

**Мололкин Анатолий Анатольевич**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ  
РАСТВОРОВ  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ : ВЫРАЩИВАНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И  
АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность 2.2.2. Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники,  
квантовых устройств  
(05.27.01 – твердотельная электроника,  
радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника,  
приборы на квантовых эффектах)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН).

**Научный руководитель:** д-р физ.-мат. наук,  
**Рощупкин Дмитрий Валентинович**

**Официальные оппоненты:** **Кузнецова Ирен Евгеньевна,**  
д-р физ.-мат. наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук  
**Даринский Александр Николаевич**  
д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук.

Защита состоится « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.081.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 6, ИПТМ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПТМ РАН.

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.081.01,  
кандидат физ.-мат. наук

А.В. Иржак

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время развитие акустоэлектроники, акустооптики и оптоэлектроники определяется появлением новых пьезоэлектрических монокристаллов. Одним из перспективнейших материалов для использования в данной области являются кристаллы твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  с различным соотношением изоморфных катионов. Ключевой проблемой, замедляющей исследование пьезоэлектрических и акустических свойств  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , является сильная дефектность получаемых кристаллов. Вследствие чего разработка воспроизводимой технологии выращивания кристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  высокого структурного совершенства является принципиальной задачей. Кроме получения сегнетоэлектрических кристаллов с общей химической формулой  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , особое внимание необходимо уделить технологии высокотемпературной монодоменизации т.к. для применения в акустоэлектронике и оптоэлектронике возможно использование только монодоменных кристаллов.

Кроме того, интерес в изучении монокристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  возникает вследствие того, что физические свойства материала можно в значительной степени регулировать изменением состава.

Таким образом, сформулированные выше проблемы обуславливают актуальность темы научно-исследовательской работы, направленной на получение и исследование структурного совершенства и физических свойств кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .

**Цель диссертационной работы** состоит в получении монодоменных кристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  и исследовании структурного совершенства и физических свойств выращенных кристаллов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Оптимизировать технологические процессы для выращивания качественных кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  методом Чохральского;
- Провести ряд ростовых экспериментов по выращиванию кристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , с различным соотношением изоморфных катионов методом Чохральского;
- Оптимизировать технологические условия высокотемпературной электродиффузионной обработки кристаллов для монодоменизации структуры;
- Изучить однородность структуры выращенных кристаллов;
- Исследовать свойства кристаллов (температура Кюри, параметры элементарной ячейки, скорости акустических волн).

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. Впервые методом Чохральского выращены сегнетоэлектрические кристаллы сложных растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  хорошего качества диаметром до 20 мм.
2. Впервые построена фазовая диаграмма системы  $\text{LiNbO}_3\text{-LiTaO}_3$ .
3. Впервые проведена высокотемпературная электродиффузионная обработка кристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  для монодоменизации структуры.
4. Исследована однородность структуры выращенных кристаллов методами рентгеновской дифрактометрии, масс-спектрометрии и рентгенофлуоресцентного анализа.
5. Впервые исследована зависимость температуры Кюри от соотношения Nb/Ta сегнетоэлектрических кристаллах  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .

### **Практическая ценность работы**

1. Выращены и монодоменизированы сегнетоэлектрические кристаллы твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , хорошего качества, что позволит исследовать их пьезоэлектрические и акустические свойства и в дальнейшем использовать данные кристаллы для создания акустоэлектронных приборов на поверхностных (ПАВ) и объёмных акустических волнах (ОАВ).
2. Успешно решенная задача по монодоменизации кристаллов сложных растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  потенциально должна решить проблему высокотемпературной монодоменизации сегнетоэлектрических монокристаллов  $\text{LiTaO}_3$ .

### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Методика выращивания кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  методом Чохральского с различным соотношением изоморфных катионов.
2. Методика высокотемпературной монодоменизации сегнетоэлектрических кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .
3. Фазовая диаграмма состояния системы  $\text{LiNbO}_3\text{-LiTaO}_3$ .
4. Результаты исследования свойств сегнетоэлектрических кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ : изменение параметров элементарной ячейки в зависимости от состава кристаллов, температура Кюри, скорости ПАВ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных:

1. 1st IFSA Frequency & Time Conference (IFTC' 2019), 25-27 September 2019
2. International Conference on Electron, Positron, Neutron and X-ray Scattering under the External Influences, 21-26 October 2019

**Публикации.** Основные материалы диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в журналах из рекомендуемого перечня ВАК, а также в 2 тезисах докладов конференций.

### **Личный вклад автора**

1. Автор непосредственно участвовал в проведении экспериментов по выращиванию кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  методом Чохральского
2. Автор участвовал в проведении исследований по высокотемпературной электродиффузионной обработке выращенных кристаллов
3. Автор участвовал в проведении рентгеноструктурных измерений сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  методом порошковой дифрактометрии. Автором были определены параметры элементарной ячейки кристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , с различным соотношением изоморфных катионов.
4. Автором на основании амплитудно-частотных характеристик были рассчитаны скорости поверхностных акустических волн в YZ-срезе кристалла  $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$  и в слоистой структуре  $41^\circ$  YX-срез кристалла  $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$ .

Образцы акустоэлектронных устройств на ПАВ были изготовлены в ИПТМ РАН методом электронно-лучевой литографии канд. 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-м физ.-мат. наук Рощупкиным Д.В.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 80 наименований. Объем диссертации составляет 109 страниц машинописного текста, включая 43 рисунка и 6 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, необходимость поиска новых материалов для акустоэлектроники, определяются цели, задачи и объект исследования, научная новизна и практическая значимость работы, формулируются положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** содержится обзор литературных данных по основным свойствам пьезоэлектрических материалов, применяемых в акустоэлектронике [1-13]. Показано что использование известных пьезоэлектрических материалов в качестве высокотемпературных актюаторов невозможно, так как большинство из них имеет низкую температуру фазового перехода из сегнетофазы в парофазу, либо по причине низких значений коэффициента

электромеханической связи. Первые попытки по выращиванию кристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  были приняты учёными в середине 70-х годов прошлого столетия [14]. Авторам [15] удалось вырастить кристаллы  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  методом Чохральского, с различным соотношением Ta/Nb, однако в кристаллах было обнаружено большое количество дефектов таких как пузыри, поры, трещины и полосы роста. К сожалению, вырастить кристаллы приемлемого качества для акустоэлектроники, так и не удалось, из-за чего в литературе отсутствуют данные о пьезоэлектрических, акустоэлектрических и диэлектрических свойствах данных кристаллов, вследствие чего и возникла актуальность работы.

Во **второй главе** рассмотрены особенности получения кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  методом Чохральского и описывается ростовая аппаратура, применяемая в данной работе. Основные технологические особенности ростового процесса:

- высокие осевые температурные градиенты на фронте кристаллизации  $\sim 100\div 140$  °C/см;
- низкие скорости вытягивания  $\sim 0,2 - 0,5$  мм/ч;
- высокие скорости вращения  $\sim 35 - 40$  об/мин;
- время выдержки расплава для полной гомогенизации составляет  $\sim 10$  часов.

В результате ростовых экспериментов были выращены кристаллы  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  различного состава без пор и трещин, представленные на рисунках 1 и 2.



