

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

На правах рукописи

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:

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

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Черноголовка

2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Обзор свойств пьезоэлектрических кристаллов, используемых в акустоэлектронике	11
1.1. Физические свойства традиционных пьезоэлектрических кристаллов ...	11
1.1.1. Кварц	11
1.1.2. Берлинит.....	12
1.1.3. Тетраборат лития.....	13
1.1.4. Ортофосфат галлия	14
1.1.5. Кристаллы семейства кальций-галлий-германатов	15
1.2. Физико-химические свойства кристаллов LiNbO_3 , LiTaO_3 и твердых растворов (ТР) сегнетоэлектрических сложных перовскитов с общей формулой $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$	17
1.2.1. Фазовые диаграммы и термодинамические функции	17
1.2.2. Кристаллическая структура и физико-химические свойства монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3	21
1.2.3. $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$	25
Выводы к главе 1	26
Глава 2. Синтез и высокотемпературная монодоменизация сегнетоэлектрических кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$	27
2.1. Синтез кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ с различным соотношением Nb/Ta.....	27
2.2. Высокотемпературная монодоменизация сегнетоэлектрических кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$	41
Выводы к главе 2.....	48
Глава 3. Исследование структурного совершенства выращенных кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$	50

3.1. Определение параметров элементарной ячейки выращенных кристаллов	50
3.2. Исследование структурного совершенства методом метод рентгеновской топографии.....	54
3.3. Исследования структурного совершенства методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии	57
3.4. Исследование распределения элементного состава в выращенных кристаллах методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	62
Выводы к главе 3	67
Глава 4. Исследование акустических свойств выращенных кристаллов твёрдых растворов с общей формулой $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$	68
4.1. Формирование встречно-штыревых преобразователей (ВШП) на поверхности кристаллических образцов кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ для исследования акустических свойств.....	68
4.2. Исследования поверхностных акустических волн в кристалле $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$	74
4.3. Исследование процесса распространения ПАВ в слоистой структуре 41° YX-срез кристалла $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$	81
4.3.1. Методы изготовления слоистых структур $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$	81
4.3.2. Исследования кристаллического совершенства слоистой структуры LiNbO_3/Si	86
4.3.3. Исследования процесса распространения ПАВ и ППАВ в слоистой структуре 41° YX-срез кристалла $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$	90
Выводы к главе 4	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	101
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	102

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования: Начиная с 60-х годов прошлого столетия важной и динамически развивающейся областью науки и техники стала акустоэлектроника. Доминирующим направлением акустоэлектроники является изучение возбуждения и распространения высокочастотных акустических волн и взаимодействие их с электрическими полями и электронами в твердом теле. В настоящее время развитие акустоэлектроники в основном определяется появлением новых пьезоэлектрических монокристаллов, обладающих, в зависимости от применения, всеми или несколькими из перечисленных свойств: высокое значение коэффициента электромеханической связи (КЭМС), слабое затухание акустических волн, определённые кристаллографические срезы с нулевым температурным коэффициентом частоты (ТКЧ) акустических колебаний, малые скорости и экстремально большие скорости поверхностных (ПАВ) и объёмных акустических волн (ОАВ), термостабильность пьезоэлектрических параметров. Кристаллический кварц на протяжении последних 80 лет является основой пьезоэлектроники, однако он является слабым пьезоэлектриком ($k^2 = 0,11 \%$) и имеет фазовый переход при температуре 573°C , что стимулирует поиск новых термостабильных сильных пьезоэлектриков.

В настоящее время к наиболее важным монокристаллам, с высокими значениями КЭМС, для применения в акустоэлектронике относятся ниобат лития (LiNbO_3 , LN) и танталат лития (LiTaO_3 , LT). Они обладают одинаковой кристаллической структурой (пространственная группа $R3c$) с небольшими различиями в решеточном и позиционном параметрах [1]. Данные материалы в последнее время вызвали значительный научный и промышленный интерес благодаря своим превосходным электрооптическим, пьезоэлектрическим и акустическим свойствам. Как LiNbO_3 , так и LiTaO_3 обладают высокими пьезоэлектрическими коэффициентами (в 10-50 раз выше по сравнению с

кварцем), что позволяет их использовать не только в акустоэлектронных устройствах и датчиках, но и как актюаторы [2-4]. Однако применение танталата лития ограничено его относительно низкой температурой Кюри около 603 °С [5]. Температура Кюри для конгруэнтного ниобата лития составляет ~1140 °С, но стабильность кристалла при повышенных температурах невелика. Кристалл обладает большой концентрацией антиструктурных дефектов (Nb_{Li}), так как Nb и Li имеют одинаковые ионные радиусы [6, 7]. Проблемы, связанные с относительно низкой температурой Кюри для LT и тепловой неустойчивостью LN, могут решить кристаллы твёрдых растворов $LiNb_{(1-x)}Ta_xO_3$ с разными соотношениями изоморфных катионов.

Кроме основных отраслей применения, сегнетоэлектрические кристаллы $LiNb_{(1-x)}Ta_xO_3$ могут быть использованы для создания слоистых структур на полупроводниковых кристаллах Si или Ge. В настоящее время [8-10] слоистую структуру формируют методом соединения двух шайб краевых соединений $LiNb_{(1-x)}Ta_xO_3$ ($LiNbO_3$ и $LiTaO_3$) и Si или Ge с последующим утонением сегнетоэлектрической шайбы методами шлифовки, полировки и механохимической полировки до толщины несколько микрометров. Это позволяет решить целый ряд задач. Прежде всего, это уменьшение температурного коэффициента частоты для применения в акустоэлектронике [11-13]. В акустооптике и оптоэлектронике слоистые структуры позволяют создавать планарные оптические волноводы и оптические резонаторы в тонком слое сегнетоэлектрического кристалла [14-18]. Наличие тонкого слоя сегнетоэлектрического кристалла существенно упрощает процесс создания волноводных структур методом имплантации Ti или водородного обмена. Также тонкие монокристаллический слои сегнетоэлектрических кристаллов с общей формулой $LiNb_{(1-x)}Ta_xO_3$ позволяют формировать в них доменные структуры нанометровых размеров [19-21].

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.

Ключевой проблемой, замедляющей исследование пьезоэлектрических и акустических свойств $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, является сильная дефектность получаемых монокристаллов, основными типами дефектов в выращенных кристаллах являются: трещины, двойники, поры, газовые включения и упругие напряжения. В результате чего нет возможности изготовить, конкретные акустоэлектронные устройства, которые необходимы для измерения пьезоэлектрических модулей, скорости распространения ПАВ, ОАВ и температурно-частотных коэффициентов.

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 монокристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, 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 монокристаллизации 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 решена задача по монодоменизации кристаллов сложных растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, потенциально должна решить проблему высокотемпературной монодоменизации сегнетоэлектрических монокристаллов 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 LiNbO_3 - 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 и национальных конференциях:

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 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.

