходимо точно определять интенсивность соответствующих характеристических линий, что требует использования более сложных, чем в качественном анализе, методик [40].

Рентгеновское излучение, взаимодействуя с веществом исследуемого образца, генерирует вторичное излучение, которое состоит не только из флуоресцентного излучения, но также и из излучения связанного с упругим и неупругим рассеянием на образце. Также, при совпадении некоторых условий (длина волны первичного излучения, углы установки кристаллического образца и детектора), возможны отражения падающего излучения связанные с кристаллической структурой образца. Наличие этого комплексного искажающего излучения может привести к изменению как формы, так и значений интенсивности пиков, например, если энергия излучения упругого рассеяния совпадает или находится рядом (в пределах ширины пика) с интересующей характеристической линией. Наряду с этим, к искажению формы и значений регистрируемого спектра могут приводить следующие факторы: частичная засветка детектора первичным излучением, которая проявляется в сильном неравномерном фоне по всей ширине энергетического спектра; вторичное излучение от окружающего образец оборудования, такого как крепление образца, гониометры, первичные и вторичные щели; вторичное излучение от среды, в которой происходит исследование образца, к примеру, при исследованиях на воздухе, при сильной интенсивности первичного излучения происходит возбуждение характеристических линий от атомов газов воздуха, в частности от аргона.

Наряду с этим, на интенсивность зарегистрированных характеристических линий влияет и поглощение рентгеновского, как первичного, так и вторичного излучения в воздухе и образце. Коэффициент поглощения в веществе уменьшается с увеличением энергии рентгеновского излучения, однако при некоторой длине волны происходит резкое увеличение коэффициента поглощения, после чего продолжается его уменьшение. Соответственным

образом это оказывает своё воздействие на интенсивность регистрируемых характеристических пиков.

Таким образом, в отличие от качественного, для проведения количественного анализа [40] необходима как тщательная подготовка самой экспериментальной схемы измерения флуоресцентных спектров (выбрать правильные углы расположения кристалла и детектора, по возможности максимально исключить попадание в первичное и вторичное излучение сопутствующего оборудования и предметов, не относящихся к исследуемому образцу, в некоторых случаях проведение измерений в вакууме), так и последующая обработка полученных данных - для выделения из всего зарегистрированного вторичного излучения именно флуоресцентного спектра.

Для учета всех этих факторов и обработки исходных данных используется специально разработанный математический аппарат, позволяющий смоделировать все нежелательные эффекты и, таким образом, учесть их и очистить от них зарегистрированный спектр исследуемого образца. После такой обработки определяются интенсивности характеристических линий интересующих химических элементов. По этим значениям можно сделать выводы об относительной концентрации этих элементов. Для определения абсолютных значений элементного состава в исследуемом веществе необходимо сравнение полученного спектра с флуоресцентными спектрами эталонных образцов, состав и концентрация элементов в которых точно известны.

2.5.2. Определение распределения элементного состава методом РФА

При исследовании структурного совершенства лангасита [35] было обнаружено, что полосы роста, выявленные при рентгенотопографических исследованиях, имеют различную концентрацию основных элементов в областях, соответствующих темным и светлым полосам на топограмме.

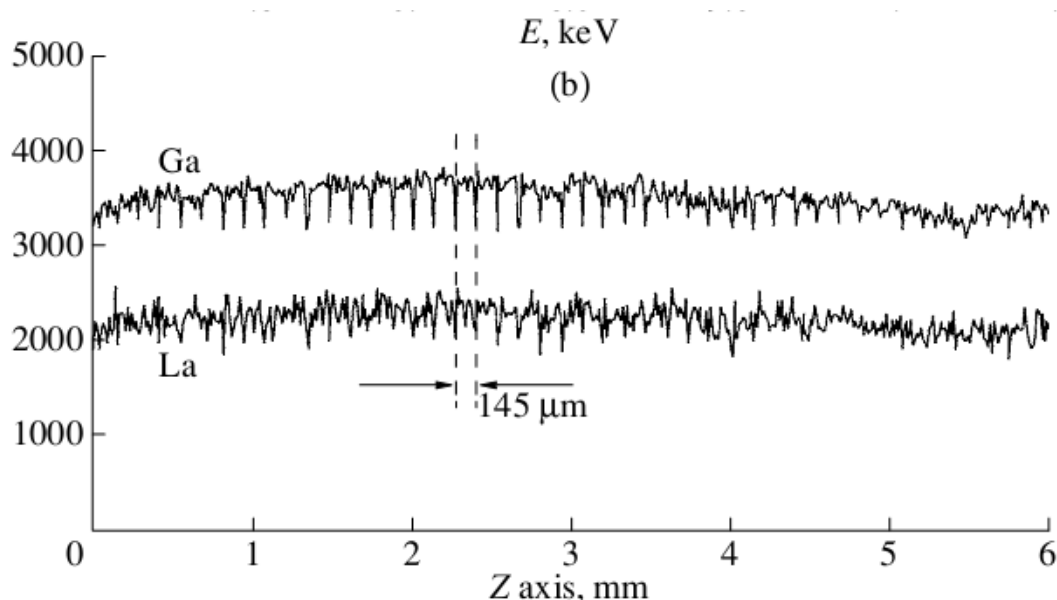


Рисунок 35 – Распределение флуоресцентного выхода $\text{LaL}\alpha$ и $\text{GaK}\alpha$ вдоль оси роста кристалла лангасита $\{001\}$ [35]

На рисунке 35 представлено распределение флуоресцентного выхода линий $\text{LaL}\alpha$ и $\text{GaK}\alpha$ вдоль оси роста $\{001\}$ кристалла лангасита. Данные колебания соответствуют изменению концентрации галлия на величину порядка $\sim 3\%$.

В настоящей работе проводятся аналогичные исследования кристалла КТГС с целью обнаружения вариации концентрации основных элементов вдоль оси роста кристалла. Исследования по рентгенофлуоресцентному анализу осуществляются на установке рентгеновской спектрометрии (рисунок 36). Основные элементы установки: 1 - источник первичного рентгеновского излучения (*I*) (рентгеновская трубка, источник с вращающимся анодом, синхротронные источники излучения); 2 - оптическая часть (опционально) для монохроматизации излучения и для фокусирования рентгеновского пучка при локальном анализе; 3 - предметный столик для размещения образца; 4 - моторизованная автоматическая платформа для управления как линейным, так и угловым перемещением образца при проведении сканирования; 5 - энергодисперсионный детектор либо кристалл-анализатор для регистрации флуоресцентного излучения (*II*); 6 - компьютер для управления процессом

рентгенофлуоресцентного анализа, обработки зарегистрированных спектров и хранения полученных данных.

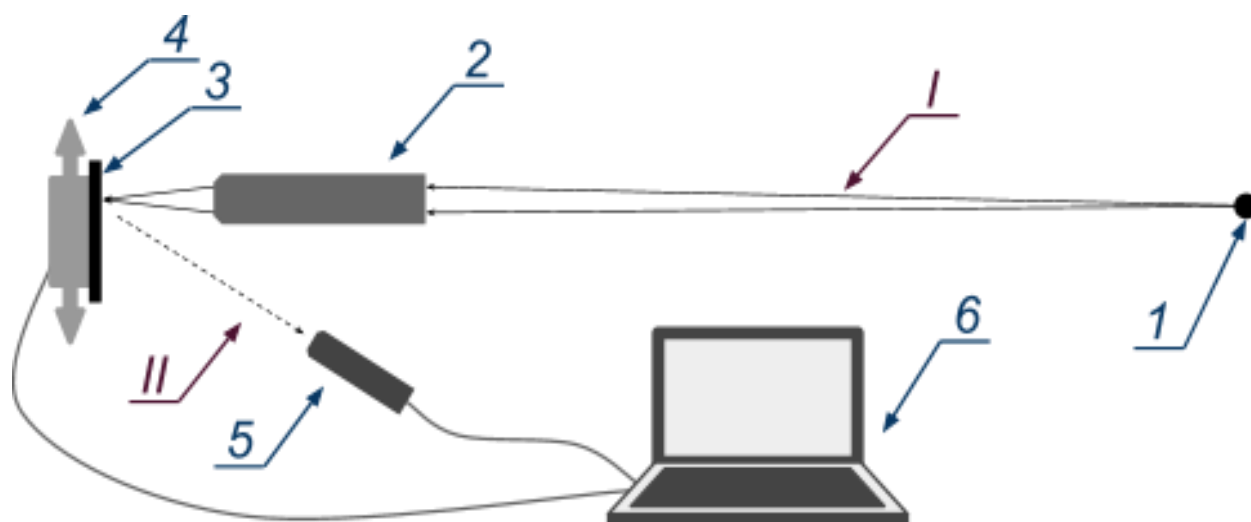


Рисунок 36 – Схема установки рентгеновской спектрометрии

В данном исследовании в качестве источника первичного рентгеновского излучения использовалась установка с вращающимся анодом Rigaku Rotaflex RU-200. Были проведены исследования двух срезов пьезоэлектрического кристалла КТГС ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) - первый был срезан нормально к оси роста (круглый, кристалл №1). Данный образец изображен на рисунке 27(а). Второй - вдоль оси роста (прямоугольный / кристалл №2). Он изображен на рисунке 27(б).

В качестве материала анода использовалось золото (Au), параметры работы генератора: ускоряющее напряжение — 50 кВ, ток — 150 мА. При таком режиме на выходе генератора мы получаем рентгеновское излучение с широким энергетическим спектром, состоящим из тормозного излучения и характеристических линий золота.

Так как в данном исследовании необходимо было провести локальный анализ выращенных кристаллов, то первичный рентгеновский пучок был подвергнут фокусировке в оптической части установки. В качестве фокусирующего элемента использовалась поликапиллярная линза (рисунок 37), состоящая из большого числа тонких капилляров, изогнутых таким образом, что

попадающее внутрь капилляров рентгеновское излучение падало на стенки капилляров под углом меньшим, чем угол полного внешнего отражения, и таким образом полностью отражалось. На выходе такой линзы все капилляры направлены в одну точку, называемую точкой фокуса поликапиллярной линзы. Таким образом, рентгеновское излучение, собираемое на входе диаметром 2.5 мм, перенаправляется линзой в точку фокуса, где достигается высокая интенсивность рентгеновского излучения в пятне размером 10 мкм. В этой точке фокуса и устанавливались образцы кристаллов для локального рентгенофлуоресцентного анализа.

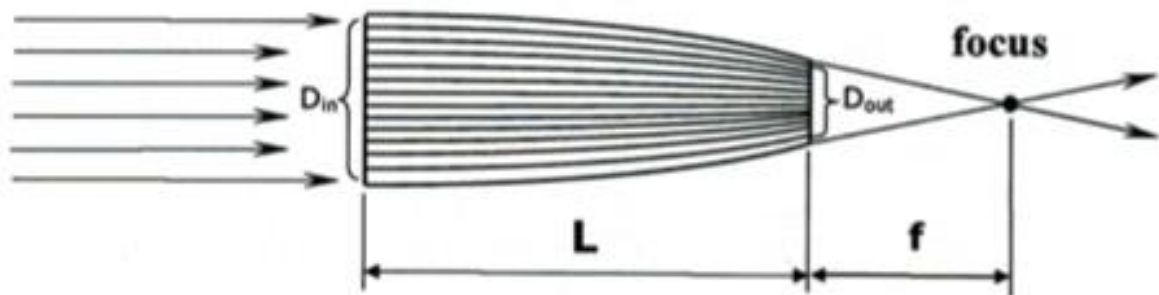


Рисунок 37 – Схема функционирования поликапиллярной линзы

Для исследования качества изготовленных кристаллов было проведено сканирование исследуемых образцов. Для кристалла №1 в силу его круговой геометрии было проведено одно сканирование вдоль диаметра образца, а для кристалла №2 были сделаны два перпендикулярных скана: один вдоль полос роста, второй - поперек. Для обеспечения необходимого уровня регистрируемого сигнала в каждой точке сканирования сбор данных продолжался 2 минуты. Этого времени было достаточно для набора большого количества импульсов, которое обеспечивает необходимый уровень отношения сигнала к шуму и дает возможность применять статистическую обработку полученных данных. Выбор шага сканирования в 5 мкм был определен исходя из компромисса между разрешением получаемых данных и полного времени, затраченного на весь

процесс сканирования. Таким образом, с этими параметрами и были проведены исследования двух образцов кристалла КТГС.

Для каждой точки сканирования был получен флуоресцентный спектр от образца, определены характеристические линии химических элементов и отслежено изменение интенсивности этих линий при сканировании. Типичный вид спектра, полученного в одной точке сканирования, приведен на рисунке 38. Светло-голубым отмечена характеристическая линия кремния Si, красным - линия кальция Ca, синим - линия тантала Ta и зеленым - линия галлия Ga. Затем по этим спектрам были определены максимумы интенсивности характеристических линий и построены зависимости изменения этих интенсивностей в процессе сканирования. Например, на рисунке 39 хорошо видно, что на протяжении всей области сканирования интенсивности характеристических линий интересующих нас химических элементов не претерпевают значительных изменений, что говорит о хорошем постоянстве химического состава исследуемого образца.

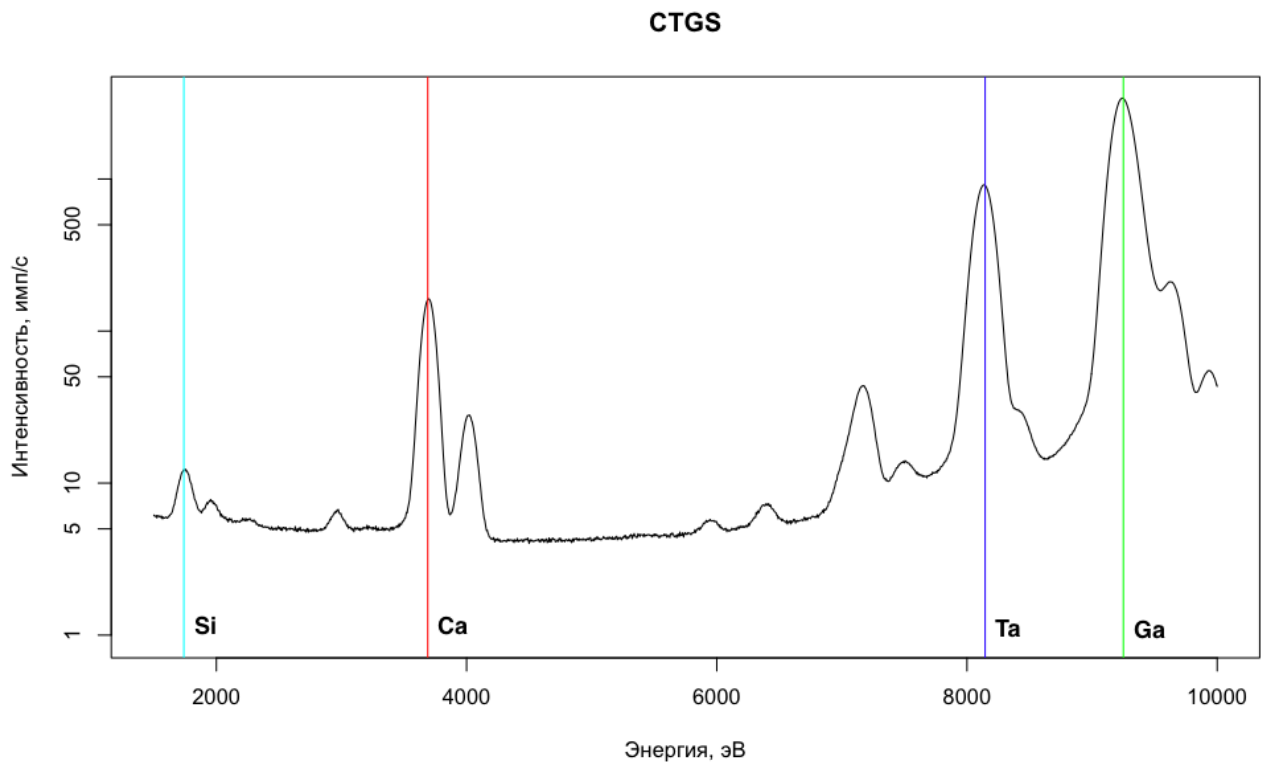


Рисунок 38 – Типичный вид спектра, полученного в одной точке сканирования кристалла КТГС

Зашумленность, наблюдаемая на графике интенсивности характеристической линии кремния (светло-голубой) (рисунок 39), обусловлена относительно малым количеством импульсов зарегистрированных детектором. Это в свою очередь связано с тем, что энергия флуоресцентного излучения кремния сравнительно мала, и поэтому само это излучение поглощается в веществе, а в том числе и в воздухе, значительно сильнее, чем характеристические линии других элементов, энергия флуоресцентного излучения которых больше, а поглощение меньше. Для уменьшения шума можно было увеличить время сбора данных в одной точке, но это привело бы к значительному увеличению общего времени сканирования, которое могло бы в таком случае достигать нескольких суток, что не является целесообразным.