Рисунок 1 – Кристаллы  $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ , выращенные методом Чохральского при адаптированных параметрах ростового процесса



Рисунок 2 – Кристалл  $\text{LiNb}_{0.57}\text{Ta}_{0.43}\text{O}_3$ , выращенный методом Чохральского при адаптированных параметрах ростового процесса

На основании ростовых экспериментов по выращиванию кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  различного состава была построена диаграмма состояния системы  $\text{LiNbO}_3$ - $\text{LiTaO}_3$ , представленная на рисунке 3. Для исследования состава выращенных кристаллов использовался метод масс-спектрометрии. Синими точками отмечены составы расплавов, из которых адаптированным методом Чохральского выращены кристаллы  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  соответствующих составов красные точки. Из данных, приведенных на фазовой диаграмме, видно большое различие между составом расплава и составом кристалла, который может быть из него выращен.

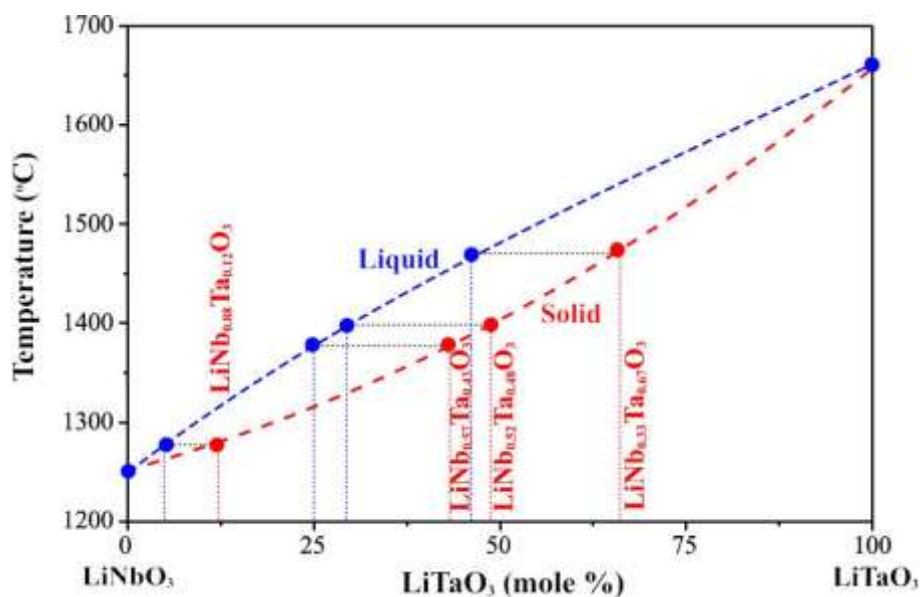


Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы  $\text{LiNbO}_3$ - $\text{LiTaO}_3$

Во второй части второй главы рассматриваются особенности высокотемпературной электродиффузионной обработки выращенных кристаллов. Кристаллы  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  после выращивания являются полидоменными. Монодоменизацию кристаллов проводят после

процесса выращивания так, чтобы направление поляризации доменов совпадало с полярной осью Z. Параметры монодоменизации выращенных кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , в первую очередь зависит от соотношения Nb/Ta, чем это соотношение выше, тем выше  $T_c$  для конкретного кристалла. Для каждого выращенного кристалла параметры высокотемпературной монодоменизации подбирались, основываясь на результатах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДТА). На рисунке 4 представлены результаты исследования температуры Кюри выращенных кристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .

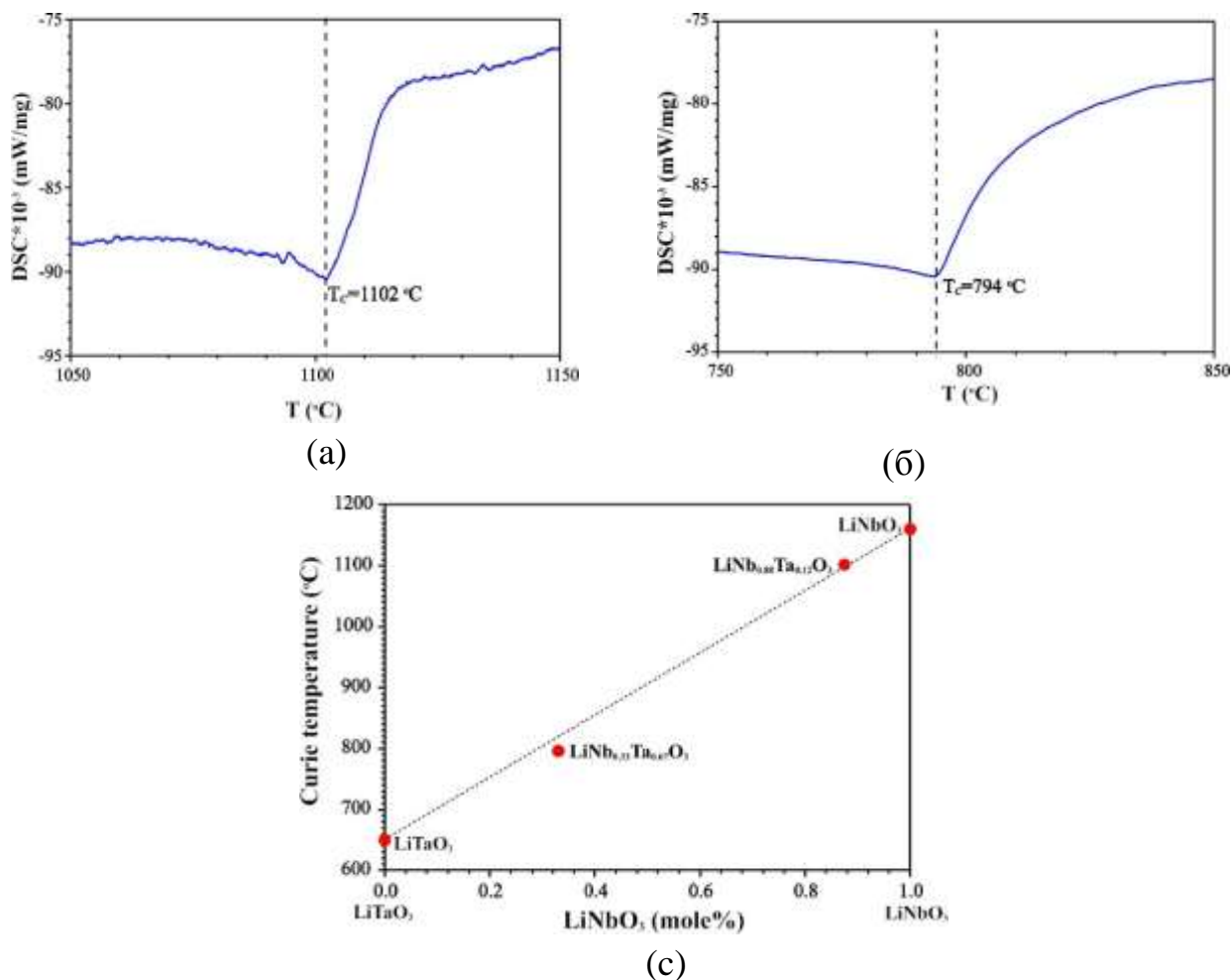


Рисунок 4 – Температура Кюри: а – кристалл  $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ ; б – кристалл  $\text{LiNb}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$ ; в – зависимость температуры Кюри от состава выращенных кристаллов.