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.

В первой главе содержится обзор свойств пьезоэлектрических кристаллов, используемых в акустоэлектронике и которые необходимо учитывать для новых перспективных материалов для акустоэлектроники, акустооптики и оптоэлектроники.

Вторая глава посвящена процессу синтеза и высокотемпературной монодоменизации сегнетоэлектрических кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$. Эти исследования включают в себя оптимизацию процесса роста кристаллов, определения оптимальной скорости вращения и скорости вытягивания кристаллов из расплава.

В третьей главе проведено исследование структурного совершенства выращенных кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, определены параметры элементарной ячейки выращенных кристаллов, исследовано структурное совершенство кристаллов методами рентгеновской топографии и дифрактометрии, исследовано распределения элементного состава в выращенных кристаллах методом рентгенофлуоресцентного анализа.

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 LiNbO_3/Si .

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 пьезоэлектрических монокристаллов, применяемых в акустоэлектронике, акустооптике и оптоэлектронике.

В разделе 1.1 рассматриваются физические свойства традиционных пьезоэлектрических материалов.

В разделе 1.2. представлены физико-химические свойства кристаллов LiNbO_3 , LiTaO_3 и твердых растворов сложных сегнетоэлектрических кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$.

1.1. Физические свойства традиционных пьезоэлектрических кристаллов

1.1.1. Кварц

Кварц (двуокись кремния) SiO_2 – монокристалл, механически прочный (твердость равна 7 по шкале Мооса), плотность равна $2,65 \text{ г/см}^3$, температура плавления – $1750 \text{ }^\circ\text{C}$. Кристаллы кварца относятся к пространственному классу симметрии 32. При температуре $573 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит фазовый переход из α -модификации в β -модификацию. Кварц химически стоек, он не растворяется во многих щелочах и кислотах. Растворяется в плавиковой кислоте (HF) и в щелочах KOH и NaOH при температурах более $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Благодаря довольно низкой плотности, скорости ПАВ в SiO_2 имеют величины порядка 3000 м/с , в зависимости от выбранного среза и направления распространения, коэффициент электромеханической связи составляет $\sim 0,1\text{--}0,2 \text{ \%}$. Срезы кристаллов SiO_2 обладают уникальной

температурной стабильностью, однако имеют низкий коэффициент электромеханической связи (КЭМС).

Длительное время *ST*-срез кварца был утвержден разработчиками как промышленно-стандартный срез для устройств с повышенными требованиями к температурной стабильности. Однако продолжается поиск и других срезов кристаллического кварца. В частности, приемлемые результаты показал новый трехповоротный срез $YXslb/-20^\circ/-35,5^\circ/20^\circ$ [22]. Его температурно-частотные характеристики сопоставимы с *ST*-срезом кристалла SiO_2 . В новом срезе значение КЭМС незначительно выше, чем у *ST*-среза монокристаллического кварца (0,173 % по сравнению с 0,11 % для *ST*-среза SiO_2). У среза $YXslb/-20^\circ/-35,5^\circ/20^\circ$ монокристаллического кварца большее значение скорости распространения ПАВ ($V = 3444$ м/с), что является более предпочтительным для реализации высокочастотных устройств, при заданной топологии и стандартной технологии изготовления. Однако монокристаллический кварц благодаря довольно низким значениям КЭМС и низкой температуре фазового перехода 573 °С, невозможно использовать для изготовления высокотемпературных пьезоэлектрических актюаторов.

В настоящее время освоено массовое серийное выращивание относительно дешевых монокристаллов кварца размером до 80 мм и отдельных кристаллов размером до 150–300 мм. Следует отметить, что стоимость кристаллов нелинейно возрастает с увеличением размеров.

1.1.2. Берлинит

Берлинит $AlPO_4$ – синтетический монокристалл, обладающий такой же кристаллической структурой, как и монокристаллический кварц. Твёрдость по шкале Мооса 6,5, плотность $2,65$ г/см³. При температуре Кюри 584 °С происходит фазовый переход из α -модификации в β -модификацию.

Скорость распространения ПАВ в AlPO_4 варьируется в диапазоне 2700–3150 м/с, величина КЭМС составляет ~0,5 %. По сравнению с SiO_2 , AlPO_4 имеет более выраженные пьезоэлектрические свойства и большие значения КЭМС. Также как и у монокристаллического кварца, постоянные жесткости и податливости имеют положительные и отрицательные температурные коэффициенты, что обеспечивает наличие срезов с нулевым ТКЗ. Из однократно повернутых срезов AlPO_4 лучшие характеристики имеет срез (0° ; $80,4^\circ$; 0°), у которого КЭМС равен 0,63 %, что практически в 6 раз превышает значения КЭМС для ST -среза монокристалла кварца, и нулевые значения ТКЗ, однако он уступает ST -срезу кристалла кварца по дифракционным свойствам [23]. Срез AlPO_4 ($76,8^\circ$; 90° ; $11,5^\circ$) сочетает хорошие температурно-частотные характеристики ($\text{ТКЗ} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$) и минимальную дифракцию.

Основная трудность при выращивании кристаллов AlPO_4 состоит в существовании двойников, существенно снижающих качество монокристаллов, которое приводит к увеличению акустических потерь. Стоит обратить внимание, что данный материал нельзя использовать для изготовления датчиков для определения состава газа, температуры и давления, которые необходимо использовать при температурах выше 700°C , из-за низкой температуры фазового перехода 584°C .

1.1.3. Тетраборат лития

Тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в отличие от монокристаллов кварца и берлинита не подвержен эффекту двойникования, благодаря чему акустические потери сведены к минимуму. Плотность тетрабората лития составляет $2,45 \text{ г/см}^3$, твердость равна 5,5–6 по шкале Мооса, температура плавления 917°C .

Наиболее интересен срез (90° ; 90° ; 90°), у которого КЭМС равен 1,2 %, что в 11 раз превышает значение для ST -среза кристалла кварца. Зависимость

ТКЗ от температуры имеет параболический характер с минимумом при температуре 11 °С. Относительное изменение времени задержки в интервале температур от 0 до 40 °С составляет $60 \cdot 10^{-6}$ [24].

Скорости ПАВ в монокристаллах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ имеют значения, достаточно близкие к значениям скоростей ПАВ в монокристаллах LiNbO_3 . Обладая довольно большим значением КЭМС и хорошей температурной стабильностью, $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ чаще всего используется для широкополосных фильтров промежуточных частот. Температурно-компенсированные срезы ($0^\circ; 75^\circ; 75^\circ$) и ($45^\circ; 90^\circ; 70^\circ$).