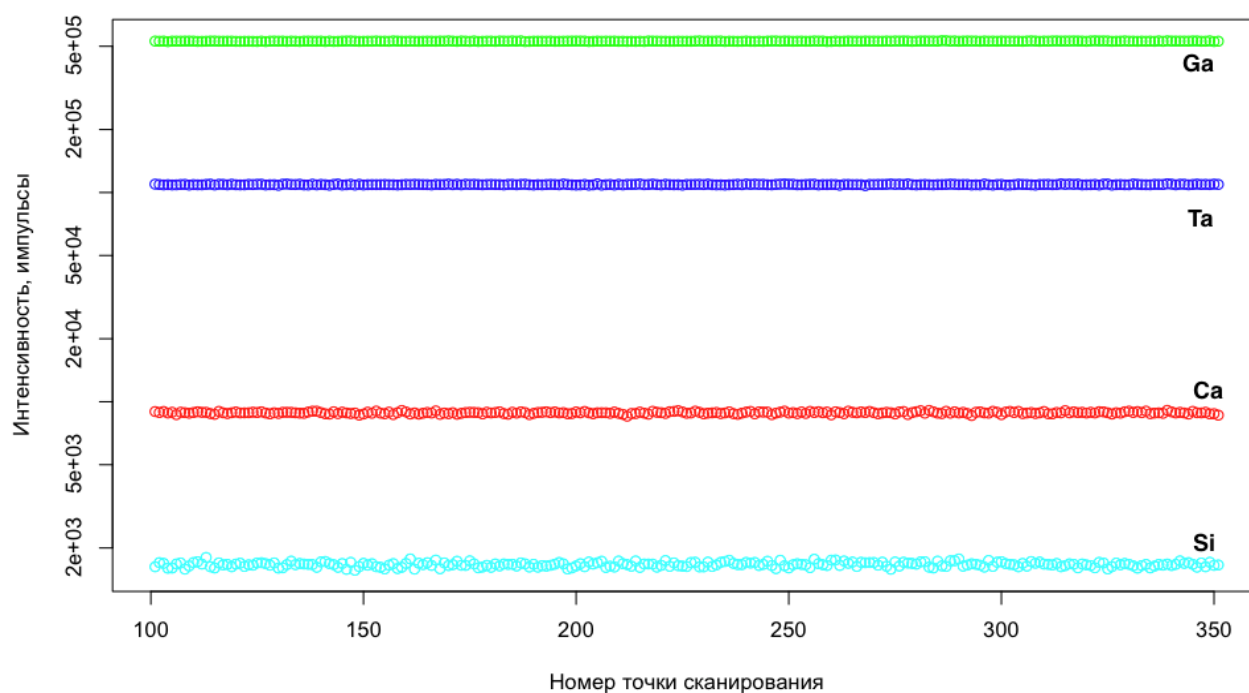


Рисунок 39 – Зависимость интенсивности флуоресцентного сигнала от точки сканирования (шаг составляет 100 мкм)

Как видно, разброс концентрации элементов в кристалле составляет от полупроцента для тантала Ta и до 4.5% для кремния. Рост значений для кремния обусловлен описанным выше статистическим шумом. Шум, присутствующий в

наших измерениях, является случайной величиной и, так как регистрация отдельных фотонов происходит независимо друг от друга, а статистический шум имеет фиксированную среднюю интенсивность, то его можно описать распределением Пуассона [41].

Аналогичным образом были обработаны данные всех трех процедур сканирования, результаты которых приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты измерения разброса состава кристаллов КТГС

Разброс концентрации, %	Ga	Ta	Ca	Si
Кристалл №1	0.53	0.74	1.64	4.63
Кристалл №2 (поперек)	0.48	0.79	1.64	4.47
Кристалл №2 (вдоль)	0.57	0.76	1.62	4.67

Если учитывать количество импульсов зарегистрированных для каждой характеристической линии каждого элемента и посчитать пуассоновский шум (таблица 9), то видно, что измеренные нами значения разброса концентрации хорошо совпадают с уровнем шума, и, следовательно, высокие значения разброса концентрации для кальция Ca и кремния Si могут быть объяснены именно шумовой характеристикой процесса измерения. Таким образом, можно сделать вывод, что разброс концентрации элементов исследованных кристаллов не превышает 0.5%, т.к. изменения концентраций элементов по поверхности образца неотличимы от пуассоновского шума.

Таблица 9 – Уровень шума при измерениях концентрации элементов в кристаллах

Уровень шума, %	Ga	Ta	Ca	Si
Кристалл №1	0.52	0.79	1.61	4.86
Кристалл №2 (поперек)	0.49	0.74	1.51	4.62
Кристалл №2 (вдоль)	0.49	0.74	1.57	4.64

Выводы к главе 2

В данной главе подробно представлена методика синтеза кристаллов КТГС, а также экспериментальные результаты исследования структурного совершенства: измерения параметров элементарной ячейки, межплоскостных расстояний и химического состава синтезированных кристаллов методом рентгенофлуоресцентного анализа.

В результате проведенных исследований по отработке режимов выращивания монокристалла КТГС была разработана соответствующая методика, включающая в себя как процедуры, связанные с приготовлением исходной шихты, так и непосредственно процесс выращивания монокристалла КТГС.

В результате экспериментальных исследований структурного совершенства методами рентгеновской дифрактометрии, рефлектometрии и топографии были:

1. Измерены параметры элементарной кристаллической ячейки кристалла КТГС: $a = b = 2d_{(110)} = 8.143(5) \text{ \AA}$, $c = 2 \cdot d_{(002)} = 4.980(4) \text{ \AA}$.
2. Определена плотность образцов синтезированного кристалла – $\rho = 4,62 \text{ г/см}^3$ и толщина нарушенного в процессе полировки слоя - 4,31 нм.
3. Продемонстрировано, что основным ростовым дефектом в кристаллах КТГС являются полосы роста.
4. Показано, что изменение концентрации образующих кристалл элементов не превышает 0.5% вдоль оси роста.

Глава 3. Измерение независимых пьезоэлектрических констант кристалла КТГС

Глава 3 посвящена исследованию пьезоэлектрических свойств кристалла КТГС. В ней содержится описание метода расчета пьезомодулей кристаллов с симметрией 32 и приведены результаты измерения для кристалла КТГС.

В разделе 3.1 описан физический принцип методики измерения пьезомодулей с помощью рентгеновской дифрактометрии и приведены уравнения, которые лежат в основе расчета пьезоконстант кристалла.

В разделе 3.2 описывается схема эксперимента по измерению пьезомодулей и представлены полученные результаты.

3.1. Принцип измерения пьезоэлектрических модулей с использованием метода рентгеновской дифрактометрии

Устройства, преобразующие механическую энергию в электрическую и наоборот, действуют на основе прямого или обратного пьезоэлектрического эффекта. В них широко используются такие традиционные материалы, как кварц, ниобат и танталат лития, а так же другие материалы. Вместе с тем, даже для таких известных материалов измеренные значения пьезоэлектрических модулей существенно различаются, так как при расчете пьезоэлектрических коэффициентов по результатам измерений используются параметры (скорость распространения ультразвука, упругие константы [33, 53]), которые могут различаться от образца к образцу. Пьезоэлектрический эффект состоит в том, что приложенное к кристаллу электрическое поле вызывает его деформацию (обратный пьезоэффект). Высокая чувствительность рентгеновского излучения к искажениям кристаллической решетки позволяет использовать его для изучения данного явления.

Согласно определению диагональные компоненты тензора деформаций r_{ij} являются деформациями сжатия или растяжения вдоль осей координат. Недиagonальные компоненты данного тензора определяют сдвиговые

деформации. То есть значение данных компонент соответствует половине от изменения угла между двумя элементами, расположенными до деформации параллельно осям координат с соответствующими индексами. Важно отметить, что тензор деформации является симметричным тензором. Это означает, что при любых деформациях тела можно выбрать такую систему координат, в которой деформация тела может быть представлена только сжатиями и растяжениями по трем взаимно перпендикулярным направлениям без сдвигов.

В основе метода, планируемого для прямых измерений пьезоэлектрических модулей исследуемого монокристаллического материала лежит явление обратного пьезоэлектрического эффекта [54-56]. Данный эффект выражается в том, что при приложении внешнего электрического поля к пьезоэлектрическому кристаллу, он испытывает деформацию, описываемую следующим выражением:

$$r_{jk} = d_{ijk} E_i, \quad (20),$$

где d_{ijk} - компоненты тензора пьезомодулей, E_i - компоненты вектора напряженности электрического поля.

Для кристаллов группы лантан-галлиевого силиката (группа симметрии 32), тензор пьезомодулей может быть представлен в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (21)$$

и, значит, данный тензор имеет только две независимые компоненты: d_{11} и d_{14} .

Согласно данному выше определению обратного пьезоэлектрического эффекта, в определенных кристаллографических направлениях приложение внешнего электрического поля будет вызывать деформации сжатия или растяжения. Этим деформациям соответствуют изменения межплоскостных расстояний в кристалле, которое может быть измерено с использованием метода рентгеновской дифрактометрии по изменению положения максимума брэгговского пика. Выражение (22) связывает изменение углового положения максимума брэгговского пика с изменением межплоскостного расстояния:

$$\delta\Theta = -\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg}(\Theta), \quad (22)$$

где $\frac{\Delta d}{d}$ - изменение межплоскостного расстояния, Θ - угол Брэгга, $\delta\Theta$ - изменение углового положения брэгговского максимума.

Если к пластине X – среза (вырезанной перпендикулярно кристаллографической оси X) исследуемого кристалла приложить некоторое электрическое напряжение, то тензор деформации, согласно выражению (20), в исходной системе координат будет иметь следующий вид:

$$\begin{pmatrix} r_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -r_{11} & r_{23} \\ 0 & r_{23} & 0 \end{pmatrix}, \quad (23)$$

где $r_{11} = d_{11} \frac{V}{D}$, V – приложенное электрическое напряжение, D – толщина монокристаллической пластинки в направлении X ; $r_{23} = d_{14} \frac{V}{D}$.

Величина r_{11} соответствует изменению межплоскостного расстояния для атомных плоскостей, перпендикулярных оси X . В то же время для плоскостей, перпендикулярных оси Y будет наблюдаться такая же деформация, но с обратным знаком. Таким образом, на пластине X – среза можно проводить измерения в двух геометриях: на отражение (геометрия Брэгга, системы отражающих плоскостей типа (110)) и на прохождение (геометрия Лауэ, системы отражающих плоскостей типа (100)). В первом случае значение пьезоэлектрического модуля d_{11} будет определяться выражением:

$$d_{11} = -\frac{\partial\Theta \cdot D}{V \cdot \operatorname{tg}(\Theta)}, \quad (24)$$

во втором - точно таким же, но противоположным по знаку.

Измерение значения пьезоэлектрического модуля d_{14} основано на том, что можно найти такую систему координат, в которой деформации сжатия или растяжения будут выражаться через искомый пьезомодуль. В данном случае это можно сделать поворотом вокруг оси X на некоторый угол, но измерения

придется проводить в геометрии Лауэ. Угол поворота определяется кристаллической структурой исследуемого кристалла, а именно наличием соответствующих отражающих плоскостей. В результате поворота компонента тензора деформации r'_{22} в новой системе координат будет определяться следующим образом:

$$r'_{22} = d'_{12} \frac{V}{D}, \quad d'_{12} = C_{1i} C_{2j} C_{2k} d_{ijj}, \quad (25)$$

где C_{ij} – компоненты матрицы перехода из одной системы координат в другую. Компоненты данной матрицы соответствуют косинусам углов между осями старой и новой систем координат. В случае поворота вокруг оси X данная матрица имеет следующий вид:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(Y'Y) & \cos(Y'Z) \\ 0 & \cos(Z'Y) & \cos(Z'Z) \end{pmatrix}, \quad (26)$$

С учетом (21) и (26) выражение (25) будет иметь следующий вид:

$$d'_{12} = -\cos^2(Y'Y)d_{11} + 2\cos(Y'Y)\cos(Y'Z)d_{14}. \quad (27)$$

Используя ранее измеренное значение пьезоэлектрического модуля d_{11} , искомый пьезомодуль d_{14} может быть найден:

$$d_{14} = \frac{\cos^2(Y'Y)d_{11} - \frac{\partial \Theta \cdot D}{V \cdot \text{tg}(\Theta)}}{2\cos(Y'Y)\cos(Y'Z)}. \quad (28)$$

Используя найденные значения независимых пьезомодулей можно с использованием стандартных методов провести измерения упругих характеристик кристалла.

3.2. Измерение независимых пьезоэлектрических модулей кристалла КТГС

Определение независимых пьезоэлектрических модулей кристалла КТГС проводилось с использованием описанного выше подхода. Измерения проводились на пластинах X – среза кристалла КТГС с размерами 16x8x0,2 мм.

На обе стороны монокристаллической пластины была нанесена алюминиевая пленка толщиной 200 нм для обеспечения равномерного приложения электрического поля к исследуемому образцу. Крепление исследуемого кристалла осуществлялось при помощи пластичного диэлектрического материала к специальному держателю, обеспечивающему проведение исследований как в геометрии на отражение, так и в геометрии на просвет. Кроме того, конструкция держателя позволяла прикладывать к образцу высокое электрическое напряжение. Использование для крепления монокристаллической пластины пластичного диэлектрического материала обусловлено необходимостью обеспечить свободную деформацию кристалла под действием прикладываемого электрического поля.

Исследования проводились на источнике рентгеновского излучения с вращающимся золотым анодом Rigaku ROTAFLEX RU200. Излучение монохроматизировалось при помощи одиночного кристалла-монохроматора Si(111), перед которым располагалась щель шириной 200 мкм. Расстояние от точки излучения до входной щели составляло 1,4 м. Таким образом, на исследуемый образец падало рентгеновское излучение с энергией, соответствующей $L\alpha_1$ линии характеристического излучения золота ($E=9,713$ кэВ, $\lambda=1,2765$ А). Дифрагированное на исследуемом кристалле излучение регистрировалось сцинтилляционным детектором. Образец исследовался как в геометрии на отражение (по Брэггу), так и в геометрии на просвет (по Лауэ). Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 40.

В ходе эксперимента к исследуемому образцу прикладывалось электрическое поле в положительном и отрицательном направлениях. Для каждого из исследовавшихся отражений были получены кривые качания для трех значений прикладываемого напряжения: +1900 В, -1900 В и 0 В. По величине смещения углового положения брэговского максимума можно вычислить значение деформации кристаллической решетки.

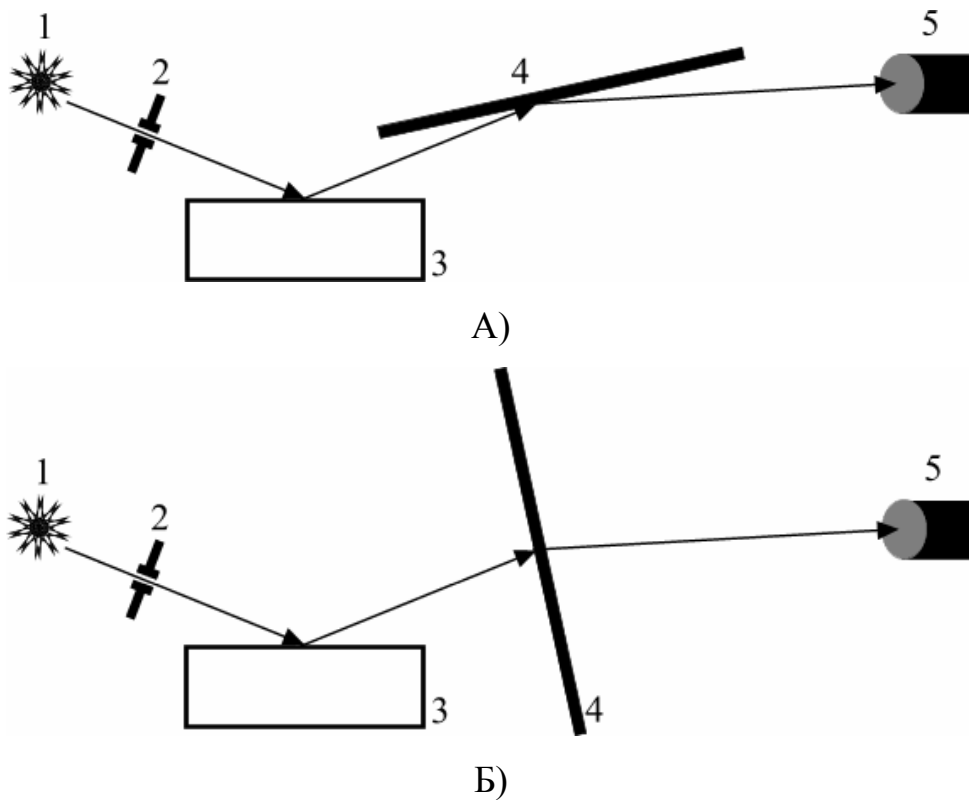


Рисунок 40 – Схемы измерения кривых качания: а) геометрия на отражение; б) геометрия на просвет. 1 – источник рентгеновского излучения, 2 – входная щель, 3 – кристалл-монокроматор, 4 – исследуемый кристалл, 5 – детектор

Наиболее простым для исследования является случай измерения деформаций сжатия или растяжения, которые происходят вдоль направления приложения электрического поля. К такому случаю относится измерение пьезомодуля d_{11} . Вместе с тем, в результате анализа вида тензора пьезомодулей для группы симметрии 32, к которой относится кристалл КТГС, можно сделать вывод, что при приложении электрического поля вдоль кристаллографической оси x_1 , искомый пьезомодуль возможно измерить и в случае, когда сжатие или растяжение происходит в направлении перпендикулярном направлению вектора напряженности электрического поля. Таким образом, для измерений можно использовать целый набор отражений, что позволяет повысить точность проводимых измерений. В таблице 10 представлены характеристики отражений, которые использовались для проведения измерений пьезомодуля d_{11} . Кроме того, в данной таблице представлены результаты измерения смещения углового

положения максимума пика брэгговского отражения при приложении электрического поля. В таблице представлен модуль данной величины.