Исследования макро- и микродефектной структуры проводили оптическим методом на исследовательском видеомикроскопе Hiox KH-8700. Исследуемые образцы после процесса высокотемпературной электротермической обработки шлифовали, полировали и подвергали химическому травлению при комнатной температуре в течение 2 часов в плавиковой кислоте HF. Основные отличия от стандартной технологии, применяемой к кристаллам ниобата лития конгруэнтного состава заключались в следующем:



1. Продолжительность выдержки при приложения электрического поля выбирается с учётом геометрических размеров; для образцов диаметром до 20 мм и длиной до 30 мм время выдержки под полем составляет 30 мин.

2. Температура выдержки для кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$  подбиралась на основании ДТА, для более эффективного твёрдофазового электролиза необходимо повышать температуру выдержки, и она должна составлять  $T_K + 150$  °С.

3. Токи монодоменизации подбирались эмпирически с учётом, чтобы плотность тока на контактной поверхности не превышала  $2 \text{ mA/cm}^2$ . При соотношении катионов  $\text{Nb/Ta} = 1$ , начальная напряженность электрического поля на кристалле должна быть не менее  $10 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  (ток монодоменизации  $\sim 2 \text{ mA}$ ). Меньшие токи не позволяют полностью монодоменизировать кристаллы  $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ . Подключение электрического напряжения при достаточно высоких температурах приводит к твёрдофазному электролизу кристалла, что благотворно влияет на распределение основных и примесных элементов по кристаллу.

4. Скорость охлаждения кристалла под током для небольших кристаллов должна составлять не более  $40$  °С/ч, для крупногабаритных кристаллов не более  $25$  °С/ч.

5. Температура, при которой происходит отключение электрического поля, должна быть такой, при которой значение тока, проходящего через кристалл при выбранном напряжении, приближалось бы к нулю. В противном случае это приведет к начальной стадии обратной переполяризации в виде образования микродоменов.

На рисунке 5 представлена микроструктура кристаллического образца  $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$  после адаптированного режима монодоменизации. Микроструктура содержала незначительное количество единичных доменов противоположного знака, данный факт свидетельствует о высокой степени упорядоченности доменов.



Рисунок 5 – Микроструктура кристалла  $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$  после адаптированной технологии монодоменизации

В третьей главе представлены результаты исследования структурного совершенства выращенных кристаллов методами рентгеновской топографии, высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и методом рентгенофлуоресцентного анализа, а также определены параметры элементарной ячейки в зависимости от соотношения изоморфных катионов. На рисунках 6 и 7 представлены значения параметров элементарной кристаллической ячейки  $a$  и  $c$  (точки), рассчитанные по данным рентгеновских дифракционных спектров выращенных кристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . Из рисунков видно, что параметры  $a$  и  $c$  изменяются линейно в зависимости от изменения состава кристаллов, но в противоположных направлениях. Так увеличения содержания Ta в кристаллах приводит к увеличению параметра  $a$  при уменьшении параметра  $c$ .

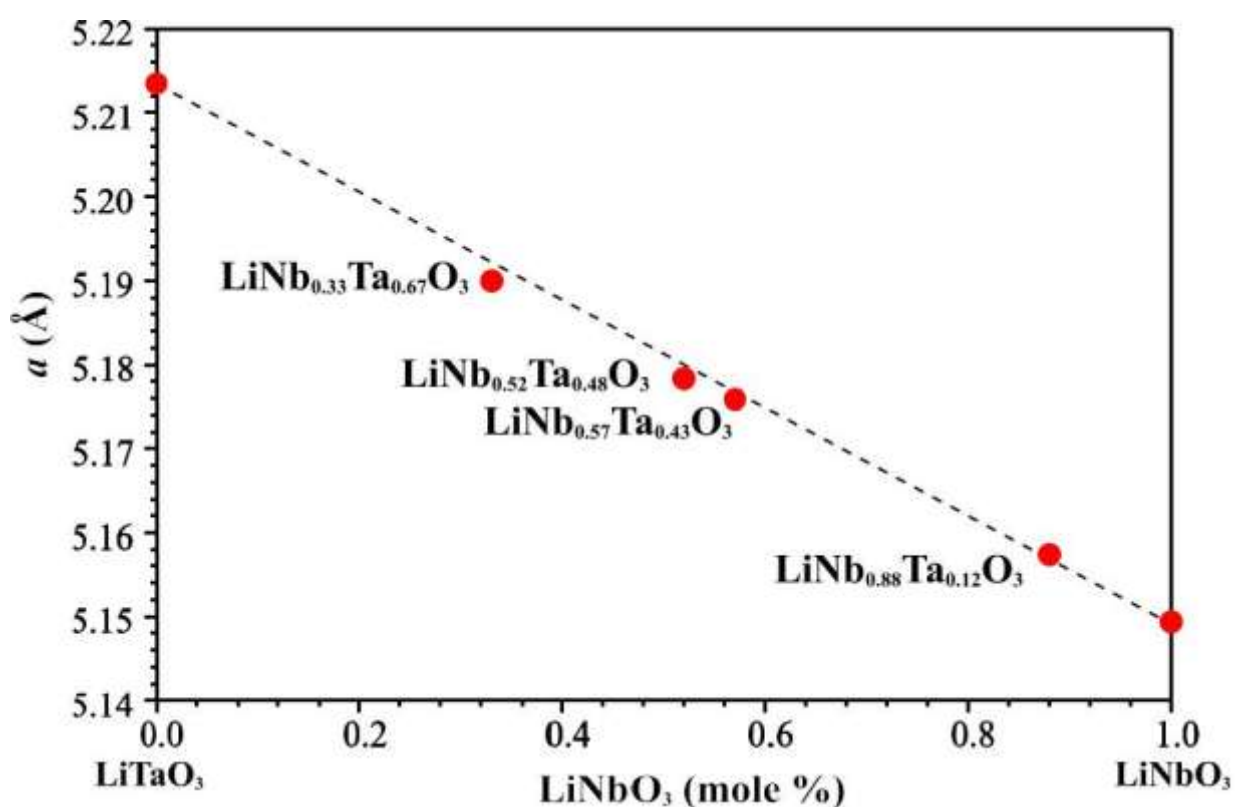


Рисунок 6 – Значения параметра  $a$  (точка), рассчитанная по данным XRD спектров выращенных кристаллов