Основным недостатком данного кристаллического материала служит значительная генерация объемных волн, что требует принятия специальных мер по уменьшению их влияния на характеристики фильтров [25]. Кроме того, из-за относительно низкой температуры плавления $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ невозможно использовать для изготовления высокотемпературных пьезоэлектрических актюаторов, которые используются при температурах до 1000 °С

1.1.4. Ортофосфат галлия

Ортофосфат галлия GaPO_4 в отличие от кристаллического кварца имеет более высокую температуру фазового перехода 970 °С. Этот факт делает монокристаллы GaPO_4 весьма привлекательным для применения в качестве подложек для высокотемпературных датчиков. Твёрдость по шкале Мооса составляет 5,5, а плотность равна 3,26 г/см³.

Для данного материала характерны более высокое значение КЭМС по сравнению с кварцем, наличие термостабильных ориентаций, большая устойчивость к двойникованию, сравнимые или лучшие чем у кварца, реализуемые значения относительной ширины полосы пропускания акустоэлектронных устройств [26]. Меньшая на 30% по сравнению с *ST*-

срезом кристалла кварца скорость ПАВ обеспечивает возможность изготовления более миниатюрных устройств.

Отмеченные отличительные черты позволяют GaPO_4 стать альтернативой кварцу в высокотемпературных применениях. Срез монокристаллического GaPO_4 (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. Кроме того, хоть КЭМС у ортофосфата галлия выше, чем у кварца, данного значения КЭМС недостаточно чтобы использовать его в качестве подложек для высокотемпературных актюаторов.

1.1.5. Кристаллы семейства кальций-галлий-германатов

Это семейство содержит более 60 кристаллов, принадлежащих к тому же классу тригональной симметрии (классу 32), что и кварц. В настоящее время продолжается изучение свойств уже известных кристаллов этого семейства и синтез новых кристаллов. Акустические свойства данных кристаллов схожи с акустическими свойствами кварца. Среди новых кристаллов прежде всего необходимо выделить лангасит и два его изоформа – ланганит и лангатат.

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (лантан-галлиевый силикат) – синтетический монокристалл, впервые полученный в России в начале 80-х годов. Выращивается традиционным методом Чохральского из расплава [27]. $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ обладает уникальными термическими, пьезоэлектрическими и диэлектрическими свойствами, устойчив к химическим воздействиям. Плотность составляет $5,75 \text{ г/см}^3$, твердость по шкале Мооса равна 6,6,

температура плавления 1475 °С. $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ имеет высокую температурную стабильность, сравнимую со стабильностью кварца, а значение КЭМС порядка 0,3 %, что практически в 3 раза больше, чем у монокристаллического SiO_2 [28]. По расчетным данным [29], срезы $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (0° ; 130° – 170° ; 15° – 35°) имеют КЭМС в 3,5–4,5 раза выше, чем у кварца. В срезе (0° ; 143° ; 24°) большое значение КЭМС (0,42 %) сочетается с нулевым ТКЗ, а в срезе (0° ; 150° ; $23,9^\circ$) при высоком значении КЭМС (0,5 %) существует нулевое значение угла φ .

Экспериментальные и расчетные данные показывают, что характеристики распространения ПАВ в $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{NbO}_{14}$ очень похожи на аналогичные характеристики в $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с несколько большими (примерно на 15 %) значениями КЭМС, большим более чем в два раза диапазоном изменения ТКЗ и более низкими (приблизительно на 5 %) значениями фазовых скоростей. Основные срезы $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{NbO}_{14}$, представляющие интерес для ПАВ-устройств: (0° ; 130° – 17° ; 22° – 35°) [29]. В этих срезах наблюдается сочетание нулевого значения угла φ с большим значением КЭМС при небольшом значении ТКЗ (не превышающем $10 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$), например, в срезе (0° ; 146° ; $23,5^\circ$) скорость ПАВ составляет 2668 м/с, $k^2 = 0,53$ %, $\varphi = 0^\circ$, $\text{ТКЗ} = -9,7 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$.

Лангатат $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ по свойствам похож на $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{NbO}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, однако отличается от них немного меньшим значением скоростей ПАВ. В целом, более низкие значения скоростей ПАВ новых материалов предоставляют превосходные возможности по уменьшению размеров изготавливаемых на их основе технических устройств.

Лангасит, ланганит, лангатат имеют два основных недостатка. Во-первых, они имеют разориентированную 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 монокристаллов. Следует отметить, что в

настоящее время проблема структурного совершенства данных монокристаллов практически решена.

1.2. Физико-химические свойства кристаллов LiNbO_3 , LiTaO_3 и твердых растворов (ТР) сегнетоэлектрических сложных перовскитов с общей формулой $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$

1.2.1. Фазовые диаграммы и термодинамические функции

Сегнетоэлектрические монокристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 являются самыми востребованными материалами в акустоэлектронике, акустооптике и оптоэлектронике, так как обладают большими значениями пьезомодулей [30-32]. Данные кристаллы были впервые выращены методом Чохральского в середине 60-х годов прошлого столетия [33-37].

Авторы работы [39] изучали систему $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, используя методы дифференциально-термического и рентгенофазового анализа, измерения плотности и впервые построили диаграмму состояния. Исходными компонентами для сплавов служили пятиокись ниобия и карбонат лития. В данной системе установлено существование четырёх ниобатов лития следующих составов: $\text{Li}_2\text{O}\cdot 14\text{Nb}_2\text{O}_5$ с температурой плавления $T_{\text{п}} = 1268$ °С, $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{Nb}_2\text{O}_5$ $T_{\text{п}} = 1200$ °С, LiNbO_3 с $T_{\text{п}} = 1253$ °С, Li_3NbO_4 с $T_{\text{п}} = 1408$ °С.

Образование матаниобата лития происходит в области концентраций Nb_2O_5 от 40 до 60 молярных процентов в температурном интервале 1201-1250 °С. Образцы сплава имели коричневый цвет из-за потери кислорода. После нагревания в окислительной атмосфере при температуре 1100 °С они приобретали матово-жёлтый цвет. С увеличением концентрации карбоната лития восстановление LiNbO_3 уменьшается и сплав становится бесцветным. Плотность LiNbO_3 равна 4,82 г/см³ [39].

Позднее фазовая диаграмма вблизи кристаллизации метаниобата лития была уточнена в работе [40]. Было найдено, что конгруэнтному расплаву

ниобата лития соответствует соотношению компонентов $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 0,946$. Уточнённая фазовая диаграмма представлена на рисунке 1.