Таблица 10 – Отражения, использовавшиеся для измерения пьезомодуля d_{11}

отражение	Геометрия	θ_B , град	$ \delta\theta_B $, угл. Сек
440	на отражение	39,018	6
600	на просвет	33,03	4,5
330	на отражение	28,169	4
500	на просвет	27,02	3,5
400	на просвет	21,3	3
220	на отражение	18,34	2,5
300	на просвет	15,82	2
200	на просвет	10,47	1,5

В действительности, значения смещения углового положения максимума пика брэгговского отражения при приложении электрического поля, представленные в таблице 10 различаются по знаку, в зависимости от геометрии измерения кривой качания кристалла. Это объясняется тем, что пьезомодули, отвечающие за деформацию в направлении вдоль вектора напряженности электрического поля и перпендикулярном ему имеют одинаковые абсолютные, но противоположные по знаку значения. На рисунке 41 представлены кривые качания для отражений (440) – геометрия на отражение (рисунок 24а) и (300) – геометрия на просвет (рисунок 24б). При приложении электрического поля одного знака максимумы кривых качания для отражения на просвет и на отражение сдвигаются в различные стороны. Вместе с тем, полуширины и интенсивность дифрагированного излучения в пике кривых качания не изменяются. Это говорит о том, что исследуемый образец не испытывает

изгибных деформаций, которые могли бы появиться вследствие жесткого крепежа.

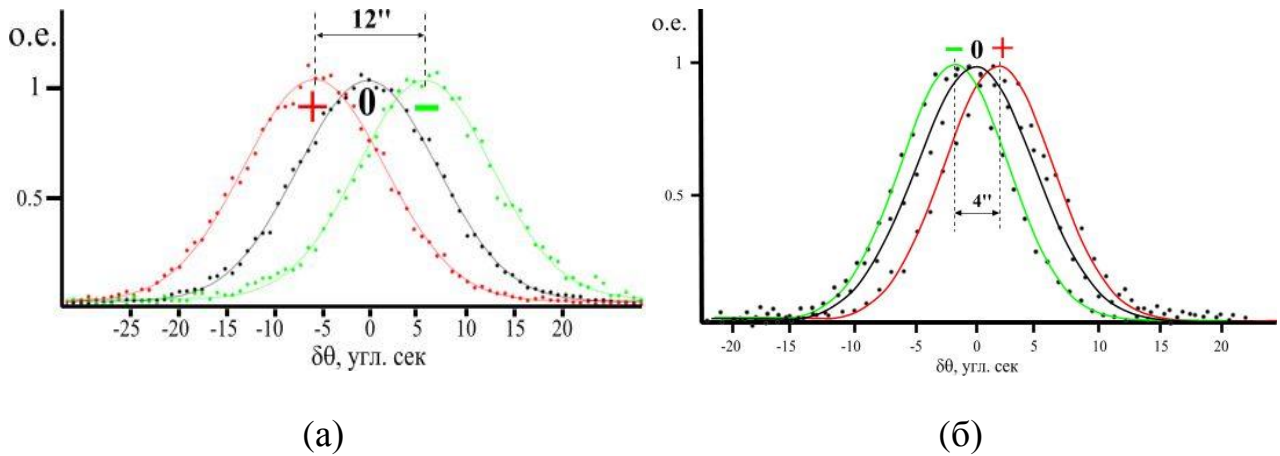


Рисунок 41 – Кривые качания при приложении к образцу внешнего электрического поля: «+» +1900 В, «-» -1900 В, «0» 0 В: а) отражение (440); б) отражение (300)

Зависимость смещения углового положения максимума отражения кривой качания описывается следующим выражением:

$$\delta\theta = -d_{11} \cdot V/D \cdot \text{tg}(\theta_B), \quad (29)$$

где V – напряжение, приложенное к образцу; D – толщина образца. Зависимость величины отклонения $\delta\theta$ от угла Брэгга является линейной, причем проходящей через точку начала координат. Таким образом, для вычисления пьезомодуля d_{11} можно построить экспериментальную зависимость $\delta\theta$ от $\text{tg}(\theta_B)$. Данная зависимость представлена на рисунке 42. Затем с помощью метода наименьших квадратов найти соответствующий коэффициент пропорциональности, после чего с учетом известных величин электрического напряжения и толщины образца вычислить искомый пьезомодуль d_{11} .

В результате расчетов было найдено, что коэффициент пропорциональности составил величину равную $3,524 \cdot 10^{-5}$. Отклонение χ^2 составило $2,66 \cdot 10^{-13}$. Относительная погрешность измерения толщины образца составила 1,5%. Точность установки высокого напряжения, прикладывавшегося к исследуемому

кристаллу, была в пределах 0,1%. Таким образом, набор данных, полученных в ходе исследования, позволяет вычислить пьезомодуль d_{11} с погрешностью $\sim 3\%$.

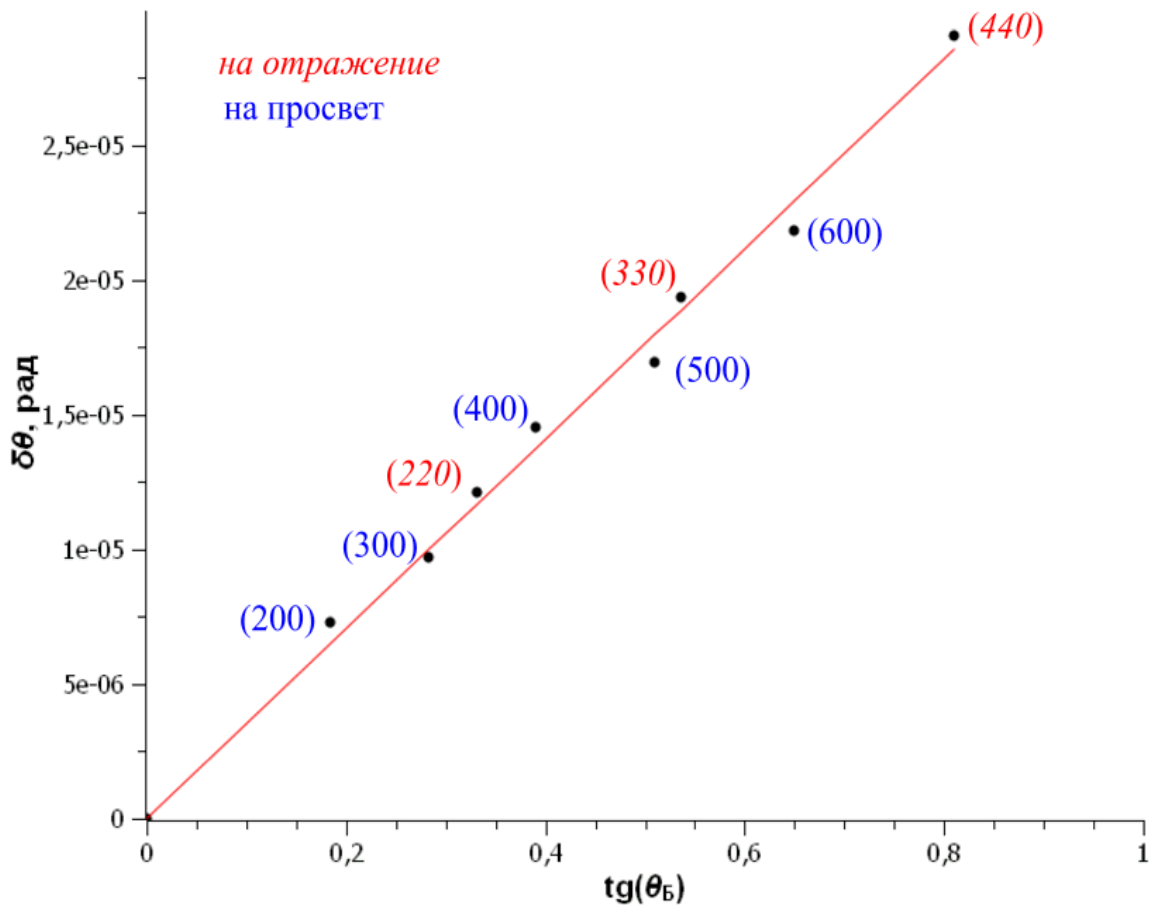


Рисунок 42 – Экспериментальная зависимость величины смещения максимума кривой качания под воздействием внешнего электрического поля от угла дифракции

Согласно выражению (29) абсолютное значение пьезомодуля d_{11} составило:

$$|d_{11}| = (3,71 \pm 0,11) \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н.}$$

Знак пьезоэлектрического модуля зависит от выбора системы координат. Определение расположения кристаллографической системы координат относительно лабораторной проводилось при измерении пьезоэлектрического модуля d_{14} .

Измерение пьезомодуля d_{14} основано на том, что можно найти такую ориентацию монокристалла, при которой вклад в деформацию сжатия или растяжения будет зависеть от величины искомого пьезомодуля.

При повороте кристалла вокруг оси X компонента тензора пьезоэлектрических модулей, отвечающая за деформацию сжатия или растяжения вдоль оси Y, изменяется следующим образом:

$$d'_{12} = -\cos^2(\alpha) \cdot d_{11} + \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) \cdot d_{14}, \quad (30)$$

где d'_{12} – значение пьезомодуля в новой системе координат; α – угол поворота вокруг оси X. В результате анализа выражения (30) можно сделать вывод о том, что при повороте кристаллической пластинки на один и тот же угол, но в различных направлениях, значение пьезомодуля d'_{12} будет различаться, что объясняется свойствами тригонометрических функций, входящих в выражение (30): функция косинус является четной, а синус – нечетной. Различие при повороте в противоположные стороны будет равно:

$$d'_{12(+)} - d'_{12(-)} = 2\sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) \cdot d_{14}. \quad (31)$$

Таким образом, для проведения измерений пьезоэлектрического модуля d_{14} без использования результатов измерения значения пьезомодуля d_{11} необходимо найти соответствующие отражения. В случае кристалла КТГС можно повернуть кристаллическую пластину X-среза вокруг оси X на $35,16^\circ$. Таким образом, в отражающее положение будет выведена плоскость типа (201). Для данной плоскости угол Брэгга при энергии падающего излучения $E=9,713$ кэВ составляет $12,84^\circ$. При этом исследования необходимо проводить в геометрии Лауэ.

В результате проведенных исследований было измерено смещение угловых положений максимумов кривых качания при приложении электрического поля противоположного знака. Результаты представлены в таблице 11.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что поворот на 180° образца, находящегося под действием электрического поля одной полярности, приводит к смещению углового положения максимума кривой качания в противоположные стороны. На основании этих данных можно определить знак пьезоэлектрического модуля d_{11} в лабораторной системе координат:

$$d_{11} = -3,71 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н.}$$

Расчет величины пьезоэлектрического модуля d_{14} с использованием выражений (27) и (31) приводит к следующему значению:

$$d_{14} = 24,3 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н.}$$

Таблица 11 – Результаты измерения кривых качания при повороте образца

Приложенное напряжение	Смещение углового положения максимума кривой качания при повороте образца на $-35,16^\circ$	Смещение углового положения максимума кривой качания при повороте образца на $+35,16^\circ$
-1900 В	- 6 угл.сек	+ 4угл.сек
0	0	0
+1900 В	+ 6 угл.сек	- 4 угл.сек

В ходе исследований было обнаружено, что более точное определение пьезомодулей возможно при измерении изменения межплоскостного расстояния при помощи трехкристальной рентгеновской дифрактометрии. Данная схема позволяет точнее измерить угол дифракции рентгеновского излучения, так как угол поворота кристалла зависит от таких факторов, как угол среза монокристаллической пластины, точность установки нулевого углового положения монокристалла, наличие дополнительных изгибных деформаций. В то же время, при фиксированной длине волны угол дифракции зависит только от межплоскостного расстояния, и таким образом точно определяется из углового положения детектора. Кроме того, в случае определения угла Брэгга при помощи сканирования детектором можно отказаться от жесткого крепления исследуемого монокристалла, что позволяет избежать дополнительных деформаций. Измерения проводились на 4-х круглом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 DISCOVER, работающем в режиме трехкристального дифрактометра. В качестве кристалла-анализатора использовался монокристалл Ge (220). Для измерения были использованы пластины X – среза монокристалла КТГС, аналогичные использовавшимся с помощью подхода, описанного выше в пункте 3.1. Значения

прикладывавшегося к монокристаллической пластине высокого электрического напряжения были равны -1800 В , 0 В , $+1800\text{ В}$.

Измерения пьезомодуля d_{11} проводились в геометрии по Брэггу. Образец устанавливался в отражающее положение, после чего находилось угловое положение анализатора, соответствующее максимальной интенсивности.

В результате измерений были получены карты распределения дифрагированной интенсивности в координатах 2Θ - Θ . Пример карт, снятых в геометрии по Брэггу (отражение (440)) в условиях приложения высокого напряжения различной полярности представлен на рисунке 43.

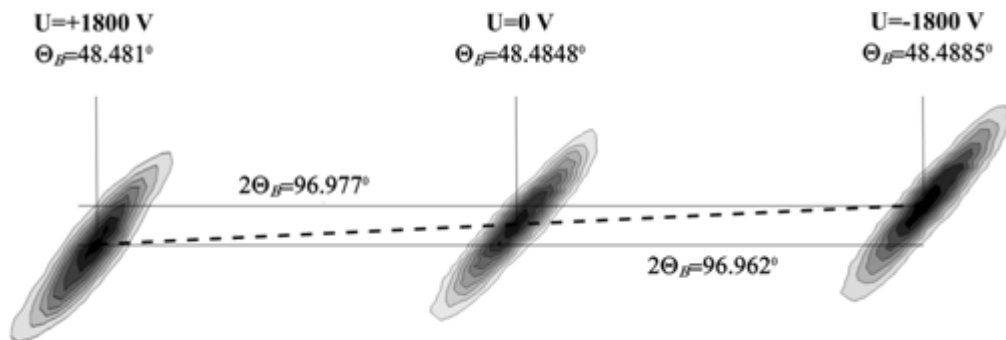


Рисунок 43 – Экспериментальные карты распределения дифрагированной интенсивности для отражения (440) кристалла КТГС, полученные при различных напряжениях, прикладывавшихся к исследуемому образцу

Используя результаты измерений, полученных данным способом, были определены значения пьезомодулей d_{11} и d_{14} :

$$d_{11} = -(3,33 \pm 0,11) \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н.}$$

$$d_{14} = 15,84 \pm 0,13 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н.}$$

Измеренные при использовании различных брэгговских отражений значения пьезомодуля d_{11} отличаются от среднего значения в пределах 3,5%.

Таким образом, в данном разделе представлены результаты измерения независимых пьезоэлектрических модулей кристалла КТГС. Для проведения измерений впервые был использован метод высокоразрешающей рентгеновской

дифрактометрии в трехкристальной схеме, который позволил провести прямые исследования с высокой точностью.