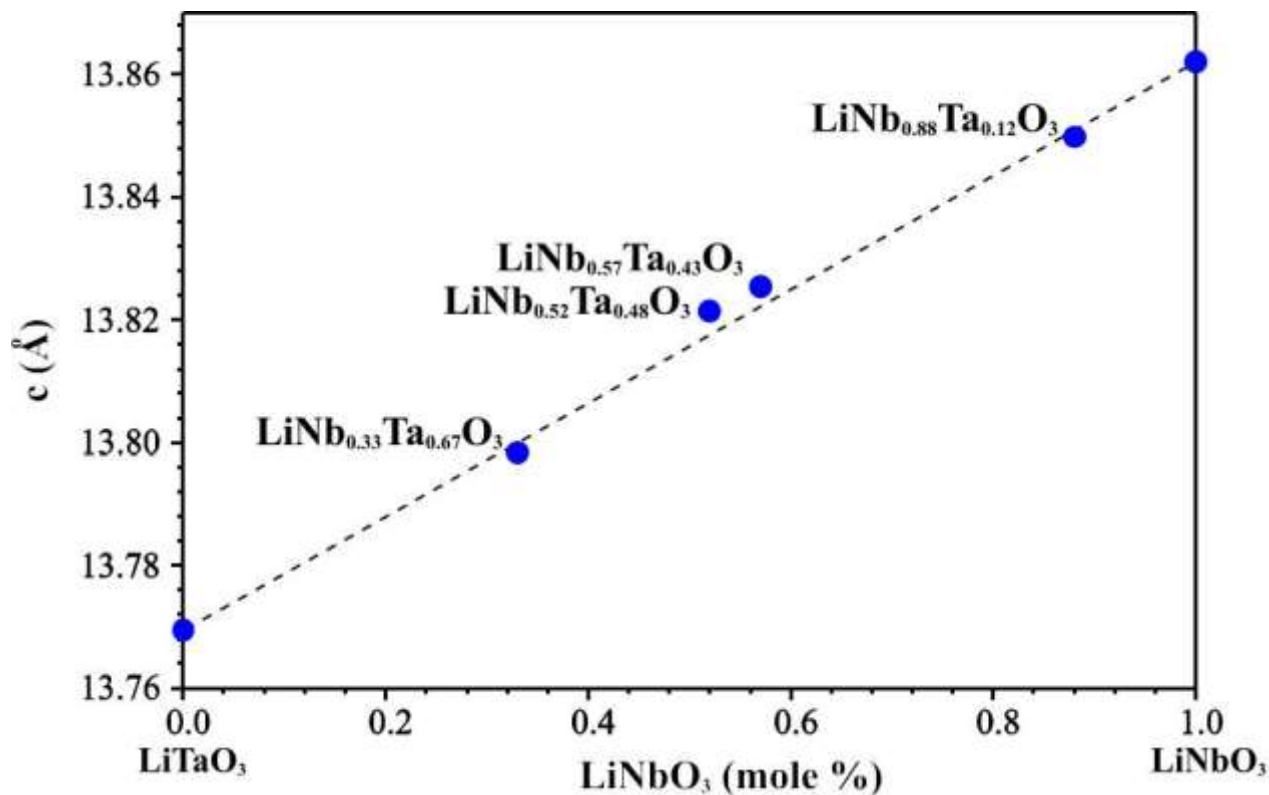


Рисунок 7 – Значения параметра  $c$  (точка), рассчитанная по данным XRD спектров выращенных кристаллов

Для исследования структурного совершенства методом брэгговской дифрактометрии были использованы кристаллические пластины твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$ ,  $Y$ -среза. На рисунке 8 представлены результаты исследования кристалла  $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$ ,  $Y$ -среза. Прежде всего следует отметить, кривая имеет ровный вид и хорошо аппроксимируется распределением Лоренца, полуширина брэгговского пика составляет  $\text{FWHM} = 0,0020^\circ$ , что близко к теоретическому значению  $\text{FWHM} = 0,0015^\circ$ . Небольшое различие свидетельствует об отсутствии нарушенного слоя и о высоком качестве выращенного кристалла.

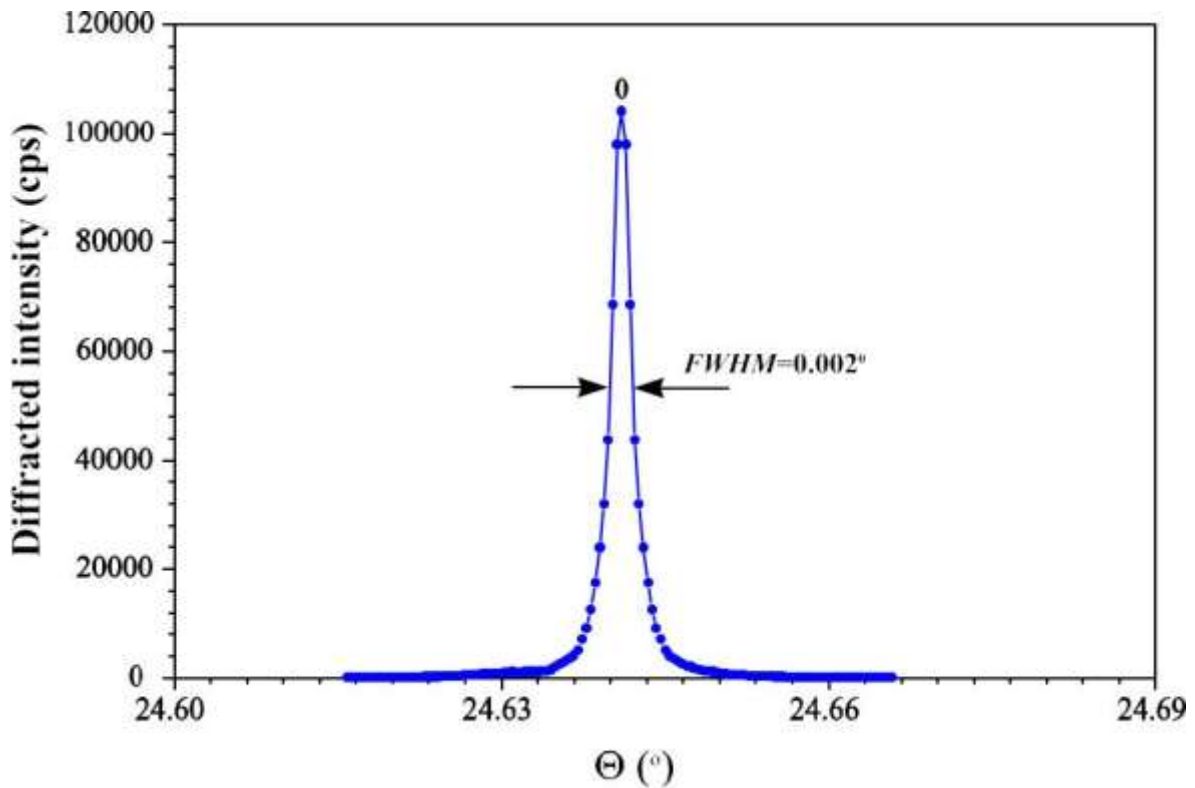


Рисунок 8 – Полуширина кривой дифракционного отражения кристалла  $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$ , Y-среза

На рисунке 9 представлена двумерная карта распределения процентного содержания Nb по поверхности плоскопараллельной пластины Y-среза выращенного кристалла  $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$ . Цифрами обозначены линии, вдоль которых проводилось построение профилей. Как видно из двумерной карты, в твёрдом растворе  $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$  не равномерно распределены химические элементы Ta и Nb по всему объёму исследуемого образца. Отчётливо наблюдаются чередующиеся полосы повышенных концентраций Ta и Nb, соответствующие фронту кристаллизации. Кроме того, в нижней части исследуемого образца отчётливо наблюдаются каналы, обогащенные по Nb, вследствие более активного встраивания Nb в кристаллическую решётку в более переохлажденной области.