Рейзман в работе [41] изучал систему $\text{Li}_2\text{O}(\text{Li}_2\text{CO}_3)\text{-Ta}_2\text{O}_5$ в области концентраций Ta_2O_5 45-100 мол. % методом рентгеноструктурного анализа. Образцы танталата лития получились спеканием Ta_2O_5 и Li_2CO_3 в твёрдом состоянии при температуре 1350 °С. Автор установил существование следующих танталатов: $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ и $3\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$. По данным работ [42-47] в квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{O}\text{-Ta}_2\text{O}_5$ образуется пять сложных оксидов Li_7TaO_6 (7:1), Li_5TaO_5 (5:1), Li_3TaO_4 (3:1), LiTaO_3 (1:1) и LiTa_3O_8 (1:3), находящиеся в равновесии до 900 °С с шестью гетерогенными областями $[\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{L-Ta}_2\text{O}_5]$ (I), $[\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8]$ (II), $[\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3]$ (III), $[\text{Li}_5\text{TaO}_5 + \text{Li}_3\text{TaO}_4]$ (IV), $[\text{Li}_7\text{TaO}_6 + \text{Li}_5\text{TaO}_5]$ (V), $[\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_7\text{TaO}_6]$ (VI). Уточнённая фазовая диаграмма $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{CO}_3(\text{Li}_2\text{O})$ представлена на рисунке 2.

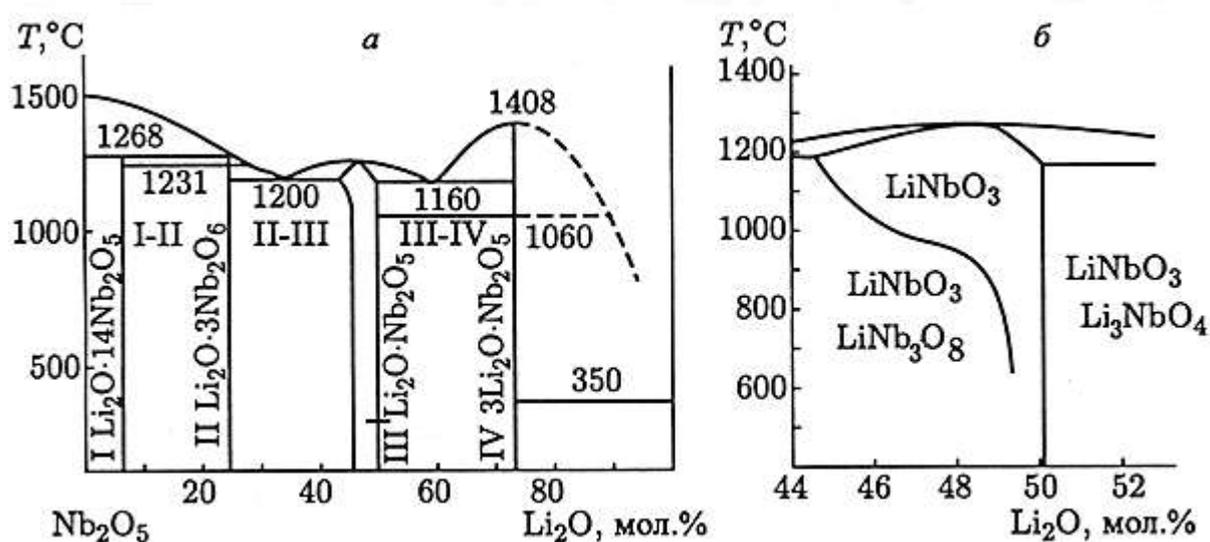


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма $\text{Li}_2\text{O}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (а) и фрагмент соответствующий фазе LiNbO_3 (б) [26]

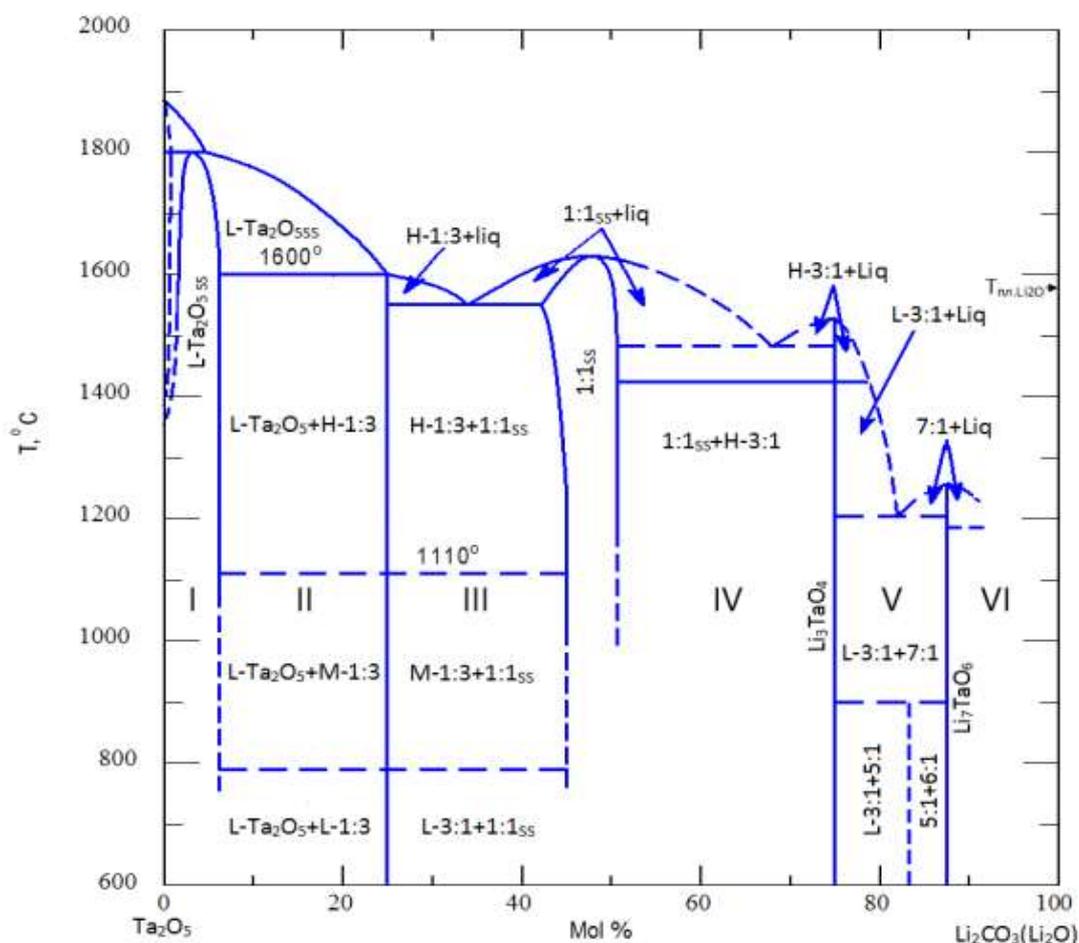


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма Ta_2O_5 - $Li_2CO_3(Li_2O)$ [33]

В работе [48] авторами были изучены температурные зависимости теплоёмкости, теплопроводности и коэффициента линейного расширения ниобата лития. В таблице 1 представлены усредненные данные по теплоёмкости.