Выводы к главе 3

В данной главе приведены результаты измерения независимых пьезоэлектрических модулей кристалла КТГС. Для проведения измерений был использован метод высокоразрешающей дифрактометрии. Также впервые для измерения пьезомодулей была использована трехкристальная схема дифрактометрических измерений. Данная схема позволяет избежать смещения кривой качания, вызванного релаксацией кристалла под действием упругих напряжений. Это позволило провести прямые измерения пьезомодулей с высокой точностью.

В результате проведенных исследований были определены знак и величина пьезоэлектрических модулей $d_{11} = -3.71 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н и $d_{14} = 24.3 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н (в двухкристальной схеме), $d_{11} = -3.33(11) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н и $d_{14} = 15.84(13) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н (в трехкристальной схеме).

Глава 4. Исследование акустических свойств методами рентгеновской дифрактометрии и топографии

Данная глава посвящена экспериментальному изучению акустических свойств кристалла КТГС с помощью рентгеновской дифрактометрии и топографии.

В разделе 4.1 приводится описание методики получения ВШП для возбуждения ПАВ на поверхности монокристаллических образцов КТГС.

Раздел 4.2 посвящен исследованию дифракции рентгеновского излучения на кристаллах КТГС, промодулированных ПАВ. Определены основные акустические параметры X- и Y- среза кристалла КТГС.

4.1. Формирование ВШП на поверхности монокристаллических образцов кристалла КТГС для исследования акустических свойств

Для возбуждения ПАВ на поверхности Y- и X- срезов кристалла КТГС методом фотолитографии были сформированы встречно-штыревые преобразователи (ВШП). Для изготовления ВШП была использована комбинация технологий с использованием фотолитографии и электронно-лучевой литографии [57]. Технологический процесс изготовления ВШП был разделен на два этапа: 1-ый технологический этап – изготовление контактных площадок ВШП, 2-ой технологический этап – изготовление 50 пар электродов.

На 1-ом технологическом этапе (рисунок 44) на поверхности кристалла КТГС были изготовлены контактные площадки ВШП (рисунок 45). Для этого вначале на поверхности кристалла КТГС в фоторезисте AZ1350 методом фотолитографии были сформированы окна контактных площадок ВШП в соответствии с рисунком 45. Далее методом магнетронного напыления на поверхность кристалла КТГС с рисунком контактных площадок в фоторезисте была нанесена пленка Al толщиной 100 нм (толщина резиста AZ1350 превышает 200 нм). После проведения операции “lift-off” (взрывная литография, связанная с растворением в диметилформамиде остатков фоторезиста с удалением

расположенной на резисте пленки Al) на поверхности кристалла КТГС были сформированы контактные площадки ВШП.

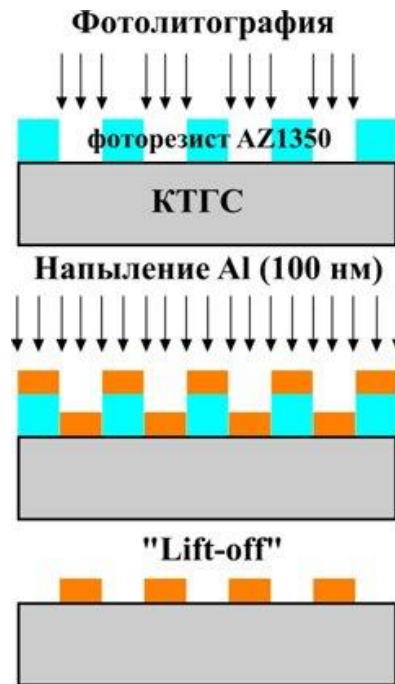


Рисунок 44 – Технологическая цепочка изготовления контактных площадок ВШП на поверхности монокристалла КТГС

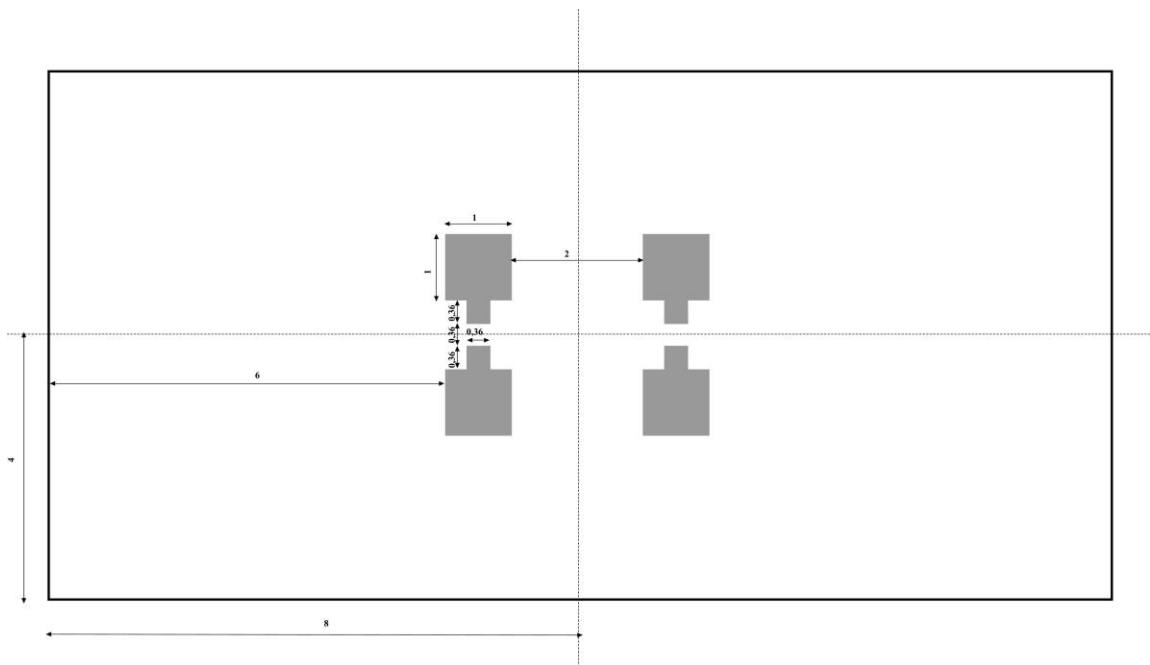


Рисунок 45 – Схема фотошаблона для изготовления контактных площадок ВШП

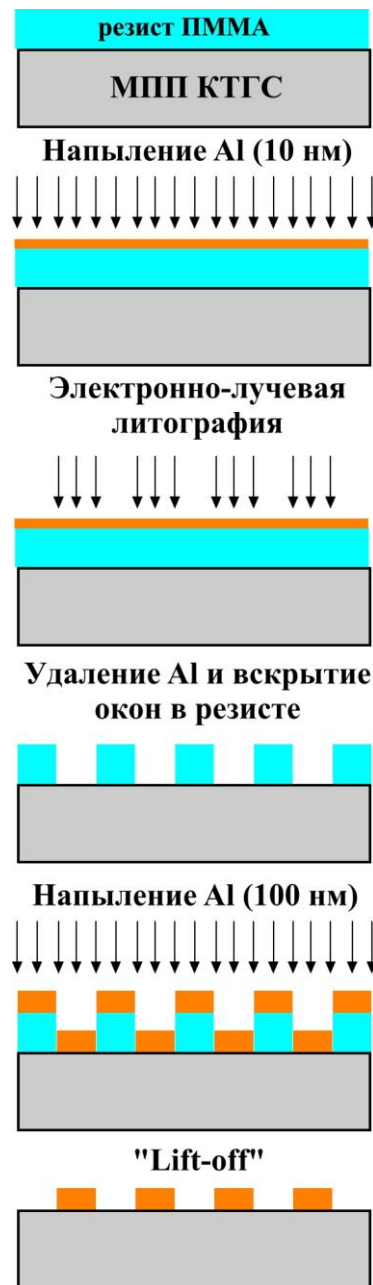


Рисунок 46 – Технологическая цепочка изготовления электродов ВШП на поверхности образцов кристалла КТГС

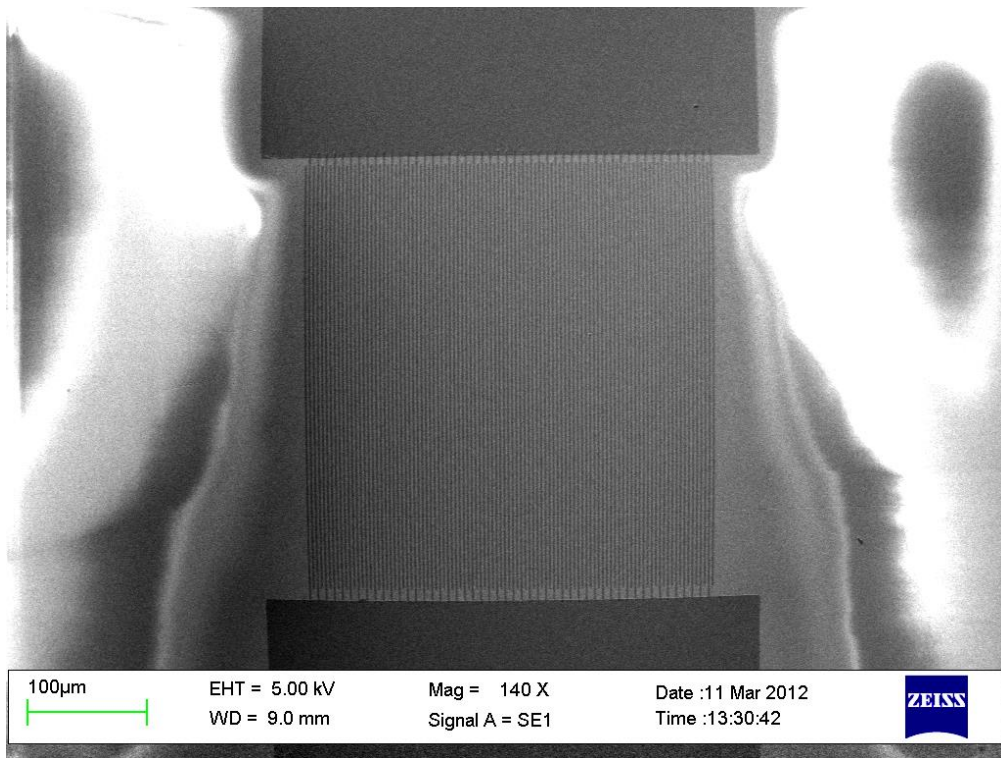
На 2-ом технологическом этапе на поверхности кристалла КТГС с использованием процесса электронно-лучевой литографии между контактными площадками структуры ВШП было врисовано 50 пар штырей ВШП. Для формирования штырей была использована технологическая цепочка, представленная на рисунке 46. Вначале на поверхность образца методом центрифугирования был нанесен слой электронно чувствительного позитивного резиста полиметилметакрилата (ПММА) толщиной 200 нм. Процесс электронно-

лучевой литографии приводит к формированию в диэлектрической подложке отрицательного заряда, который оказывает негативное влияние на первичный электронный пучок и приводит к рассеянию электронов в подложке [58]. Поэтому на подложку со слоем ПММА была напылена тонкая пленка Al толщиной 10 нм, которая приводит к формированию эквипотенциальной поверхности и стоку отрицательного заряда с поверхности подложки.

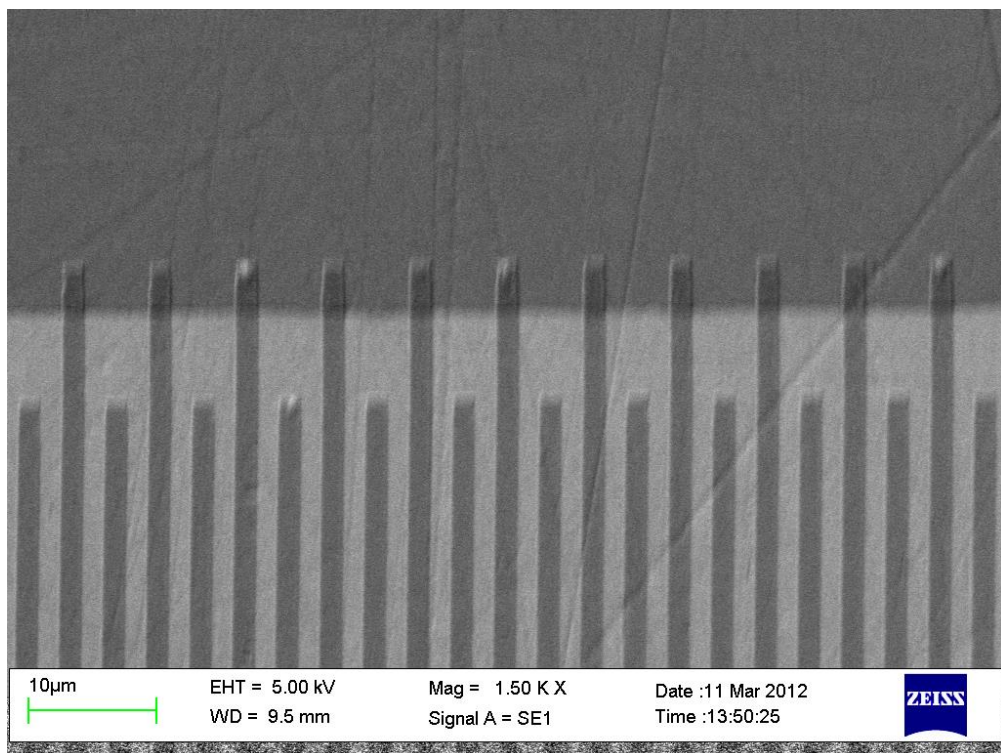
Затем в процессе электронно-лучевой литографии между контактными площадками ВШП были врисованы 50 пар электродов. Процесс электронно-лучевой литографии был выполнен на установке ZEISS EVO-50 (рисунок 47). Затем с поверхности резиста ПММА была удалена тонкая пленка Al толщиной 10 нм. После удаления пленки Al был осуществлен процесс проявления резиста, что привело к вскрытию рисунка электродов. Затем методом магнетронного напыления на поверхность кристалла КТГС закрытого маской резиста ПММА была напылена пленка Al толщиной 100 нм. После проведения операции “lift-off” на поверхности кристалла КТГС в структуре ВШП сформированы структуры штырей.



Рисунок 47 – Растровый электронный микроскоп (РЭМ) ZEISS EVO-50



(a)



(б)

Рисунок 48 – ВШП с длиной волны $\lambda = 6$ мкм, сформированный на монокристаллических пластинах КТГС: (а) общий вид ВШП, (б) изображение контактной площадки и структуры штырей

Таким образом, с помощью двух данных технологических этапов на поверхности образцов X - и Y - среза кристалла КТГС были сформированы структуры ВШП. На рисунке 48 представлены РЭМ микрофотографии сформированного на поверхности кристалла КТГС встречноштыревого преобразователя с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм. На рисунке 48(а) представлен общий вид ВШП, состоящих из двух контактных площадок и 50 пар штырей. На рисунке 48(б) приведено изображение стыковки контактной площадки и штырей. На фотографии хорошо видно, что процесс формирования целостной структуры ВШП осуществлялся путем совмещения технологических операций с использованием процессов фотолитографии и электроннолучевой литографии. Темный контраст на фотографиях соответствует Al. Из рисунка 48 хорошо видно, что коэффициент металлизации ВШП составляет 50%. Это является принципиальным для оптимизации преобразования высокочастотного синусоидального сигнала, подаваемого на ВШП, в акустические колебания кристаллической решетки.

4.2.1. Исследование дифракции рентгеновского излучения на кристалле КТГС, промодулированном ПАВ

Кристалл КТГС имеет две независимые пьезоэлектрические константы d_{11} и d_{14} и, соответственно, основными акустическими срезами являются X – и Y – срезы. Для исследования акустических свойств кристаллов КТГС использовался метод трехкристальной рентгеновской дифрактометрии [59-64]. В настоящей работе исследование было выполнено на лабораторном источнике рентгеновского излучения с вращающимся медным анодом (Bruker D8 Discover, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Распространение поверхностных акустических волн в кристалле приводит к синусоидальной модуляции кристаллической решетки. Это приводит к появлению набора отражающих псевдоплоскостей, для которых выполняется точное условие Брэгга [65]. Интенсивность и угловое положение дифракционных сателлитов определяются амплитудой и длиной волны ПАВ соответственно. Также следует отметить, что дифракционные пики

появляются только в условиях резонансного возбуждения, которое определяется длиной волны, скоростью распространения и резонансной частотой возбуждения ПАВ. Угловая отстройка $\delta\Theta_m$ от угла Брэгга, соответствующая положению m -того дифракционного сателлита определяется как

$$\delta\Theta = m\lambda/2\Lambda \sin \Theta_B = md/\Lambda \quad (32)$$

где d - межплоскостное расстояние, Λ - длина волны ПАВ.