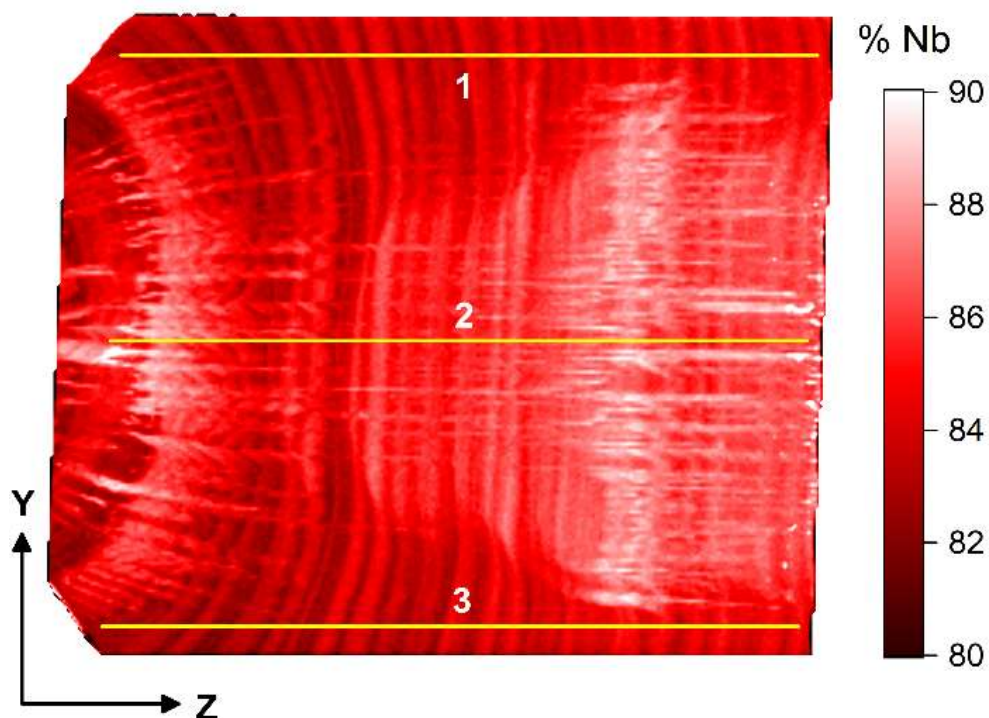


Рисунок 9 – Двумерная карта распределения процентного содержания Nb в кристалле  $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$

Анализ профилей распределения элементов проводился вдоль направления оси роста були  $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$  в трех заданных интересующих областях. Все три области сканирования обозначены светлыми прямыми линиями на рисунке 9, и соответствуют двум равноудаленным и противоположным относительно центральной оси кристалла областям у края (1, 3) и самой центральной оси кристаллической були (2). Результаты представлены на рисунке 10. Как видно из профилей распределения Nb и Ta по оси роста ближе к периферии кристаллической були идёт обогащение по Ta, что соответствует изотерме фронта кристаллизации, так как при выращивании фронт кристаллизации был выпуклый. В верхней и нижней части образца в краевой области концентрация изоморфных катионов практически не изменяется. В тоже время в центральной области кристаллической були концентрация Nb при скане верхних трёх миллиметров резко падает, данная область соответствует плавному увеличению диаметра кристалла. Из-за высоких градиентов температур порядка  $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$  фронт кристаллизации сильно выпуклый, но при увеличении диаметра плавно происходит инверсия фронта кристаллизации и фронт становится практически плоским и колебания по Nb становятся не существенными порядка  $0,5\%$ .

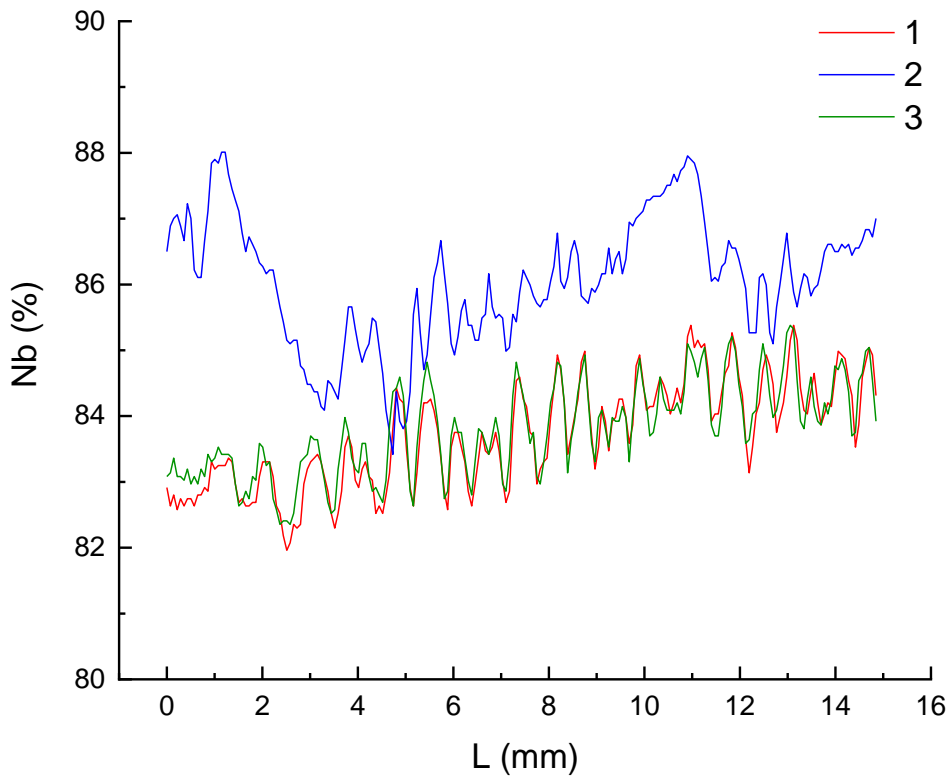
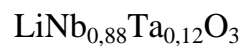


Рисунок 10 – Профиль распределения Nb вдоль направления оси роста кристалла



**Четвертая глава** посвящена исследованию акустических свойств выращенных кристаллов твёрдых растворов с общей формулой  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , определена скорость поверхностных акустических волн в YZ-срезе кристалла, исследован процесс возбуждения поверхностных и псевдоповерхностных акустических волн в слоистых кристаллических структурах  $\text{LiNbO}_3/\text{Si}$ .

На рисунке 11 представлены амплитудно-частотные характеристики линии задержек на ПАВ, на которых резонансная частота возбуждения ПАВ в YZ-срезе кристалла  $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$  составляет  $f_0 = 57.33$  МГц при длине волны ПАВ  $\Lambda = 60$  мкм, а в YZ-срезе кристалла  $\text{LiNbO}_3$  составляет  $f_0 = 58.13$  МГц при длине волны ПАВ  $\Lambda = 60$  мкм. Скорость распространения ПАВ рассчитывается по формуле:

$$V = \Lambda \cdot f_0,$$

где  $V$  – скорость распространения ПАВ,  $\Lambda$  – длина волны ПАВ,  $f_0$  – резонансная частота возбуждения ПАВ. Соответственно, расчетное значение скорости ПАВ в YZ-срезе кристалла  $\text{LiNbO}_3$  составляет  $V = 3488$  м/с, а в YZ-срезе кристалла  $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$  составляет  $V = 3440$

м/с. Таким образом, значение скорости ПАВ в кристаллах  $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$  меньше значений скорости ПАВ в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ .

Процесс распространения ПАВ на поверхности YZ-среза кристалла  $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$  также был визуализирован методом сканирующей электронной микроскопии (РЭМ). На рисунке 12 представлена микрофотография изображения ПАВ с длиной волны  $\Lambda = 60$  мкм в YZ-срезе кристалла  $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ . ПАВ распространяется вдоль полярной оси Z со скоростью  $V = 3440$  м/с при резонансной частоте возбуждения  $f_0 = 57.33$  МГц.

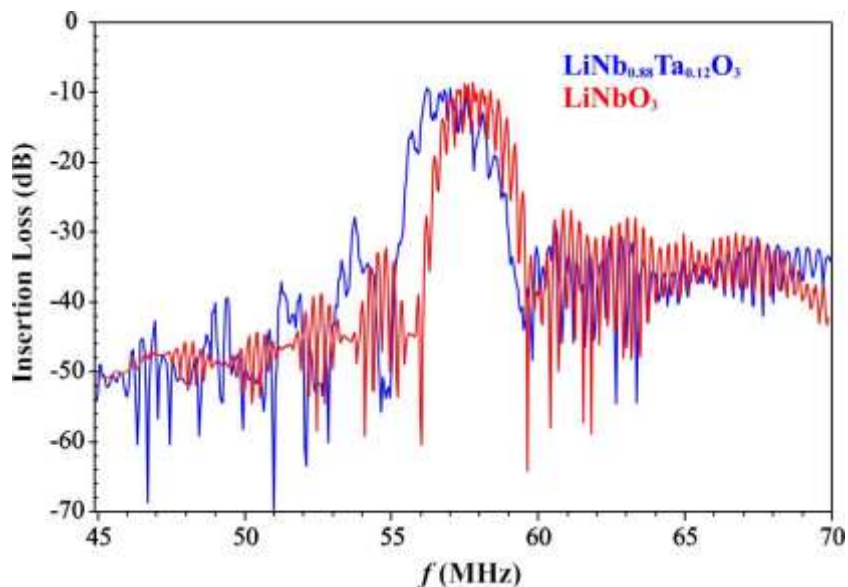


Рисунок 11 – Амплитудно-частотные характеристики линии задержки на ПАВ с длиной волны  $\Lambda = 60$  мкм в YZ-срезе кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$

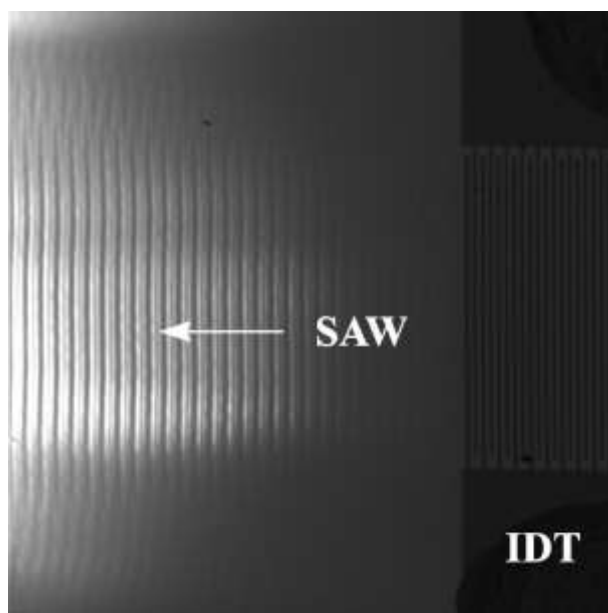


Рисунок 12 – Микрофотография изображения ПАВ с длиной волны  $\Lambda = 60$  мкм в YZ-срезе кристалла  $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$

На рисунке 13 представлена амплитудно-частотная характеристика  $S_{11}$  слоистой структуры  $41^\circ$  YX-среза кристалла  $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$  при возбуждении на ВШП ПАВ и ППАВ с длиной волны  $\Lambda = 30$  мкм. Также на рисунке представлена амплитудно-частотная характеристика  $S_{11}$  для случая объемного  $41^\circ$  YX-среза кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . На рисунке можно наблюдать 3 резонанса для слоистой структуры и два резонанса для объемного  $41^\circ$  YX-среза кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . В случае слоистой структуре  $\text{LiNbO}_3/\text{Si}$  первый резонанс наблюдается на частоте  $f = 135,4$  МГц и соответствует возбуждению ПАВ в тонком монокристаллическом слое  $41^\circ$  YX-срезе кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . В данном случае скорость распространения ПАВ составляет  $V_{\text{ПАВ}} = 4061$  м/с, что превышает значение скорости ПАВ на поверхности  $41^\circ$  YX-срезе кристалла  $\text{LiNbO}_3$  на 420 м/с. Второй резонанс на частоте  $f = 157,7$  МГц соответствует возбуждению ППАВ в тонком монокристаллическом слое  $41^\circ$  YX-срезе кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Скорость распространения ППАВ составляет  $V_{\text{ППАВ}} = 4731$  м/с, что соответствует значению известной скорости PSAW в  $41^\circ$  YX-срезе кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Третий резонанс на частоте  $f = 195,7$  МГц соответствует возбуждению ПАВ в  $\text{Si}(100)$ . В данном случае скорость распространения ПАВ составляет  $V_{\text{ПАВ}} = 5871$  м/с, что превышает значение скорости ПАВ в  $\text{Si}(100)$  на 871 м/с и больше соответствует значению скорости объемной сдвиговой волны ( $V_{\text{ОАВ}} = 5843$  м/с).

Процесс распространения ПАВ и ППАВ был исследован с использованием метода сканирующей электронной микроскопии.

На рисунке 14 представлены СЭМ микрофотографии распространения ПАВ и ППАВ в слоистой структуре  $41^\circ$  YX-срез кристалла  $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$ .