На рисунке 3 представлена ключевая с точки зрения практического использования температурная зависимость коэффициента линейного расширения монокристаллов метаниобата лития в направлениях вдоль тригональной оси и перпендикулярно ей [48]. Из рисунка видно, что монокристаллы ниобата лития имеют ярко выраженную анизотропию коэффициента линейного расширения.

Таблица 1 – Усреднённое значение теплоёмкости LiNbO_3 (кал/моль·град) [48]

T, °K	C _p						
80	4,80	160	14,40	240	20,40	320	23,55
90	6,30	170	15,40	250	20,90	330	23,85
100	7,70	180	16,35	260	21,35	340	24,10
110	8,90	190	17,30	270	21,85	350	24,40
120	10,10	200	18,15	280	22,20	360	24,65
130	11,25	210	18,75	290	22,55	370	24,85
140	12,35	220	19,35	300	22,90	380	25,05
150	13,40	230	19,90	310	23,25	390	25,35

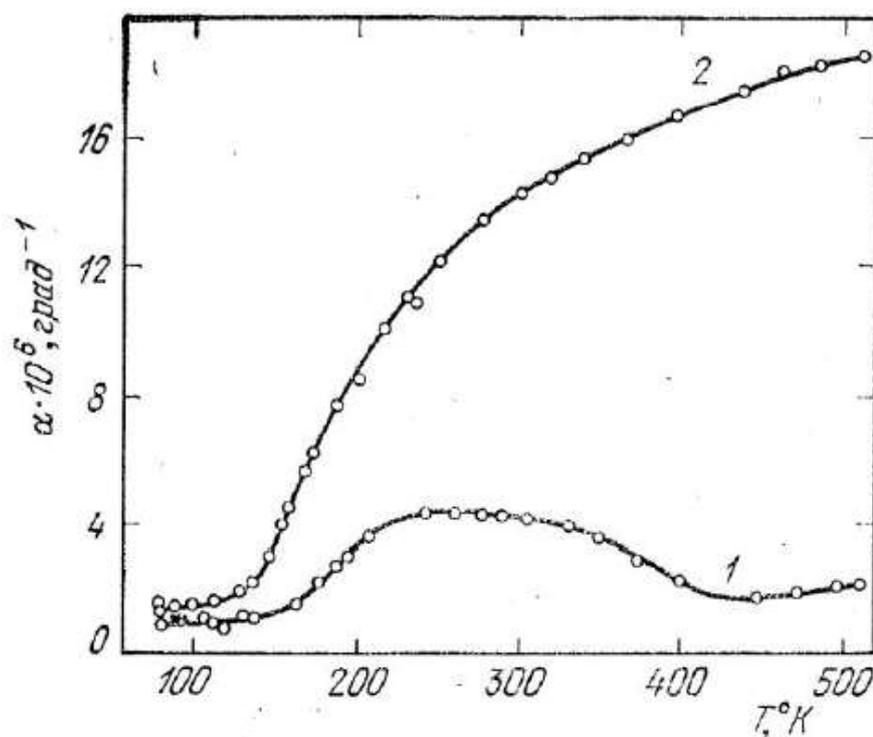


Рисунок 3 – Температурная зависимость коэффициента линейного расширения LiNbO_3 [48]. 1 – измерения вдоль тригональной оси, 2 – измерения перпендикулярно тригональной оси.

1.2.2. Кристаллическая структура и физико-химические свойства монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3

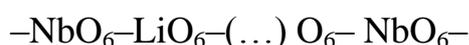
Авторами в работах [49, 50] впервые была изучена кристаллическая структура метаниобата лития методом Дебая-Шеррера, при использовании рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0,19373$ нм и Mn-фильтром. В таблице 2 приведены межплоскостные расстояния, индексы отражающих плоскостей и соотношение интенсивностей, полученные при изучении порошкограмм.

Таблица 2 – Рентгенодиффракционные данные LiNbO_3 [49]

d, Å	I/I ₀ , %	hkl	d, Å	I/I ₀ , %	hkl	d, Å	I/I ₀ , %	hkl
3,75	100	012	1,514	80	214	1,124	80	226
2,58	80	110	1,489	60	300	1,101	50	402
2,30	50	006	1,364	60	208	1,068	60	309
2,25	60	113	1,318	60	119	1,061	60	404
2,12	80	202	1,287	60	220	1,050	60	1112
1,715	100	116	1,249	60	306	1,005	70	318
1,641	80	112	1,217	70	312	0,981	80	324
1,610	50	108						

По результатам рентгенодифракционных исследований были определены параметры элементарной ячейки в гексагональном представлении: $a = 5,150$ Å, $c = 13,816$ Å, $c/a = 2,69$; в ромбоэдрическом представлении $a = 5,482$ Å, $\alpha = 56^\circ 02'$.

Расположение ионов в кристаллической ячейке метаниобата лития было установлено известными методами рентгеноструктурного анализа. Структура ниобата лития представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку кислородных ионов с определенной последовательностью чередования заселенных и незаселенных октаэдров вдоль гексагональной оси. В структуре LiNbO_3 имеет место следующее чередование:



Отличие ячейки LiNbO_3 от перовскитной состоит в том, что кислородные октаэдры в перовскитах соприкасаются только вершинами, а в решётке ниобата лития они имеют общие грани и рёбра.

В кристаллах LiNbO_3 имеет место значительное смещение ионов от симметричного положения, в отличие от других сегнетоэлектриков. Ион ниобия расположен на расстояниях $0,897 \text{ \AA}$ от одной и $1,413 \text{ \AA}$ от другой ближайшей плоскости кислородных атомов. Для иона лития характерны расстояния $0,714$ и $1,597 \text{ \AA}$ соответственно. Таким образом, для достижения параэлектрического состояния или изменения вектора поляризации необходимы значительные межатомные смещения.

Пространственная группа симметрии LiNbO_3 — $R3c$, параметры ячейки в ромбоэдрическом и гексагональном представлении приведены в сводной таблице 3. Ромбоэдрическая ячейка содержит две формульные единицы LiNbO_3 , гексагональная – шесть.

Кристаллы LiNbO_3 при комнатной температуре состоят из слоёв кислородных атомов, расположенных приблизительно в гексагональной плотнейшей упаковке. Фрагменты кристаллической структуры ниобата лития показаны на рисунке 4. Основу структуры составляют кислородные октаэдры O_6 , соединенные между собой так, что у них имеются общие грани и ребра. Кислородный каркас построен по типу плотнейшей гексагональной упаковки. Образованные кислородными ионами октаэдрические пустоты на $1/3$ заполнены Nb и $1/3$ ионами Li, остальные вакантные. Октаэдр с ионом Nb образует общую грань с вакантным октаэдром, который в свою очередь образует грань октаэдра, занятого ионом лития. Через $c/2$ размещение металлических ионов повторяется: Nb занимает четвёртый октаэдр, пятый – остаётся вакантным и Li находится в шестом октаэдре. Далее ячейка повторяется.