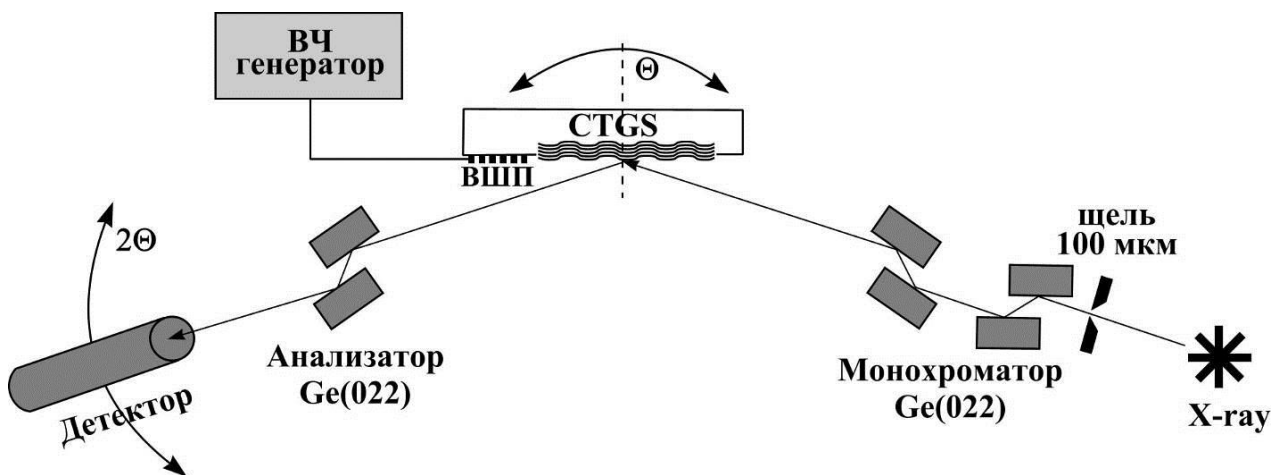
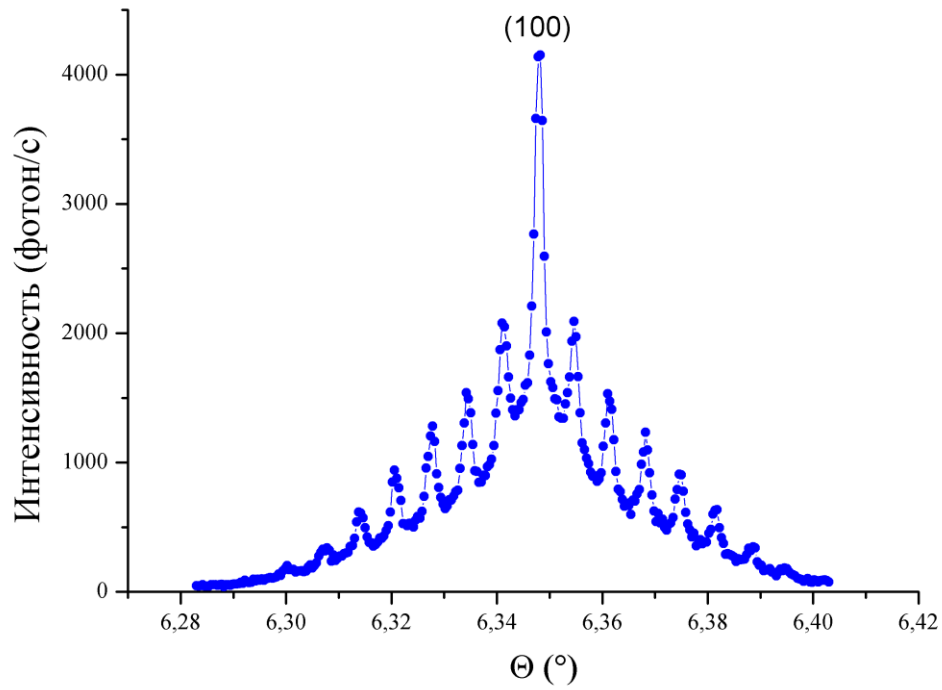
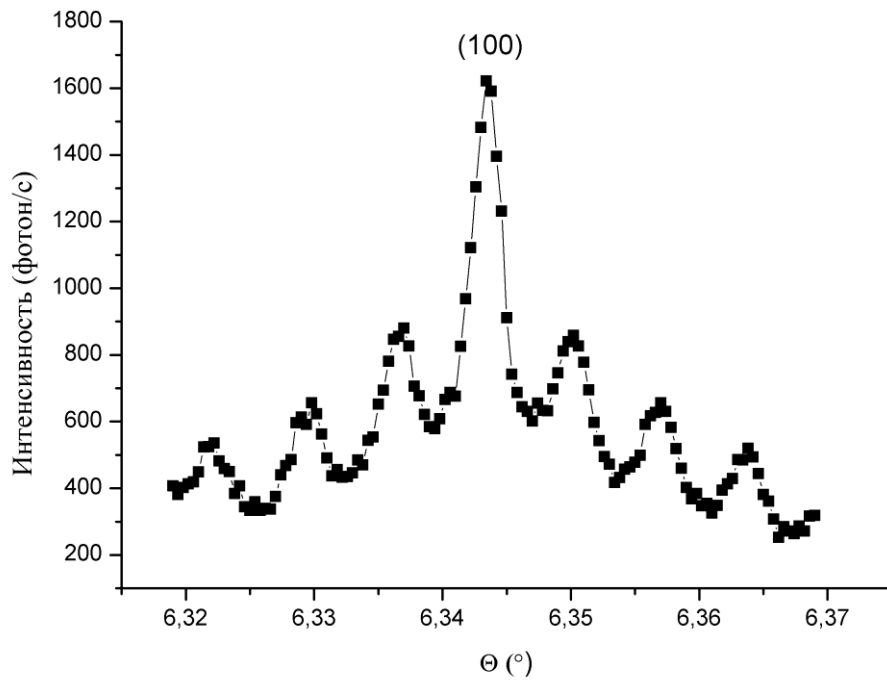


Рисунок 49 – Схема трехкристального рентгеновского дифрактометра для изучения процесса дифракции рентгеновского излучения на монокристаллах КТГС, промодулированных ПАВ

На рисунке 49 представлена экспериментальная схема трехкристального рентгеновского дифрактометра для исследования процесса дифракции рентгеновского излучения на кристалле КТГС, промодулированном ПАВ. Для монохроматизации рентгеновского излучения были использованы два монохроматора Ge(220) с двукратным отражением в схеме дю Монда-Харта-Бартельса. После монохроматизации рентгеновское излучение под углом Брэгга падает на исследуемый кристалл КТГС, промодулированный ПАВ. Дифрагированное рентгеновское излучение падает на кристалл-анализатор Ge(220) с двукратным отражением и затем регистрируется сцинтилляционным детектором. Для возбуждения ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм на поверхности Y- и X- срезов кристалла КТГС методом фотолитографии были сформированы



(a)



(б)

Рисунок 50 – Кривые качания Y – среза кристалла КТГС, промодулированного ПАВ: (а) $U = 10$ В, (б) $U = 15$ В. Отражение (100), $\lambda = 1,54$ Å, $\Lambda = 6$ мкм, $f_0 = 462$ МГц

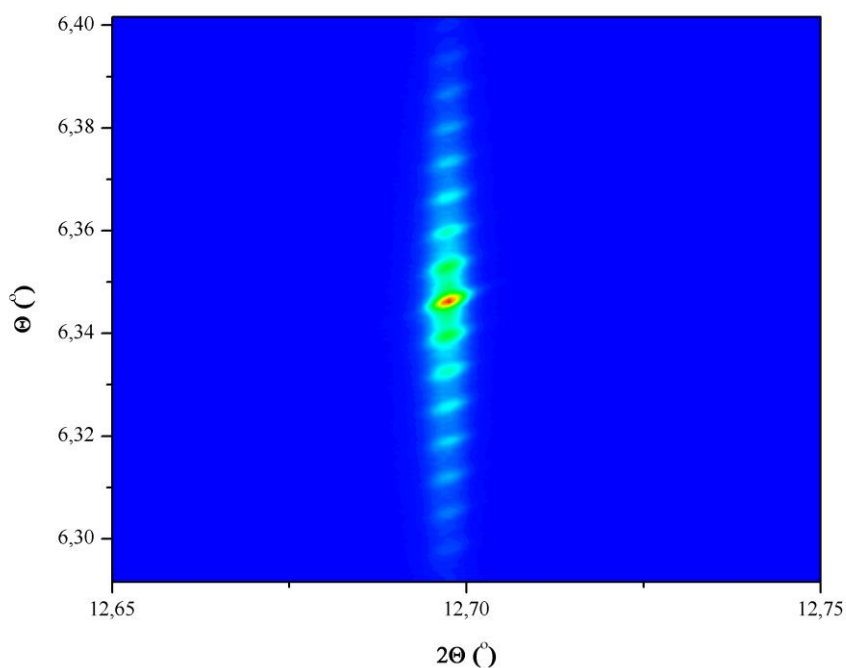
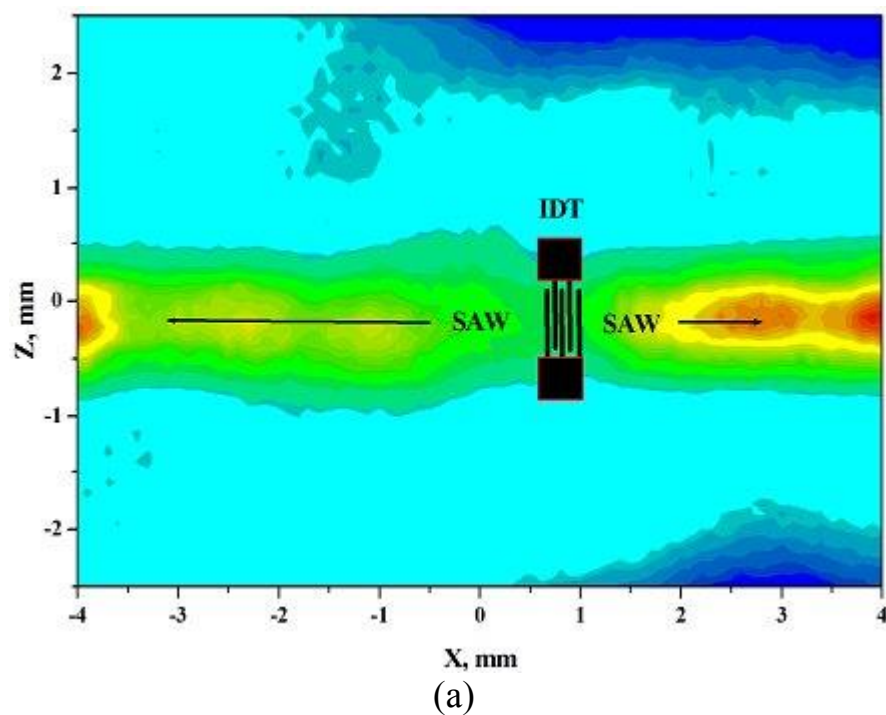


Рисунок 51 – Карты распределения рентгеновской интенсивности, дифрагированной на Y – срезе кристалла КТГС, промодулированном ПАВ: (а) карта распределения по поверхности кристалла, (б) двумерная карта распределения дифрагированной интенсивности. Отражение (100), $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $\Lambda = 6 \text{ мкм}$, $f_0 = 462 \text{ МГц}$

встречноштыревые преобразователи (ВШП). На рисунке 50 представлены кривые качания Y -среза кристалла КТГС, полученные для отражения (100) при амплитуде входного ВЧ сигнала на ВШП $U = 10$ и $U = 15$ В. Анализ дифракционных спектров на основе определения частоты возбуждения ПАВ, при которой на кривой качания появляются дифракционные сателлиты, позволил однозначно определить резонансную частоту для ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм, которая составила $f_0 = 462$ МГц. Определив частоту возбуждения ПАВ мы однозначно определяем скорость её распространения в Y -срезе кристалла КТГС $V = f_0 \cdot \Lambda = 2772(4)$ м/с. Угловая расходимость между дифракционными сателлитами на кривой качания составляет $\Delta\Theta = 0.005^\circ$, что соответствует расчетному значению, полученному из выражения (32). На рисунке 50 видно, что с увеличением амплитуды входного высокочастотного сигнала U на ВШП увеличивается количество наблюдаемых дифракционных сателлитов на кривой качания. На графиках можно наблюдать интенсивный нулевой брэгговский пик, вокруг которого расположены дифракционные сателлиты. В отличие от кристаллов лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) и лангатата ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) в кристалле КТГС не удается добиться полного погасания дифракционных сателлитов, что связано с тем, что глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл превышает глубину проникновения ПАВ [64, 65]. Это объясняется тем, что в данном случае рентгеновское излучение дифрагирует как на акустически промодулированном приповерхностном слое кристалла, так и не на промодулированной области в глубине кристалла.

На рисунке 51(а) представлена карта распределения по поверхности кристалла рентгеновской интенсивности, дифрагированной в $m = 2$ дифракционный сателлит (соответствующий второму пику справа от центрального на рисунке 50(б)) при амплитуде входного ВЧ сигнала на ВШП $U = 15$ В. Максимальная дифрагированная рентгеновская интенсивность соответствует распространению акустического волнового поля в Y -срезе кристалла КТГС вдоль оси X . Из рисунка хорошо видно, что отсутствует дифракционная расходимость акустической волны, а угол сноса потока акустической энергии

составляет $PFA = 0^\circ$. Аналогичные рентгеновские дифракционные исследования были выполнены и для X – среза кристалла КТГС, в котором скорость распространения ПАВ составила $V = 280(4)$ м/с.

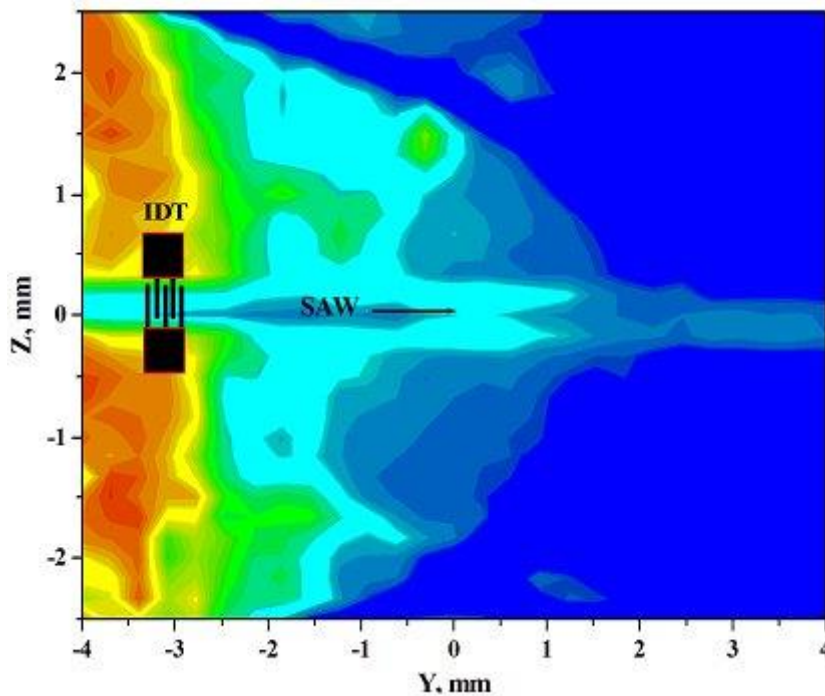
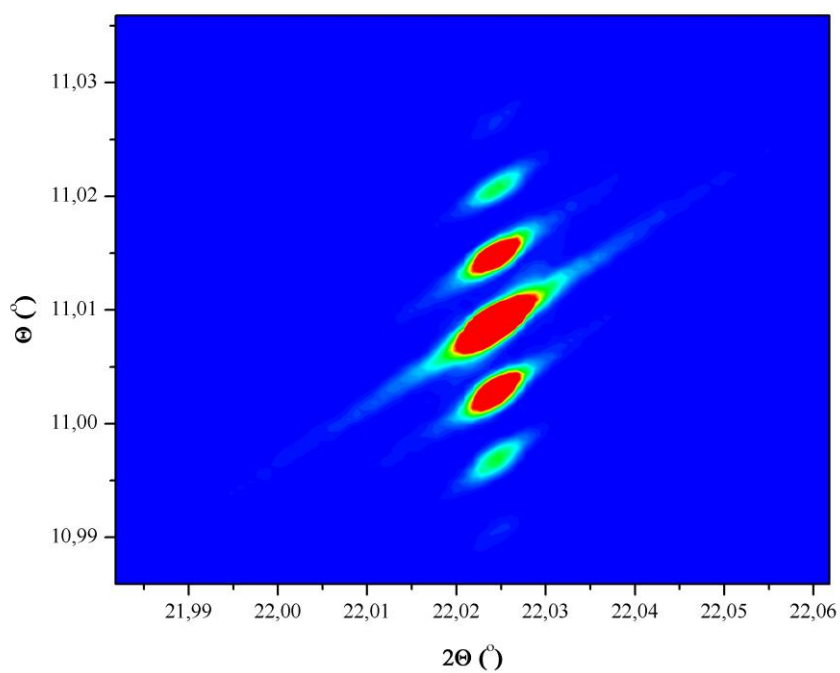