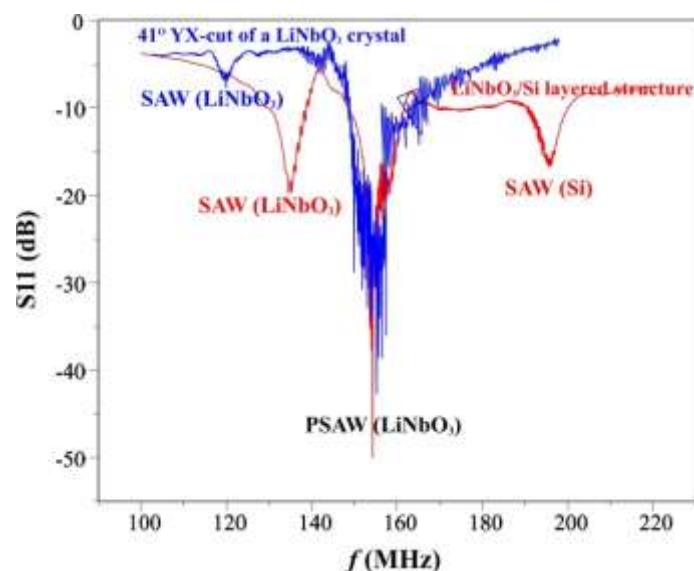
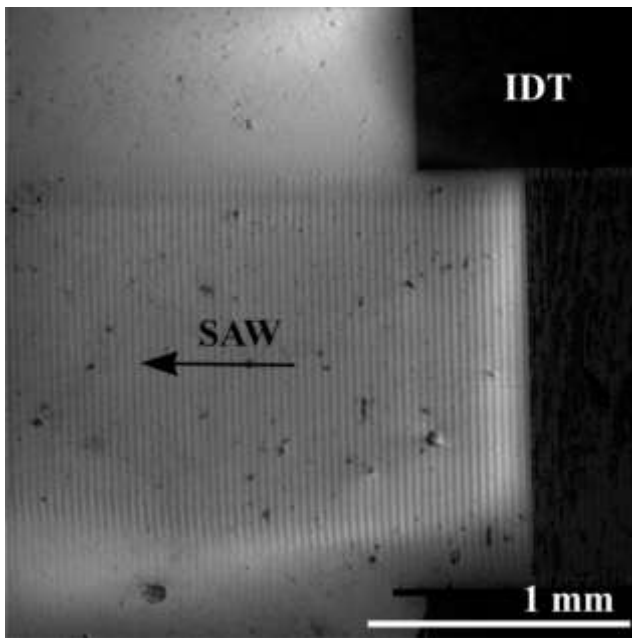
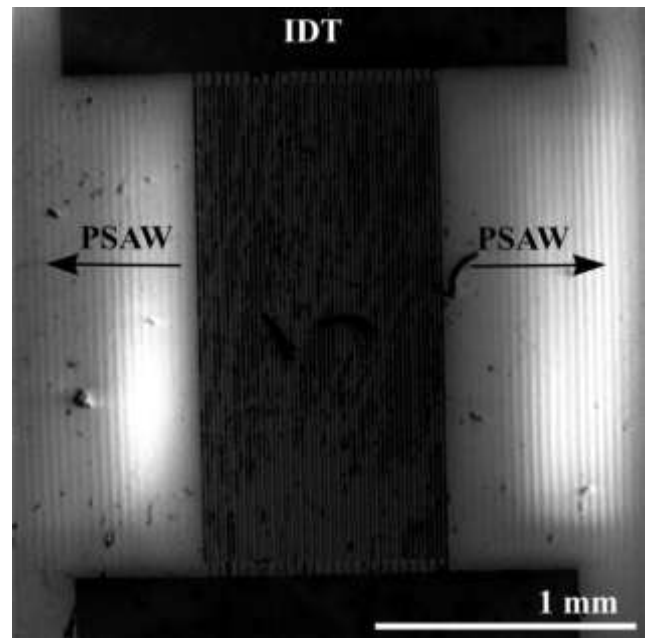


Рисунок 13 – Амплитудно-частотная характеристика  $S_{11}$  слоистой структуры  $\text{LiNbO}_3/\text{Si}$  и объемного кристалла  $41^\circ$  YX-среза кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , длина волны ПАВ  $\Lambda = 30$  мкм

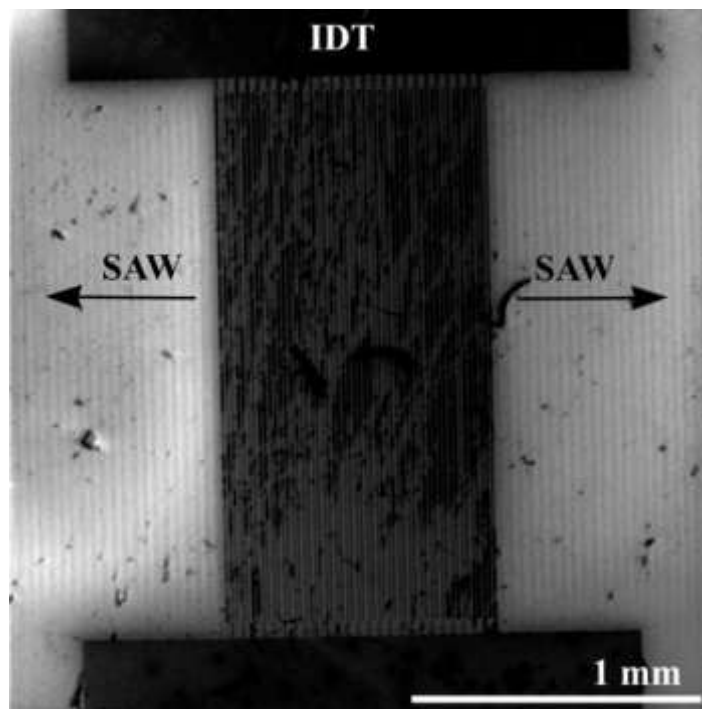




(a)



(б)



(в)

Рисунок 14 – Микрофотографии распространения ПАВ и ППАВ с длиной волны  $\Lambda = 30$  мкм в слоистой структуре  $41^\circ$  YX-срез кристалла  $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$  с СЭМ: (а) ПАВ,  $41^\circ$  YX-срез кристалл  $\text{LiNbO}_3$ ,  $f = 135,4$  МГц; (б) ППАВ,  $41^\circ$  YX-срез кристалл  $\text{LiNbO}_3$ ,  $f = 157,1$  МГц; (в) ПАВ,  $\text{Si}(100)$ ,  $f = 195,7$  МГц

На рисунке 14 (б) представлено изображение ППАВ с длиной волны  $\Lambda = 30$  мкм в  $41^\circ$  YX-срезе кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Резонансная частота возбуждения ППАВ составляет  $f = 157,1$  МГц, а скорость ППАВ составляет соответственно  $V_{\text{ППАВ}} = 4731$  м/с. В данном случае также

наблюдается отсутствие дифракционных явлений в акустическом пучке, отсутствует расходимость акустического пучка на выходы встречно-штыревого преобразователя.

На рисунке 14 (в) приведено изображение ПАВ с длиной волны  $\Lambda = 30$  мкм, возбужденной на резонансной частоте  $f = 195,7$  МГц и распространяющейся со скоростью  $V_{\text{ПАВ}} = 5871$  м/с в кремнии Si(100), которая превышает значение скорости ПАВ в кремнии. Так как изображение ПАВ можно наблюдать только в пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических кристаллах, так как только в них распространение ПАВ вызывает изменение потенциала с периодом, соответствующим длине волны ПАВ. В данном случае ПАВ распространяется в Si, на поверхности которого лежит тонкий монокристаллический слой  $41^\circ$  YX-среза кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . ПАВ распространяется в Si и вызывает равномерную синусоидальную деформацию в слое  $41^\circ$  YX-среза кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , которая приводит к появлению периодического распределения потенциала, соответствующего периоду ПАВ. Таким образом, удастся визуализировать бегущую ПАВ в кристалле Si(100). На рисунке с двух сторон от ВШП можно наблюдать волновое поле ПАВ, в котором отсутствуют дифракционные явления и искажение волнового фронта ПАВ.

Методами измерения амплитудно-частотных характеристик, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии измерена скорость ПАВ в YZ-срезах кристалла  $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ , которая составила  $V = 3440$  м/с.

Исследован процесс распространения ПАВ и ППАВ в слоистой структуре  $41^\circ$  YX-среза кристалла  $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$ . Показано, что в слоистой структуре скорости ПАВ существенно превышают скорости ПАВ в объемных кристаллах.

### **Основные результаты и выводы**

В настоящей диссертационной работе проведены исследования процессов синтеза сегнетоэлектрических кристаллов сложных растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  различного состава. В ходе работы были определены параметры элементарной кристаллической ячейки, исследовано структурное совершенство и состав кристаллов, акустические свойства кристаллов, что позволит в перспективе создавать высокотемпературные акустоэлектронные устройства, сенсоры и актюаторы.