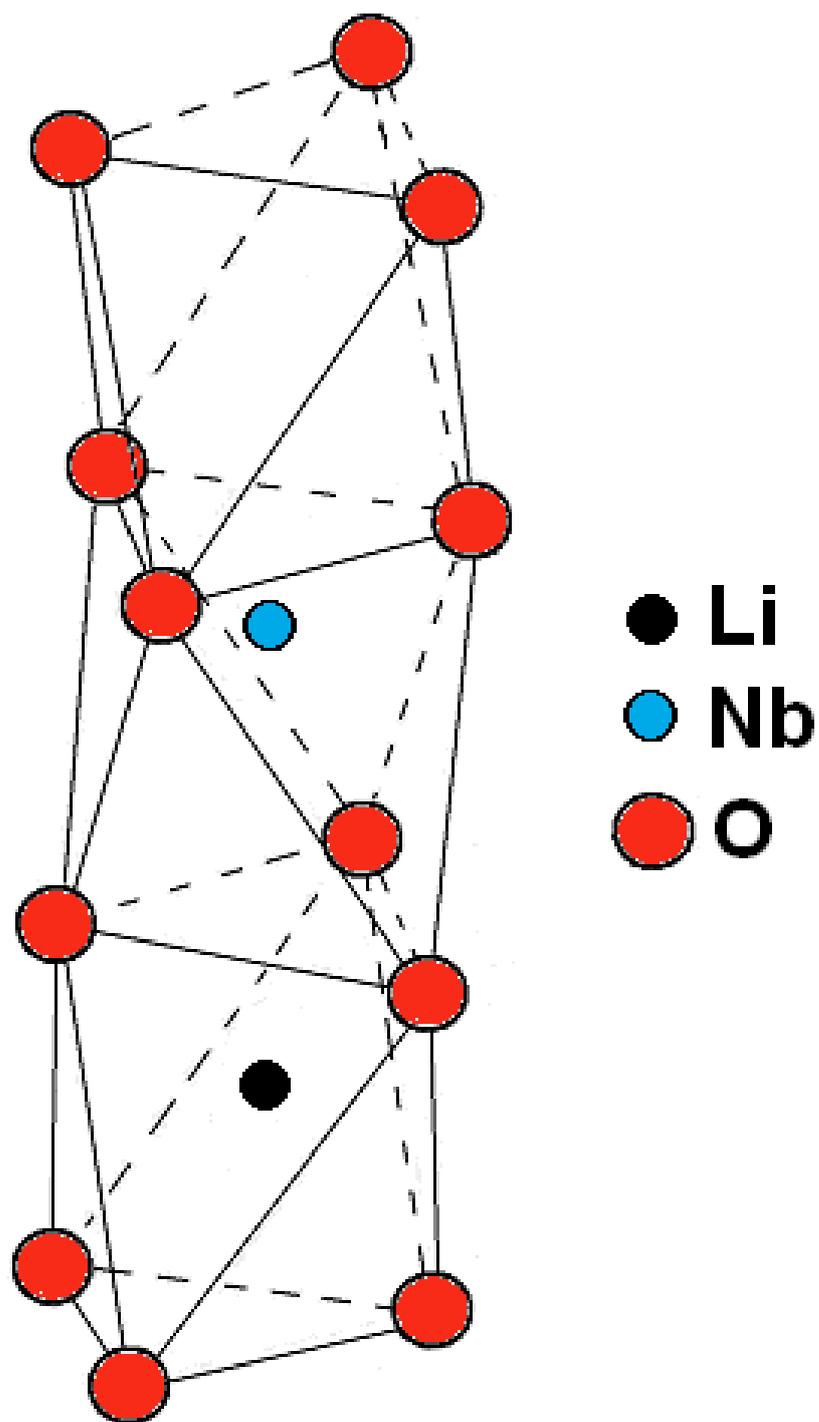


Рисунок 4 – Фрагмент кристаллической структуры LiNbO_3

В таблице 3 приводятся некоторые экспериментальные данные по физико-химическим свойствам монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 .

Таблица 3 – Физико-химические константы монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3
[51]

№	Свойство	Экспериментальные данные для LiNbO_3	Экспериментальные данные для LiTaO_3
1	Плотность монокристаллов, г/см^3	4,612	7,454
2	Твердость по шкале Мооса	5	6,7
3	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	1260	1650
4	Параметры ячейки: ромбоэдрическая a , Å α гексагональная a , Å C , Å	$5,47 \pm 0,3$ $56^\circ 43'$ $5,147$ $13,856$	 $5,143$ $13,756$
5	Температура Кюри, $^\circ\text{C}$	1170 1210	660 ± 10
6	Показатели преломления при $\lambda = 600$ нм	$n_o = 2,2967$ $n_e = 2,2082$	$n_o = 2,175$ $n_e = 2,180$
7	Двулучепреломление при $\lambda = 600$ нм	$\Delta n = -0,0885$	$\Delta n = 0,005$
8	Коэффициент термического расширения $\alpha \parallel a$ оси $\alpha \parallel C$ оси	$16,7 \cdot 10^{-6}$ $2,0 \cdot 10^{-6}$	$16,1 \cdot 10^{-6}$ $4,1 \cdot 10^{-6}$
9	Удельное сопротивление, ом/см при: 400 $^\circ\text{C}$	$5 \cdot 10^8$	$7,4 \cdot 10^8$
10	Скорость звука, см/сек $\parallel C$ оси $\perp C$ оси	$7,5 \cdot 10^5$ $3,7 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^5$ $3,5 \cdot 10^5$
11	Диэлектрическая проницаемость	$\epsilon_{11}^S = 44; \epsilon_{33}^S = 29;$ $\epsilon_{11}^T = 84; \epsilon_{33}^T = 30.$	$\epsilon_{11}^S = 41; \epsilon_{33}^S = 43;$ $\epsilon_{11}^T = 51; \epsilon_{33}^T = 45.$
12	Пьезоэлектрические постоянные d_{ij} , 10^{-11} Кл/Н	$d_{15} = 6,8; d_{22} = 2,1;$ $d_{31} = -0,1; d_{33} = 1,9.$	$d_{15} = 2,6; d_{22} = 0,7;$ $d_{31} = -0,2; d_{33} = 0,8.$
13	Коэффициент электромеханической связи, %	$k_{22} = 29,3; k_{31} = 4,6;$ $k_{33} = 47,8.$	$k_{15} = 31,1; k_{31} = 3,4;$ $k_{33} = 37,9.$

1.2.3. $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Кристаллы $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ относятся к пространственной группе симметрии, что и монокристаллы ниобата и танталата лития, в сегнетоэлектрической фазе имеют симметрию – C ($R3c$). Элементами симметрии являются ось третьего порядка (полярная ось кристалла) и три плоскости, отражение от которых сочетается с частичной трансляцией по оси на половину периода решетки вдоль этой оси. При температурах от 610 до 1190 °С [52], в зависимости от соотношения Nb/Ta, наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход в centrosymmetric параэлектрическую фазу.