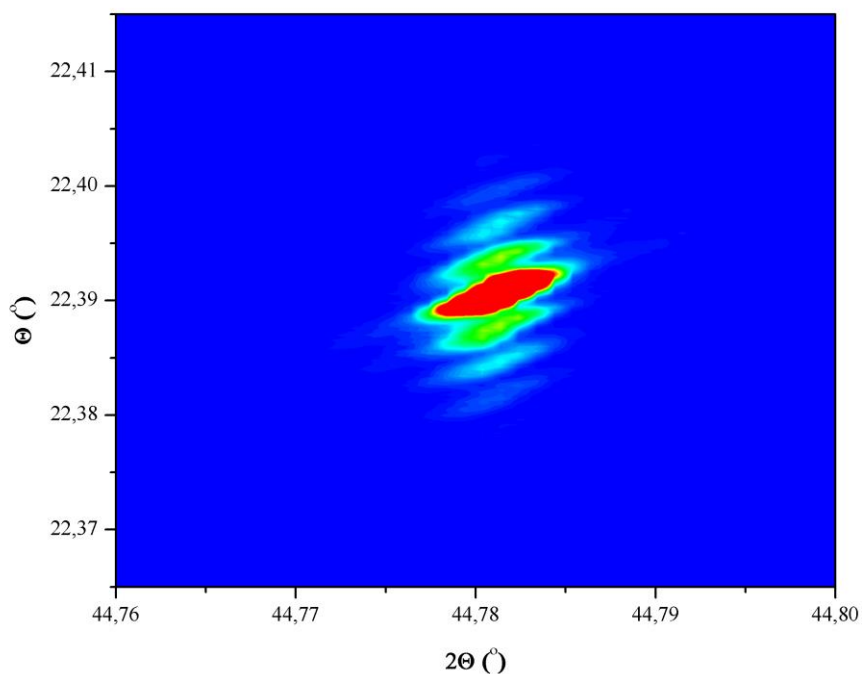
Рисунок 52 – Двумерная карта распределения дифрагированной интенсивности рентгеновского излучения по поверхности X – среза кристалла КТГС. Отражение (110), $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $\Lambda = 6 \text{ мкм}$, $f_0 = 466,7 \text{ МГц}$, $U = 20 \text{ В}$.

На рисунке 52 представлена карта дифрагированной интенсивности рентгеновского излучения по поверхности X – среза кристалла КТГС, промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6 \text{ мкм}$ при амплитуде входного сигнала на ВШП $U = 20 \text{ В}$ и резонансной частоте возбуждения ПАВ $f_0 = 466,7 \text{ МГц}$. Карта дифрагированного рентгеновского излучения (рис. 52) построена для брэгговского пика. Возбуждение ПАВ приводит к уменьшению интенсивности брэгговского пика.

В отличие от кристаллов лангасита и лангатата в X – срезе кристалла КТГС не наблюдается снос потока акустической энергии, что делает данный материал привлекательным для акустоэлектроники, так как существенно упрощается технологический процесс изготовления структур ВШП (отсутствует



(a)



(б)

Рисунок 53 – Карты распределения рентгеновской интенсивности, дифрагированной на X – срезе кристалла КТГС, промодулированном ПАВ: (а) отражение (110), (б) отражение (220). $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $\Lambda = 4 \text{ мкм}$, $f_0 = 700,2 \text{ МГц}$

необходимость учета сноса потока акустической энергии). Также карта распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности свидетельствует о высоком совершенстве кристаллической структуры, так как по поверхности кристалла наблюдаются только небольшие изменения дифрагированной рентгеновской интенсивности.

Рентгеновские дифракционные исследования X – среза также были выполнены с использованием ПАВ с $\Lambda = 4$ мкм. На рисунке 53(а,б) представлены карты распределения рентгеновской интенсивности X – среза кристалла КТГС, промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda = 4$ мкм при амплитуде входного сигнала на ВШП $U = 20$ В и резонансной частоте возбуждения ПАВ $f_0 = 700,2$ МГц. Карты дифрагированного рентгеновского излучения построены для отражений (110) и (220) соответственно. Возбуждение ПАВ приводит к уменьшению интенсивности брэгговского пика.

4.2.2. Исследование дифракции рентгеновского излучения на кристалле КТГС, промодулированных ПАВ, на источнике синхротронного излучения

Исследования акустических свойств кристалла КТГС параллельно были выполнены на источнике синхротронного излучения BESSY II на оптической станции КМС2 в схеме двухкристального рентгеновского дифрактометра, схематично представленного на рисунке 54.

Рентгеновское излучение монохроматизировалось с помощью двойного Si(111) кристалла-монокроматора, на котором рентгеновское излучение дифрагирует в вертикальной плоскости. После монокроматора рентгеновское излучение под углом Брэгга падает на исследуемый кристалл КТГС и дифрагирует на кристаллической решетке, промодулированной поверхностной акустической волной. Дифрагированное рентгеновское излучение регистрировалось с помощью стандартного сцинтилляционного NaI детектора. Для коллимации рентгеновского излучения были использованы входные щели с размером 100 мкм. Исследование процесса дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированном кристалле КТГС было выполнено при

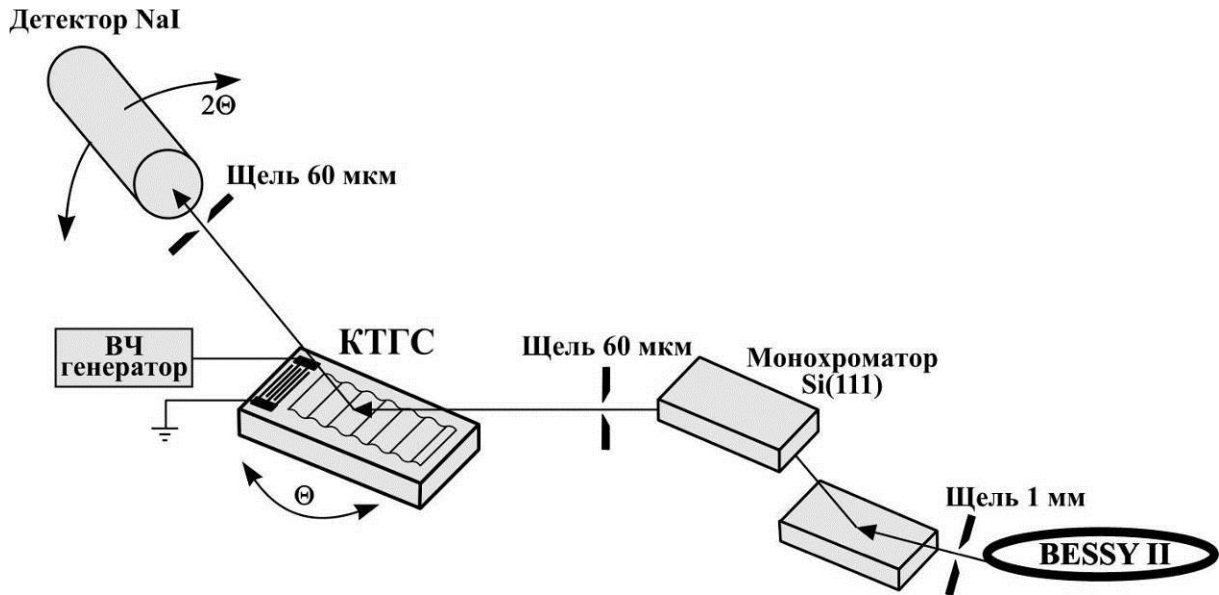


Рисунок 54 – Схема двухкристального рентгеновского дифрактометра для исследования акустических свойств кристалла КТГС на источнике синхротронного излучения BESSY II

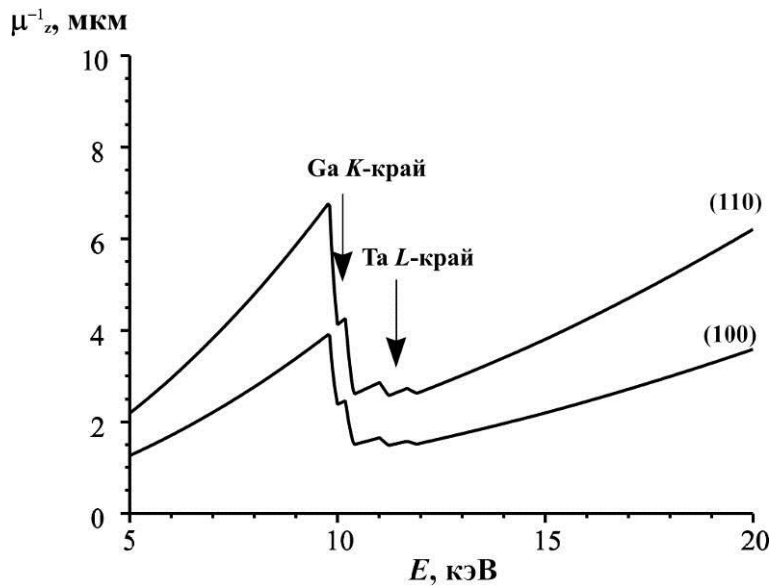


Рисунок 55 – Зависимость глубины проникновения рентгеновского излучения в кристалл КТГС от энергии рентгеновского излучения для отражений (100) и (110)

энергии рентгеновского излучения $E = 11$ кэВ ($\lambda = 1,127$ Å) вблизи K -края поглощения Ga. На рисунке 55 представлены зависимости глубины проникновения рентгеновского излучения в кристалл КТГС в виде функции энергии используемого рентгеновского излучения. При энергии $E = 11$ кэВ

глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл минимальна и составляет $\sim 2-3$ мкм. При данной энергии рентгеновское излучение в основном дифрагирует в приповерхностной области кристалла, равномерно промодулированной ПАВ.

В ходе проведения дифракционных экспериментов на источнике синхротронного излучения были исследованы монокристаллы КТГС: Y -срез (отражающие плоскости (100) параллельны поверхности кристалла), X -срез (отражающие плоскости (110) параллельны поверхности кристалла).

Для возбуждения ПАВ на поверхности кристаллов были использованы образцы со встречноштыревыми преобразователями для длины волны $\Lambda = 4$ мкм. На рисунках 56 и 57 представлены результаты дифракционных исследований Y -среза кристалла КТГС. Резонансная частота возбуждения ПАВ составила $f_0 = 693$ МГц, что позволило определить скорость распространения ПАВ в Y -срезе как $V = f \cdot \Lambda = 2772$ м/с. На рисунке 56 представлена кривая качания Y -среза кристалла КТГС, полученная при амплитуде входного сигнала на ВШП $U = 15$ В. Угловая расходимость между дифракционными сателлитами составляет $\delta\Theta = 0.005^\circ$, что хорошо соответствует значению, определяемому из выражения (32). На рисунке 57 представлены зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП U . Как видно из рисунка 57 интенсивность $m = 0$ порядка дифракции с ростом амплитуды входного сигнала на ВШП (рост амплитуды ПАВ) уменьшается, достигает минимума и начинает возрастать, проходить максимум и начинает уменьшаться, то есть изменяется по осциллирующему закону. Другие дифракционные сателлиты появляются на кривой качания при определенных амплитудах ПАВ и их поведение также носит осциллирующий характер: с ростом амплитуды ПАВ интенсивность дифракционных сателлитов быстро достигает максимума и начинает спадать по осциллирующему закону. В нашем случае дифракция является динамической, не наблюдается полное погасание дифракционных сателлитов, рентгеновское излучение дифрагирует не только на акустически промодулированной приповерхностной области кристалла, но также и не модулированной

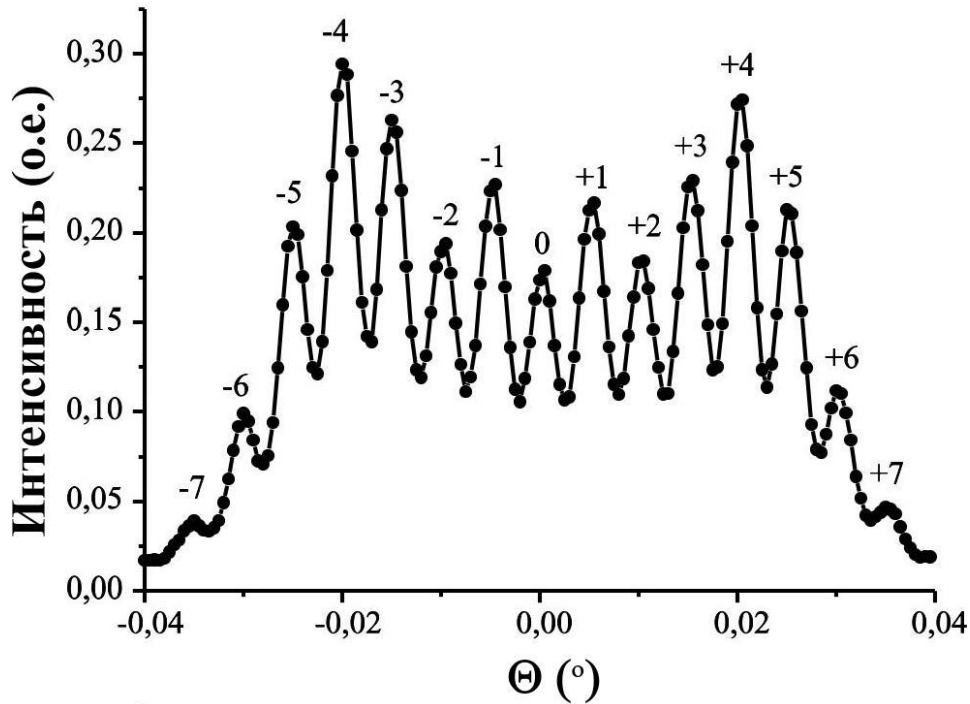


Рисунок 56 – Кривая качания Y – среза кристалла КТГС, промодулированного ПАВ. Отражение (100), $\Theta_B = 5,045^\circ$, $\Lambda = 4$ мкм, $f_0 = 693$ МГц, $U = 15$ В, $V = 2772$ м/с

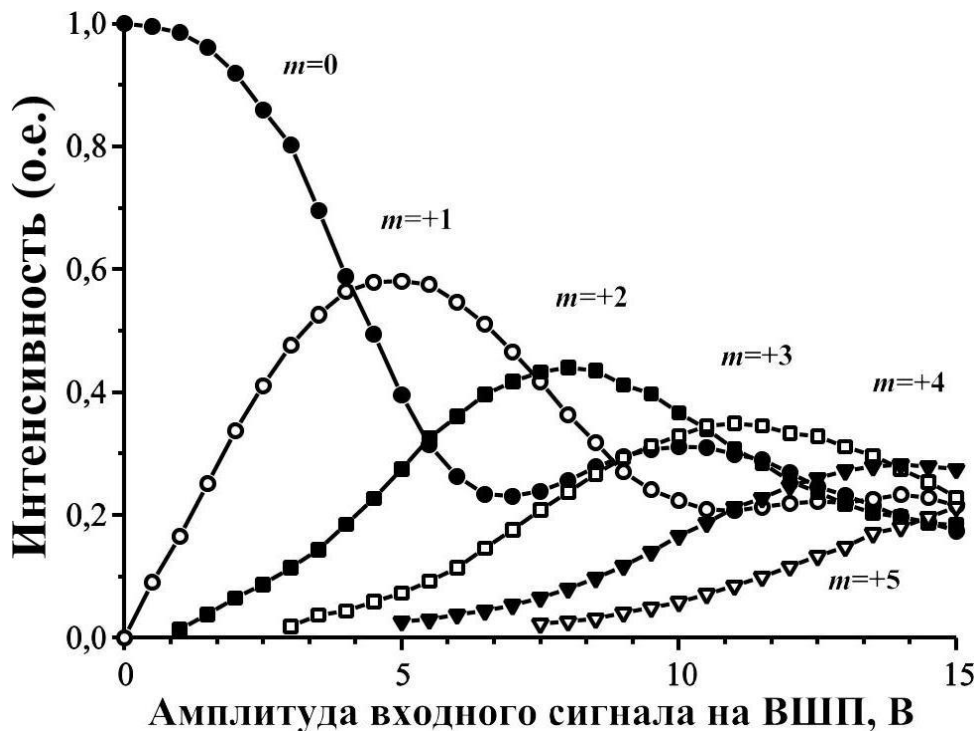


Рисунок 57 – Зависимости интенсивности дифракционных сателлитов в Y – среза кристалла КТГС от амплитуды входного сигнала на ВШП U . Отражение (100), $\Theta_B = 5,045^\circ$, $\Lambda = 4$ мкм, $f_0 = 693$ МГц, $U = 15$ В, $V = 2772$ м/с

кристаллической структуре. Интенсивность $m = +1$ порядка дифракции достигает максимального значения (~60% от интенсивности брэгговского пика в отсутствие акустической волны) при амплитуде входного сигнала на ВШП $U = 5$ В. $m = +2$ порядок дифракции достигает максимального значения (~45% от интенсивности брэгговского пика в отсутствие акустической волны) при амплитуде входного сигнала на ВШП $U = 8$ В.