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

1. Методом Чохральского впервые синтезированы сегнетоэлектрические кристаллы сложных растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  с различным соотношением Nb/Ta и исследованы их свойства.

2. Впервые определены параметры высокотемпературной монодоменизации (время, температура, плотность тока, скорость охлаждения) для сегнетоэлектрических кристаллов твёрдых растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  различного состава.)
3. Впервые определён линейный характер изменения параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  в зависимости от состава кристаллов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . Установлено, что увеличение количества атомов Ta в кристаллах приводит к увеличению параметра  $a$  и уменьшению параметра  $c$ . Установлено, что увеличение количества атомов Ta в кристаллах приводит к увеличению объёма элементарной ячейки.
4. На основании экспериментов по выращиванию кристаллов сложных растворов  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  построена фазовая диаграмма системы  $\text{LiNbO}_3$ - $\text{LiTaO}_3$ , в которой наблюдается широкое разделение линий жидкой и твердой фазы. Установлено, что твёрдая фаза  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  обогащена Ta по сравнению с жидкой фазой. Установлено, что в кристаллах диаметром 20 мм и длиной 20 мм, синтезированных из большого объема исходной шихты, изменение в концентрации Ta вдоль оси роста кристалла практически отсутствует.
5. Установлен линейный характер изменения температуры Кюри в зависимости от состава кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ - $\text{LiTaO}_3$ , находящийся в диапазоне температур от  $T_K=650$  °C ( $\text{LiTaO}_3$ ) до  $T_K=1160$  °C ( $\text{LiNbO}_3$ ).
6. Установлено, что скорости ПАВ в синтезированных кристаллах  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  занимают промежуточное значение между скоростями ПАВ в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ . Для кристалла  $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$  скорость поверхностных акустических волн в YZ-срезе составила  $V = 3440$  м/с.
7. Продемонстрировано преимущество распространения ПАВ в слоистой структуре  $41^\circ$  YX-среза кристалла  $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$  по сравнению с аналогичным срезом объёмного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  (увеличение скорости ПАВ), что является весьма перспективным для создания ПАВ-устройств, к которым предъявляются высокие требования к температурно-частотным характеристикам.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Wood I. G. Optical birefringence study of the ferroelectric phase transition in lithium niobate tantalate mixed crystals:  $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  / I. G. Wood, P. Daniels, R. H. Brown and A. M. Glazer // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20, № 23. – 235237 (5 p.).

2. Kawamata A. Non-hysteresis and perfect linear piezoelectric performance of a multilayered lithium niobate actuator / A. Kawamata, H. Hosaka and T. Morita // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2007. – V. 135 (2). – P. 782-786.
3. Shrout T. R. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT / T. R. Shrout and S. J. Zhang // *J. Electroceram.* – 2007. – V. 19. – P. 113-126.
4. Nakamura K. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO<sub>3</sub> plates with a ferroelectric inversion layer / K. Nakamura and H. Shimizu // *Ferroelectrics*. – 1989. – V. 93 (1). – P. 211-216.
5. Samuelsen E.J. The ferroelectric phase transition in LiTaO<sub>3</sub> studied by neutron scattering / E.J. Samuelsen and A.P. Grande // *Z. Physik*. – 1976. – V. 24. – P. 207-210.
6. Volk T. Lithium niobate: defects, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk and M. Wöhlecke – Berlin: Springer, 2008. – P. 10-14.
7. Sugak D. In-situ investigation of optical absorption changes in LiNbO<sub>3</sub> during reducing/oxidizing high temperature treatments / D. Sugak, Ya. Zhydachevskii, Yu. Suhak, O. Buryy, S. Ubizskii, I. Solskii, M. Schrader and K. D. Becker // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – V. 19. – 086211 (12 p.).
8. Ballandras S. A new triply rotated quartz cut for the fabrication of low loss IF SAW filters / S. Ballandras, W. Steichen, E. Briot, M. Solal // *IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics and Freq. Control Symp. Proc.* – 2004. – V. 51, № 1. – P. 121-126.
9. Кондратьев С. Н. Материалы для устройств на поверхностных акустических волнах / С. Н. Кондратьев, Е. А. Петржик // *Зарубежная радиоэлектроника*. – 1986. – № 1. – С. 31-41.
10. Hashimoto K. *Surface Acoustic Wave Devices in Telecommunications: modeling and simulation* / K. Hashimoto – Tokyo: Springer, 2000. – P. 330.
11. Ichikawa S. 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.
12. Chou M. 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.
13. 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.
14. Fukuda T. Solid-solution LiTa<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> single crystal growth by Czochralski and edge-defined film-fed growth technique / T. Fukuda, H. Hirano // *J. Crystal Growth*. – 1976. – V. 35 – P. 127-132.

15. Shimura F. Crystal growth and fundamental properties of  $\text{LiNb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$  / F. Shimura, Y. Fujino // *J. Crystal Growth*. – 1977. – V. 38. – P. 293-302.

### СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Roshchupkin D., Emelin E., Mololkin A. et al. Single crystals of ferroelectric lithium niobate-tantalate  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  solid solutions for hightemperature sensor and actuator applications // *Acta Cryst. B: Structural Science*. – 2020. – V. 76, № 1. – P. 1071-1076.
2. Сосунов А.В., Пономарев Р.С., Мололкин А.А. и др. Влияние структуры приповерхностного слоя ниобата лития на характеристики оптических волноводов // *Кристаллография*. – 2020. – том 65, № 5. – С. 818-823.
3. Мололкин А.А., Рошупкин Д.В., Емелин Е.В., Фахртдинов Р.Р. Особенности высокотемпературной монодоменизации конгруэнтных сегнетоэлектрических кристаллов твердого раствора  $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$  // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 2021. – том 24, № 1. – С. 34-39.
4. Roshchupkin D., Emelin E., Plotitcina O, Mololkin A. and Telminov O. Scanning Electron Microscopy Investigation of Surface Acoustic Wave Propagation in a  $41^\circ$  YX-Cut of a  $\text{LiNbO}_3$  Crystal/Si Layered Structure // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – 1082 (1-11 p.).
5. D. Roshchupkin, E. Emelin, O. Plotitcyna, R. Fahrtdinov, D. Irzhak, V. Karandashev, S. Sakharov, A. Mololkin, B. Redkin, H. Fritze and Yu. Suhak. Single Crystalline Ferroelectric Lithium Niobate-tantalate  $\text{Li}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$  Solid Solutions for High-temperature Sensor and Actuator Applications // 1st IFSA Frquency & Time Conference (IFTC' 2019). – 25-27 September 2019. – Tenerife, Canary Islands. – P. 15-16.
6. D. Roshchupkin, E. Emelin, O. Plotitcyna, R. Fahrtdinov, D. Irzhak, B. Redkin, A. Mololkin, H. Fritzse, Yu. Suhak. Advanced Ferroelectric  $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$  Crystal: Crystal Growth, Crystal Structure, Physical Properties // *International Conference on Electron, Positron, Neutron and X-ray Scattering under the External Influences*. – 21-26 October 2019. – Erevan-Megri, Armenia. – P. 13.