Впервые авторами работы [53] при температуре ниже 1100 °С была построена фазовая диаграмма $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$ представленная на рисунке 5. В тройной квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$ возможно существование ряда сложных оксидов с различными вариациями состава в зависимости от соотношения изоморфных катионов к оксиду лития.

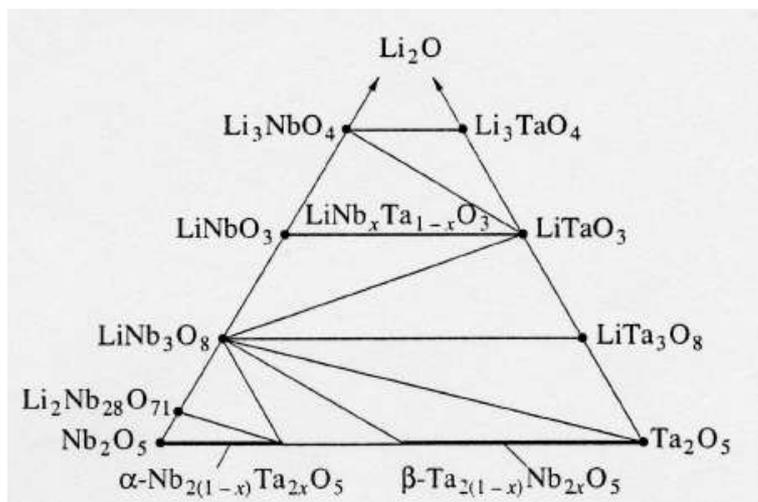


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$ [53]

Как видно из фазовой диаграммы при концентрации оксида лития 50 %, возможно образование непрерывного ряда твердых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, от LiNbO_3 до LiTaO_3 .

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 [54]. Авторам работы [52] 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. В следствии чего в литературе отсутствуют данные о пьезоэлектрических, акустоэлектрических и диэлектрических свойствах данных кристаллов.

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, акустооптике, оптоэлектронике. Одним из таких перспективных материалов является кристалл $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, который соединяет в себе лучшие свойства кристаллов LiNbO_3 (высокие значения пьезомодулей) и LiTaO_3 (высокая термостабильность).

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 высокотемпературная монокристаллизация сегнетоэлектрических кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Глава 2 посвящена решению задачи синтеза и монокристаллизации сегнетоэлектрических кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$.

В разделе 2.1 определяются основные параметры процесса синтеза кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ методом Чхральского.

В разделе 2.2. оптимизируется процесс монокристаллизации $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ кристаллов.

2.1. Синтез кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ с различным соотношением Nb/Ta

Выращивание кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ существенно отличается от выращивания кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 , так как ниобат и танталат лития имеют различные температуры Кюри и плавления. Температура Кюри, из-за широкой области гомогенности, от 44,5 до 50,5 мол. % Li_2O , варьируется, как для ниобата, так и для танталата лития. Конгруэнтному составу LiNbO_3 , соответствует 48,6 мол. % Li_2O , при этом T_K равна 1143 °С, а стехиометрическому составу 50 мол.% Li_2O и T_K равна 1190 °С. Идентичная картина наблюдается для кристаллов LiTaO_3 , конгруэнтному составу LiTaO_3 , соответствует 48,7 мол.% Li_2O , при этом T_K равна 607 °С, а стехиометрическому составу 50 мол. % Li_2O и T_K равна 660 °С. Кроме существенных отличий в температурах Кюри, кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 обладают различными температурами плавления 1240 °С и 1650 °С соответственно. Данные существенные отличия необходимо учитывать при выращивании кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, вследствие чего на первом этапе были выращены конгруэнтные кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 ,

которые на следующем этапе были использованы в качестве исходных материалов для выращивания кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$.

В качестве исходных материалов для синтеза метаниобата и метатанталата лития использовалась пятиокись ниобия, пятиокись тантала и углекислый литий все порошки квалификации осч-11-3. Особенности приготовления шихты для синтеза LiNbO_3 и LiTaO_3 в лабораторных условиях являются: просеивание исходных реактивов, просушивание до полного удаления влаги и тщательное перемешивание в тefлоновой ступке. Для избежания распыления перемешивание производится в небольших боксах. Приготовленная шихта хранится в стеклянных банках с притёртой пробкой в эксикаторах, так как на воздухе шихта впитывает влагу и на поверхности появляется голубоватый налёт. Синтез соединения ниобата лития производился в твёрдой фазе в платиновой чашке при температуре 1100 °С на воздухе в течении 90 минут. Синтез танталата лития производился при температуре 1220 °С. Полнота прохождения реакции в твёрдой фазе контролировалась методом рентгенофазового анализа.

Монокристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 , были выращены методом Чохральского, на установке НИКА-3М, представленной на рисунке 6. Данная модернизированная установка позволяет получать качественные монокристаллы, обладает совершенной аппаратурой со стабилизацией температуры расплава в несколько десятых долей градуса. В качестве материала тигля используется платина высокой чистоты. Нагрев тигля с шихтой осуществляется токами высокой частоты. Такой метод нагрева имеет большие преимущества перед омическим нагревом вследствие меньшей его инерционности, возможности создания практически любой атмосферы внутри камеры и исключения попадания в расплав посторонних веществ. В качестве ВЧ-генератора использовалась установка типа ВЧИ-25 с колебательной мощностью 25 кВт и частотой 430 кГц. Мощность электромагнитного потока через индуктор контролировалась по ЭДС, с наведенной в катушке манганиновой проволоки, помещённой на выходе

высокочастотного генератора и соединенной с микроамперметром. Терморегулирование осуществлялось регулятором температуры типа ВРТ-2, связанного обратной связью с трансформатором кенотронов, управляющих зажиганием тиратронов генератора.



Рисунок 6 – Модернизированная установка НИКА 3М

Температура расплава ниобата лития составляла $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$, а танталата лития составляла $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$. При автоматическом регулировании колебания температуры расплава составляли $\pm 0,5\text{ }^{\circ}$.

Эксперименты по выращивание кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 проводились из платиновых тиглей диаметром и высотой 60 мм с толщиной стенки 1 мм. Затравочные кристаллы ориентации Z, крепились платиновой проволокой на сапфировых стержнях. Скорость вращения затравки варьировалась в диапазоне 12-35 оборотов/мин, скорость вытягивания составляла 3 мм/ч. Выращенный кристалл охлаждался в течение $14\div 20$ час.