Аналогичные дифракционные исследования были выполнены для X – среза кристалла КТГС. Резонансная частота возбуждения ПАВ составила $f = 7005$ МГц, что позволило определить скорость распространения ПАВ в X – срезе как $V = 2802(4)$ м/с. На рисунке 58 представлена кривая качания X – среза кристалла КТГС, полученная для отражения (110) при амплитуде входного сигнала на ВШП $U = 10$ В. На кривой качания можно наблюдать большое количество дифракционных сателлитов. В отличие от Y – среза кристалла КТГС увеличение количества дифракционных сателлитов на кривой качания X – среза связано с уменьшением межплоскостного расстояния. Также уменьшение межплоскостного расстояния приводит к уменьшению угловой расходимости между дифракционными сателлитами на кривой качания рисунка 58. На рисунке 59 представлены зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП. Поведение дифракционных сателлитов также носит осциллирующий характер. Дифракционные сателлиты с ростом амплитуды ПАВ достигают максимального значения и затем начинают спадать по осциллирующему закону.

Как и при исследованиях на Bruker D8 Discover методы рентгеновской дифрактометрии были использованы для измерения скорости ПАВ и угла сноса потока акустической энергии. Значения скоростей ПАВ V составили 2802(4) и 2772(4) м/с в X – и Y – срезе соответственно. Угол сноса потока акустической энергии PFA равен 0° в обоих срезах.

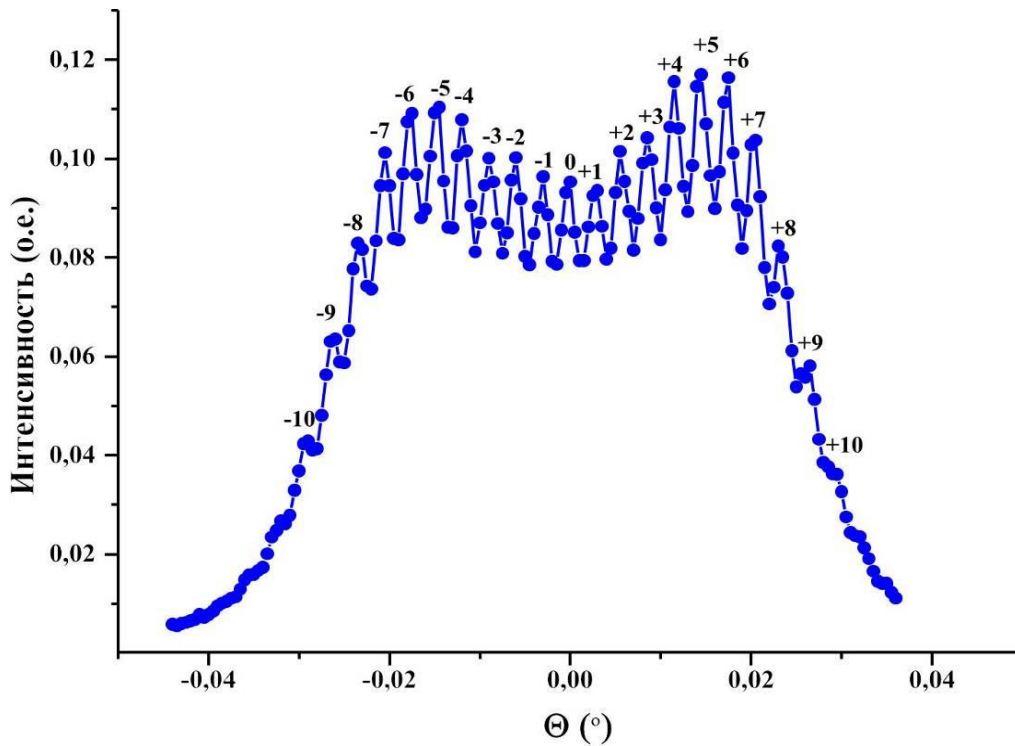


Рисунок 58 – Кривая качания X – среза кристалла КТГС, промодулированного ПАВ. Отражение (110), $\Theta_B = 7,934^\circ$, $\Lambda = 4$ мкм, $f_0 = 700,5$ МГц, $V = 2800$ м/с, $U = 10$ В

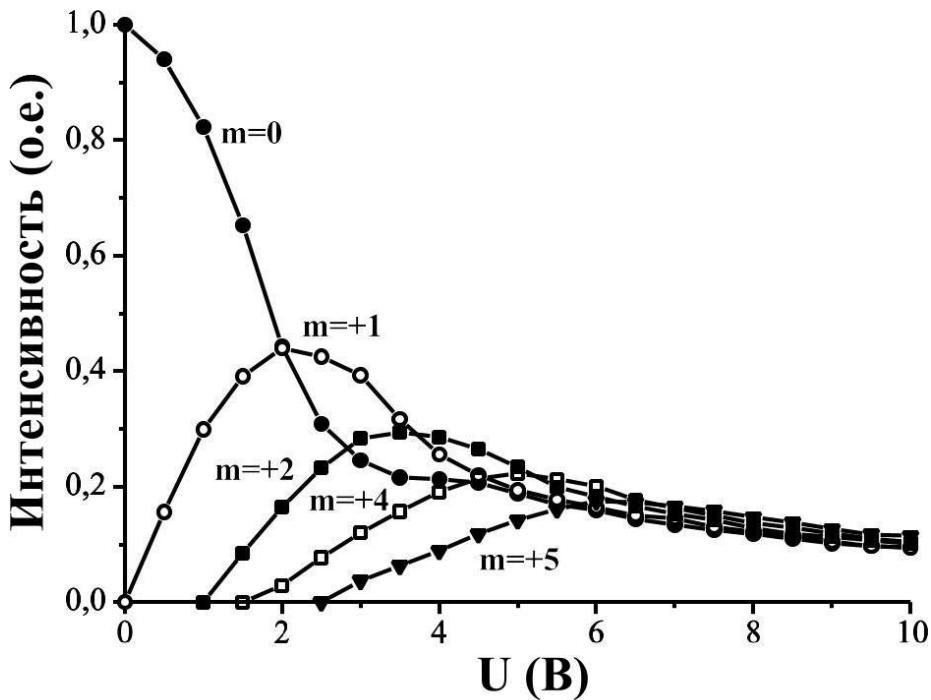


Рисунок 59 – Зависимости интенсивности дифракционных спутников в X – среза кристалла КТГС от амплитуды входного сигнала на ВШП U . Отражение (110), $\Theta_B = 7,934^\circ$, $\Lambda = 4$ мкм, $f_0 = 700,5$ МГц, $V = 2802$ м/с

Выводы к главе 4

В данной главе продемонстрировано применение метода высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии для исследования характеристик распространения ПАВ в X - и в Y -срезах кристалла КТГС. В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Построены карты распространения акустического волнового поля ПАВ в Y -срезе кристалла КТГС вдоль оси X .
2. Построены карты распространения акустического волнового поля ПАВ в X -срезе кристалла КТГС вдоль оси Y .
3. Определена скорость распространения ПАВ в Y -срезе $V = 2772$ м/с.
4. Определена скорость распространения ПАВ в X -срезе $V = 2800$ м/с.
5. Измерены углы сноса потока акустической энергии в X - и Y -срезе, которые равны $PFA = 0^\circ$.

Заключение

В настоящей диссертационной работе проведены исследования свойств пьезоэлектрического кристалла галлосиликата танталата-кальция, который является многообещающим пьезоэлектрическим материалом для высокотемпературных применений в акустоэлектронике. В ходе работы были исследованы структурное совершенство, пьезоэлектрические и акустические свойства, что является основой для создания акустоэлектронных приборов и акустических сенсорных устройств на данных кристаллах.

Наиболее существенные и принципиальные выводы из проведенных экспериментальных исследований можно сформулировать следующим образом:

1. Методами высокоразрешающей порошковой рентгеновской дифрактометрии измерены параметры элементарной ячейки кристалла галлосиликата тантала-кальция $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: $a = b = 2d_{(110)} = 8.143(5) \text{ \AA}$, $c = 2 \cdot d_{(002)} = 4.980(4) \text{ \AA}$.

2. Методом рентгеновской топографии проведено экспериментальное исследование структурного совершенства кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, выращенного методом Чохральского. Экспериментально подтверждено, что основным несовершенством кристаллической структуры являются полосы роста. Показано, что они не влияют на процесс распространения поверхностных акустических волн.

3. Методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии в схеме трехкристального дифрактометра в условиях обратного пьезоэлектрического эффекта были измерены независимые пьезомодули кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: $d_{11} = -3.33(11) \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$, $d_{14} = 15.84(13) \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$.

4. Методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии в X – и Y – акустических срезах кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ измерены скорости распространения поверхностных акустических волн и углы сноса потока акустической энергии. В Y – срезе скорость распространения ПАВ составляет

$V = 2772(4)$ м/с, а в X -срезе – $V = 2800(4)$ м/с. Угол сноса потока акустической энергии (PFA) в обоих срезах равен 0° .

В заключение автор хотел бы выразить признательность всем тем, кто помогал в процессе выполнения работы. Прежде всего, автор рад случаю поблагодарить членов своей семьи и своих друзей за постоянную поддержку и понимание. Автор искренне признателен своему научному руководителю доктору физ.-мат. наук Д.В. Рощупкину за помощь в проведении экспериментальных исследований и многочисленное обсуждение полученных результатов. Автор также благодарен канд. физ.-мат. наук Д.В. Иржаку за помощь и советы во время работы над диссертацией.

Список работ по теме диссертации:

1. Рощупкин Д.В., Иржак Д.В., Плотицына О.А., Фахртдинов Р.Р., Бузанов О.А., Сергеев А.П. Пьезоэлектрический кристалл $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: синтез, структурное совершенство, пьезоэлектрические и акустические свойства // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – Вып. 6. – С. 32–35.
2. Рощупкин Д.В., Иржак Д.В., Плотицына О.А., Фахртдинов Р.Р. Исследование структурного совершенства и акустических свойств кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – Вып. 12. – С. 3–6.
3. Рощупкин Д.В., Иржак Д.В., Емелин Е.В., Фахртдинов Р.Р., Бузанов О.А., Сахаров С.А. Перспективные материалы акустоэлектроники // Материалы электронной техники. – 2012. – Т. 59. – Вып. 3. – С. 25–28.
4. Рощупкин Д.В., Иржак Д.В., Плотицына О.А., Фахртдинов Р.Р., Ерко А.И., Ortega L. Исследование акустических волновых полей в кристаллах семейства лантан-галлиевого силиката на источнике синхротронного излучения BESSY II // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – Вып. 7. – С. 61–65.
5. Roshchupkin D.V., Ortega L., Plotitsyna P., Erko A., Zizak I., Irzhak D., Fahrtdinov R., Buzanov O. Advanced piezoelectric crystal $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: growth, crystal structure perfection, and acoustic properties // Applied Physics A - Materials. – 2014. – V. 114. – N. 4. – P. 1105-1112.
6. Иржак Д.В., Рощупкин Д.В., Фахртдинов Р.Р. Измерение независимых пьезоэлектрических и упругих констант кристалла КТГС с использованием метода рентгеновской дифрактометрии // Заводская лаборатория. – 2013. – Т. 79. – Вып. 11. – С. 26–29.
7. Иржак Д.В., Рощупкин Д.В., Фахртдинов Р.Р., Сахаров С.А., Бузанов О.А., Аленков В.В., Гриценко А.Б., Фоломин П.И. Исследование акустических волновых полей в кристаллах группы лантан-галлиевого силиката методами

рентгеновской топографии и дифрактометрии // XIV Национальная конференция по росту кристаллов. Сборник материалов конференции. – Москва, 2010. – Т. 1. – С. 24–25.

8. Рощупкин Д.В., Иржак Д.В., Плотицына О.А., Фахртдинов Р.Р., Бузанов О.А., Сергеев А.П. Пьезоэлектрический кристалл $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: синтез, структурное совершенство, пьезоэлектрические и акустические свойства // XV Международный Симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника». Сборник материалов конференции. – Нижний Новгород, 2011. – Т. 1. – С. 143–144.

9. Рощупкин Д.В., Иржак Д.В., Плотицына О.А., Фахртдинов Р.Р. Исследование структурного совершенства и акустических свойств пьезоэлектрического кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ // Пятый международный семинар «Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)». Сборник материалов конференции. – Великий Новгород, 2011. – С. 155–157.

10. Григорьев М.В., Фахртдинов Р.Р., Иржак Д.В., Рощупкин Д.В. Определение структурных параметров кристалла СТГС ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) по данным флуоресцентного анализа // XVI Международный Симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника». Сборник материалов конференции. – Нижний Новгород, 2012. – Т. 2. – С. 553–554.

11. Григорьев М.В., Иржак Д.В., Рощупкин Д.В., Фахртдинов Р.Р. Метод измерения независимых пьезоэлектрических модулей кристалла КТГС с использованием рентгеновской дифрактометрии // XVI Международный Симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника». Сборник материалов конференции. – Нижний Новгород, 2012. – Т. 2. – С. 561–562.

12. Рощупкин Д.В., Плотицына О.А., Фахртдинов Р.Р., Иржак Д.В., Ерко А.И., Ortega L. Исследование акустических волновых полей в кристаллах семейства лантангаллиевого силиката на источнике синхротронного излучения BESSY II // XVI Международный Симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника». Сборник материалов конференции. – Нижний Новгород, 2012. – Т. 2. – С. 583–584.

13. Иржак Д.В., Рощупкин Д.В., Фахртдинов Р.Р. Измерение независимых пьезоэлектрических и упругих констант кристалла КТГС с использованием метода рентгеновской дифрактометрии // Конференции «Рентгеновская оптика – 2012». Сборник материалов конференции. – Черногоровка, 2012. – С. 57–61.
14. Рощупкин Д.В., Иржак Д.В., Плотицына О.А., Фахртдинов Р.Р., Шишаков А.И., Григорьев М.В., Бузанов О.А. Перспективные материалы акустоэлектроники: исследование структурного совершенства и акустических свойств методами рентгеновской топографии и дифрактометрии // Конференции «Рентгеновская оптика – 2012». Сборник материалов конференции. – Черногоровка, 2012. – С. 108–111.
15. Roshchupkin D. V., D. V. Irzhak D. V., Emelin E. V., Fahrtdinov R. R., Plotitsyna O. A., Sakharov S. A., Buzanov O. A., Zabelin A. N. Advanced Piezoelectric Crystal $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: Growth, Crystal Structure Perfection, Piezoelectric and Acoustic Properties // IEEE International Ultrasonics Symposium. Proceeding of conference. – Dresden, Germany, 2012. – P. 2730–2733.
16. Irzhak D., Roshchupkin D., Fahrtdinov R. Measurement of the independent piezoelectric constants for ctgs crystal using high-resolution X-ray diffractometry // 21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 11th European Conference on Applications of Polar Dielectrics, 4th Conference Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials. Proceeding of conference. – Aveiro, Portugal, 2012. – P. 1–4.
17. Roshchupkin D., Irzhak D., Fahrtdinov R., Sakharov S., Buzanov O., Medvedev A., Zabelin A. Advanced Piezoelectric Crystal $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: Growth, Crystal Structure Perfection, Piezoelectric and Acoustic Properties // IEEE International Ultrasonics Symposium. Proceeding of conference. – Dresden, Germany, 2012. – P. 2730 – 2733.

Список цитируемой литературы

1. Chai, B. H. T. A new class of ordered langasite structure compounds / B. H. T. Chai, A. N. P. Bustamante, M. C. Chout // IEEE Int. Freq. Control. Symp. Proc. – 2000. – P. 163-168.
2. Yu, F. Investigation of zero temperature compensated cuts in langasite-type piezocrystals for high temperature applications / F. Yu, X. Zhao, L. Pan, F. Lei, D. Yuan, S. Zhang // J. Phys. D : Appl. Phys. – 2010. – V. 43, № 16. – 165402 (7 p.).
3. Yu, F. Investigation of $\text{Ca}_3\text{TaGaSi}_2\text{O}_{14}$ piezoelectric crystals for high temperature sensors / F. Yu, S. Zhang, X. Zhao, D. Yuan, L. Qin, Q. Wang and T.R. Shrout // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109, I. 11. – 114103 (6 p.).
4. Campbell, C. K. Surface Acoustic Wave Devices for Mobile and Wireless Communications. / C. K. Campbell – Boston : Academic Press, 1998. – 497 p.
5. Кондратьев, С. Н. Материалы для устройств на поверхностных акустических волнах / С. Н. Кондратьев, Е. А. Петржик // Зарубежная радиоэлектроника. – 1986. – № 1. – С. 31-41.
6. Hashimoto, K. Surface Acoustic Wave Devices in Telecommunications: modeling and simulation. / K. Hashimoto – Tokyo : Springer, 2000. – 330 p.
7. A Bulk Suppressed Low Loss TDNM-IF Filter using LBO substrate / S. Ichikawa, T. Tanaka, K. Kawaguchi, S. Mitobe, M. Koshino and Y. Ebata // Ultrasonic Symp. Proc. – 2002 – V. 1. – P. 28-32.
8. Chou, Mitch M. C. New Ordered Langasite Structure Compounds – Crystal Growth and Preliminary Investigation of the Material Properties / M. M. C. Chou, S. Jen, B. H. T. Chai // IEEE Ultrasonic Symp. Proc. – 2001. – V. 1. – P. 225-230.
9. Mill, B. V. Synthesis, growth and some properties of single crystals with the $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ structure / B. V. Mill, Yu. V. Pisarevsky, E. L. Belokoneva // IEEE Int. Frequency Control Symp. Proc. – 1993. – V. 2. – P. 829-834.
10. Mill, B. V. Germanates with the $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ structure / B. V. Mill, A. V. Butashin, A. M. Ellern // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. – 1983. – V. 19. – P. 1715-1717.

11. Mill, B. V. Modified rare-earth gallates with a $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ structure / B. V. Mill, A. V. Butashin, G. G. Khodzhabagyan, E. L. Belokoneva, N. V. Belov // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. – 1982. – V. 264. – P. 1385-1389.
12. Eysel, W. Crystal structures and crystal chemistry of compounds $\text{M}_{5-p}\text{T}_{4+p}\text{O}_{14}$ / W. Eysel, U. Lambert, B.E. Mayer, C. Renkenberger // *Z. Kristallogr. – Crystalline Materials*. – 1992. – V. 201. – P. 235-251.
13. Gaspank, T. Stability and structure of a new high-pressure silicate, $\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{Si}_6\text{O}_{14}$ / T. Gaspank, J. B. Parise, B. A. Eiben, J. A. Hriljac // *Amer. Mineral.* – 1995. – V. 80. – P. 1269-1276.
14. Kall, P.-O. Structure of the Nd U-phase, $\text{Nd}_3\text{Al}_{3.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$; a nitrogen-containing phase of the $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ structure type / P.-O. Kall, J. Grins, M. Nygren // *Acta Cryst. : Section C*. – 1991. – V. 47. – P. 2015-2019.
15. Mill, B. V. New compounds with the $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ structure : $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ and $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ / B. V. Mill, T. Fukuda // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 1998. – V. 43. – P. 470-471.
16. Mill, B. V. Novel gallates and aluminates of the $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ structure / B. V. Mill, E. L. Belokoneva, T. Fukuda // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 1998. – V. 43. – P. 1032-1037.
17. Mill, B. V. New compounds with a $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ -type structure $\text{A}_3\text{XY}_3\text{Z}_2\text{O}_{14}$ / B. V. Mill, E. L. Belokoneva, T. Fukuda // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 1998. – V. 43. – P. 1168-1175.
18. Mill, B. V. New compounds $\text{A}^+_3\text{Te}^{6+}\text{M}^{3+}_3\text{X}^{5+}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A} = \text{Na, K}$; $\text{M} = \text{Ga, Al, Fe}$; $\text{X} = \text{P, As, V}$) with the $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ structure // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2009. – V. 54, № 9. – P. 1355-1357.
19. Pisarevsky, Yu. V. Elastic, piezoelectric, dielectric properties of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ single crystals / Yu. V. Pisarevsky, P. A. Senyushenkov, B. V. Mill, N. A. Moiseeva // *IEEE Int. Frequency Control Symp. Proc.* – 1998. – P. 742-747.
20. Takeda, H. Growth and characterization of $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ single crystals / H. Takeda, R. Uecker, M. Kumatoriya, K. Shimamura, P. Reiche, T. Fukuda, // *Cryst. Res. Technol.* – 1997. – V. 32, I. 7. – P. 939-945.

21. Abrahams, S. C. Structure relationship to dielectric, elastic and chiral properties // *Acta Cryst. A.* – 1994. – V. 50, № 6. – P. 658-685.
22. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst. A.* – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751-767.
23. Dubovik, M. F. Structural peculiarities of destoichiometrized langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals modified by aluminium and titanium ions / M. F. Dubovik, V. N. Baumer, T. I. Korshdcova, T. S. Teplitskaya // *Functional Materials.* – 1997. – V. 4, № 2. – P. 310-312.
24. Зеленка, И. Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах / И. Зеленка; пер. с чешск. под ред. И. С. Реза. – М.: Мир, 1990. – 584 с.
25. A new triply rotated quartz cut for the fabricstion of low loss IF SAW filters / S. Ballandras et. al. // *IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics and Freq. Control Symp. Proc.* – 2004. – V. 51. – № 1. – P. 121-126.
26. da Cunha, M. P. Investigation on recent Quartz-like materials for SAW applications / M. P. Cunha, S. A. Fagundes // *IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control Symp. Proc.* – 1999. – V. 46, I. 6. – P. 1583-1589.
27. Андреев, А.И. Монокристаллы семейства лангасита – необычное сочетание свойств для применений в акустоэлектронике // *ЖТФ.* – 2006. – Т. 76, №6. – С. 80-86.
28. Сотников, А. В. Пьезоэлектрические и упругие свойства монокристаллов $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (SNGS) / А. В. Сотников, R. Kunze, H. Schmidt, M. Weihnacht, M. Hengst, J. Götze // *ФТТ.* – 2009. – Т. 51, № 2. – С. 261-264.
29. Fachberger, R. Applicability of LiNbO_3 , Langasite and GaPO_4 in High Temperature SAW Sensors Operating at Radio Frequencies / R. Fachberger, G. Bruckner, G. Knoll, R. Hauser, J. Biniash, L. Reindl // *IEEE Ultrasonics, Ferroel. and Freq. Control Symp. Proc.* – 2004. – V. 51, № 11. – P. 1427-1431.

30. Puccio, D. Investigations of STGS, SNGS, CTGS & CNGS Materials for Use in SAW Applications / D. Puccio, D. C. Malocha, M. M. C. Chou // IEEE Int. Freq. Control Symp. Proc. – 2003. – P. 627-630.
31. Chilla, E. Acoustic waves measurements on SNGS crystals and determination of material constants / E. Chilla, R. Kunze, M. Weihnacht, J. Bohm, R.B. Heimann, M. Hengst, U. Straube // IEEE Ultrasonic Symp. Proc. – 2003. – V. 1. – P. 92-95.
32. Karaki, T. Piezoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal / T. Karaki, R. Sato, M. Adachi, J.-I. Kushibiki, M. Arakawa // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – V. 43. – P. 6721-6724.
33. Chi, X. Crystal growth and dielectric, piezoelectric and elastic properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal / X. Chi, D. Yuan, X. Yin, A. Wei, S. Guo, F. Yu // Solid State Commun. – 2007. – V. 142, I. 3. – P. 173-176.
34. Zhang, S. Characterization of high temperature piezoelectric crystals with an ordered langasite structure / S. Zhang, Y. Zheng, H. Kong, J. Xin, E. Frantz, T.R. Shrout // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 105, I. 11. – 114107 (7 p.).
35. Roshchupkin, D.V. 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, E. D. Roshchupkina, O. A. Buzanov // Crystallography Reports. – 2004. – V. 49, № 1. – P. S80-S88.
36. Roshchupkin, D.V. X-ray Bragg diffraction from langasite crystal modulated by surface acoustic wave. / D. V. Roshchupkin, D. V. Irzhak, R. Tucoulou, O. A. Buzanov // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94, I. 10. – P. 6692-6696.
37. Roshchupkin, D.V. X-Ray topography analysis of acoustic wave fields in the SAW-resonators structures / D. V. Roshchupkin, H. D. Roshchupkina, D. V. Irzhak // IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2005. – V. 52, I. 11. – P. 2081-2087.
38. Roshchupkin, D.V. X-ray diffraction analysis of the surface acoustic wave propagation in langatate crystal / D. V. Roshchupkin, A. I. Erko, L. Ortega, D. V. Irzhak // J. Appl. Phys. A. – 2009. – V. 94, I. 3. – P. 477-484.

39. Орлов, В. С. Фильтры на поверхностных акустических волнах. / В. С. Орлов, В. С. Бондаренко; под ред. Г. Н. Астафурова – М. : Радио и связь, 1984. – 272 с.
40. Эрхардт, Х. Рентгено-флуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях / Х. Эрхардт; пер. с нем. под ред. Г. М. Мурашко. – М. : Metallurgia, 1985. – 256 с.
41. Gauglitz, G. Handbook of spectroscopy. Volume № 1 / G. Gauglitz, T. Vo-Dinh. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 594 p.
42. Кэди, У. Пьезоэлектричество и его практическое применение / У. Кэди; пер. с англ. под ред. А. В. Шубникова. – М.: Изд.-во ИЛ, 1952. – 718 с.
43. Zhang, S. J. Gadolinium calcium oxyborate piezoelectric single crystals for ultrahigh temperature ($>1000^{\circ}\text{C}$) applications / S. J. Zhang, E. Frantz, R. Xia, W. Everson, J. Randi, D. W. Snyder, T. R. Shroud // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104, № 8. – 084103 (7 p.).
44. Zhang, S. J. Characterization of piezoelectric single crystal $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ for high temperature applications / S. J. Zhang, Y. T. Fei, B. H. T. Chai, E. Frantz, D. W. Snyder, X. N. Jiang, T. R. Shroud // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92, № 20. – 202905 (3 p.).
45. Zhang, S. J. High-temperature piezoelectric single crystal $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ for sensor applications / S. J. Zhang, Y. T. Fei, E. Frantz, D. W. Snyder, B. H. T. Chai, T. R. Shroud // IEEE Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. Symp. Proc. – 2008. – V. 55, № 12. – P. 2703-2708.
46. Yu, F. P. Characterization of neodymium calcium oxyborate piezoelectric crystal with monoclinic phase / F. P. Yu, S. J. Zhang, X. Zhao, D. R. Yuan, C. M. Wang, T. R. Shroud // Cryst. Growth Des. – 2010. – V. 10, № 4. – P. 1871-1877.
47. Yu, F. P. Dielectric and Electromechanical Properties of Rare Earth Calcium Oxyborate Piezoelectric Crystals at High Temperatures / F. P. Yu, S. J. Zhang, X. Zhao, D. R. Yuan, L. F. Qin, C. M. Wang, T. R. Shroud // IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Contr. – 2011. – V. 58, № 4. – P. 868-873.
48. Wang, Z. Growth of a new ordered langasite structure compound $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ singlecrystal / Zengmei Wang, Duorong Yuan, Zhenxiang Cheng, Xiulan Duan,

- Haiqing Sun, Xuzhong Shi, Xuecheng Wei, Yanqiu Lü, Dong Xu, Mengkai Lü, Lihu Pan // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – V. 253. – P. 398-403.
49. International Tables for X-ray crystallography; под ред. J. A. Ibers и W. C. Hamilton. – 1974. – V. IV. – P. 71-151.
50. Wie, C. R. Dynamical x-ray diffraction from nonuniform crystalline films: Application to x-ray rocking curve analysis / C. R. Wie, T. A. Tombrello, T. Vreeland // *J. Appl. Phys.* – 1986. – V. 59, № 11. – P. 3743-3746.
51. Takagi, S. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortions / S. Takagi // *Acta Cryst.* – 1962. – V. 15. – P. 1311-1312.
52. Klimenkova, A. A. Crystal structure of the $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ compound / A. A. Klimenkova, B. A. Maximov, V. N. Molchanov, B. V. Mill, M. H. Rabadanov, Yu. V. Pisarevsky and D. Yu. Pushcharovsky // *Crystallography reports*. – 2007. – V. 52, I. 2. – P. 215-220.
53. Zu, H. Properties of piezoelectric single crystals $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ at high temperature and high vacuum conditions / H. Zu, H. Wu, Y. Wang, Q.-M. Wang // *IEEE Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium Proc.* – 2013. – P. 988-991.
54. Paturle, A. Measurement of the piezoelectric tensor of an organic crystal by the x-ray method: The nonlinear optical crystal 2-methyl 4-nitroaniline / A. Paturle, H. Graafsma, H.-S. Sheu, P. Coppens, P. Becker // *Phys. Rev. B*. – 1991. – V. 43, № 18. – P. 14683-14691.
55. Guillot, R. Diffraction study of the piezoelectric properties of low quartz / R. Guillot, P. Fertey, N. K. Hansen, P. Allé, E. Elkaím, C. Lecomte // *Eur. Phys. J. B*. – 2004. – V. 42, Issue 3. – P. 373-380.
56. Yu, Y. H. Measurement of thin film piezoelectric constants using x-ray diffraction technique / Y. H. Yu, M. O. Lai, L. Lu // *Phys. Scr.* – 2007. – T129. – P. 353-357.
57. Поверхностные акустические волны / под ред. А. Олинера. – М. : Мир, 1981. – 390 с.
58. Cazaux, J. e-Induced Secondary Electron Emission Yield of Insulators and Charging Effects // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* – 2006. – V. B244. – P. 307.

59. Tucoulou, R. X-ray diffraction from perfect silicon crystals distorted by surface acoustic waves / R. Tucoulou, R. Pascal, M. Brunel, O. Mathon, D. V. Roshchupkin, I. A. Schelokov, E. Cattan, D. Remiens // *J. Appl. Cryst.* – 2000. – V. 33. – P. 1019-1022.
60. Рошупкин, Д. В. Дифракция рентгеновского излучения на кристаллах Si и LiNbO₃, промодулированных поверхностными акустическими волнами / Д. В. Рошупкин, И. А. Щелоков, Р. Тукулу, О. Матон // *ПОВЕРХНОСТЬ. Физика, химия, механика.* – 2001. – №1. – С. 27-32.
61. Tucoulou, R. X-ray Bragg diffraction of LiNbO₃ crystals excited by surface acoustic waves / R. Tucoulou, F. de Bergevin, O. Mathon, D. Roshchupkin // *Physical Review B.* – 2001. – V. 64. – 134108 (9 p.).
62. Рошупкин, Д. В. Дифракция рентгеновского излучения на 127° Y-срезе кристалла LiNbO₃, промодулированном коротковолновой поверхностной акустической волной / Д. В. Рошупкин, Д. В. Иржак, Р. Тукулу, О. Матон // *ПОВЕРХНОСТЬ. Физика, химия, механика.* – 2002. – №1. – С. 10-16.
63. Иржак, Д. В. Дифракция рентгеновского излучения на кристалле La₃Ga₅SiO₁₄, промодулированном поверхностной акустической волной / Д. В. Иржак, Д. В. Рошупкин, О. А. Бузанов, С. А. Сахаров, Р. Тукулу, О. Матон // *ПОВЕРХНОСТЬ. Физика, химия, механика.* – 2003. – №1. – С. 42-47.
64. Roshchupkin, D. V. X-ray diffraction analysis of the surface acoustic wave propagation in langatate crystal / D. V. Roshchupkin, A. I. Erko, L. Ortega, D. V. Irzhak // *Applied Physics A.* – 2009. – V. 94. – P. 477-484.
65. Schelokov, I. A. Dynamical theory for calculation of X-ray spectra from crystals modulated by surface acoustic waves / I. A. Schelokov, D. V. Roshchupkin, D. V. Irzhak, R. Tucoulou // *J. Appl. Cryst.* – 2004. – V. 37. – P. 52-61.