Для снятия остаточных термических напряжения выращенные кристаллы ниобата лития отжигались на воздухе при температуре 1050-1100 °С, а танталата лития при температуре 1450-1500 °С в течение 8÷12 час.

В результате большого количества опытов по выращиванию кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 были получены конгруэнтные, бесцветные, оптически однородные монокристаллы данных соединений диаметром 15÷25 мм и длиной до 50 мм, данные кристаллы в последствии были использованы в качестве исходной среды для выращивания кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$.

Стоит обратить внимание на некоторые особенности роста кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$. Скорость роста и многообразие дефектов, возникающих в кристаллах, определяется двумя группами явлений: элементарными процессами, протекающими на фазовой границе, и переносом вещества и теплоты в объёме исходной среды и кристалла.

В зависимости от распределения температур и концентраций компонентов в системе возникают три основных вида дефектов:

- Искажение формы кристаллов и связанные с эти включения;
- Неоднородное и неравномерное распределение примесей;
- Внутренние напряжения и дислокации.

Следствием этих основных дефектов могут быть трещины, блочность, изменения оптических, электрических, акустических, и других свойств кристаллов. Коэффициенты распределения для большинства примесей меньше 1. Так, по порядку примесей (Fe, Ca, Mg, Rb, K) происходит очистка кристалла по сравнению с расплавом. По другим элементам (Cu, Mn, Al, Sn) можно сказать, что их в кристалле, содержится меньше чем в расплаве.

Основным фактором, влияющим на распределение примесей в кристаллах, выращенных по методы Чохральского, является перемешивание расплава. В нашем случае, когда тигель неподвижен, перемешивание расплава осуществляется за счёт растущего кристалла. Как оказалось, при определённой критической скорости вращения кристалла наблюдается интенсивное вытягивание примесей со дна тигля. Центробежный эффект,

возникающий при вращении кристалла, вытягивает примеси со дна тигля к растущему кристаллу и отбрасывает их в стороны. Интенсивность перемешивания расплава возрастает с увеличением скорости вращения кристалла, его диаметра и с уменьшением объёма расплава в тигле. Было отмечено, что в тигле при установившемся движении расплава имеет место спиральное распределение примесей, которые внедряются в растущий кристалл, образуя спиральные неоднородности. Такое распределение примесей в кристаллах твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ подтверждается образованием доменной структуры в виде спиралей и концентрических колец.

При индукционном нагреве стенки тигля имеют более высокую температуру, чем расплав. Слои расплава, примыкающие к стенкам, поднимаются вверх вдоль тигля, вызывая конвективные потоки, которые сужают зону спирального распределения примесей в расплаве.

Качественные наблюдения подтверждаются несложными расчётами распределения примесей в кристалле. Рассмотрим форму распределения примесей по длине кристалла, выращенного по методу Чохральского. Тогда для кристалла с выпуклой изотермой имеем [55]:

$$\frac{C_2}{C_1} = \left(1 - \frac{h}{1 - g_t}\right)^{k-1} \quad (1)$$

С вогнутой изотермой имеем:

$$\frac{C_2}{C_1} = \left(1 - \frac{h}{1 - g_t}\right)^{1-k} \quad (2)$$

где C_1 и C_2 – концентрации примесей соответственно в центре и у края кристалла, h – мера кривизны фронта кристаллизации, k – коэффициент распределения примесей, g_t – закристаллизовавшаяся часть кристалла.

Анализируя данные формулы приходим к следующему заключению: при выпуклом фронте кристаллизации у краёв поперечного сечения кристалла концентрация примесей будет выше, чем в центре, а при вогнутом фронте имеет место быть обратная картина. Таким образом, термические условия системы, способствующие возникновению выпуклого фронта

кристаллизации, приводят к увеличению концентрации примесей на периферии кристалла.

Абсолютно всегда в исходной шихте присутствует совокупность примесных атомов, которые могут входить в решётку растущего кристалла следующим образом:

- Некоторые катионы входят в решётку кристалла как изоморфные примеси;
- Другие катионы распределяются по дефектным местам кристаллической решётки;
- Примеси могут образовывать химические соединения, входящие в кристаллы в виде коллоидных или микрокристаллических включений.

Ионы металлов, радиусы которых значительно отличаются от радиусов Li^+ , Nb^+ и Ta^+ и имеют другую валентность, могут внедряться в растущий кристалл как примеси, нарушающие структуру кристаллической решётки. Если ионы металлы входят в кристаллическую решётку изоморфно, кристалл приобретает окраску, характерную для этого иона в данном окружении ионами основного вещества. Зачастую кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 выращивают из платинородиевых тиглей, вследствие чего выращенные кристаллы приобретают коричневую окраску. Интенсивность окраски кристаллов напрямую зависит от содержания родия в сплаве, из которого изготовлен тигель, учитывая данную особенность для выращивания кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, был выбран платиновый тигель. Необходимо обратить внимание, что примеси, содержащиеся в исходной среде, влияют на кинетику роста кристалла – на скорость кристаллизации и совершенство выращенного кристалла. Чтобы максимально сократить число примесей, исходная среда изготавливалась путем рекристаллизации заведомо выращенных конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 .

Пристальное внимание необходимо уделить объёмным напряжениям, возникающим в процессе кристаллизации кристаллов твёрдых растворов

$\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$. В процессе роста и охлаждения в кристаллах $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ возникают термические напряжения. При достижении определённого размера растущего кристалла его отрывают от расплава путём повышения температуры ($2\text{ }^\circ\text{C} - 4\text{ }^\circ\text{C}$), а затем плавно понижают температуру расплава. При этом поверхностный слой кристалла быстро охлаждается и, сокращаясь, сжимает внутреннюю, более горячую часть, которая противодействует сжатию. В поверхностном слое кристалла возникают растягивающие напряжения, а в средней его части – объёмные напряжения сжатия. При дальнейшем охлаждении начинает сокращаться внутренняя часть кристалла, которая стремится оторваться от более охлаждённого наружного слоя. Сокращение внутренней части кристалла вызывает перераспределение напряжений в объёме кристаллической були: возникают растягивающие напряжения, направленные от периферии к центру, а в наружном слое – напряжения сжатия.

Во время медленного охлаждения выращенного кристалла разность температур между внешним слоем и его центральной частью выравнивается и внутренние напряжения постепенно снимаются. Однако в участках кристалла, где внутренние напряжения имеют наибольшую величину, могут создаться условия, благоприятные для возникновения остаточной пластической деформации. Участки кристалла, подверженные пластической деформации, препятствуют выравниванию напряжений при дальнейшем охлаждении кристалла. При достижении критической величины напряжения возникают сдвиги или образуются двойниковые прослойки.

Чтобы снять остаточные напряжения возникающие в процессе выращивания кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, использовался отжиг, при температурах на $120\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ ниже температуры, при которой велось выращивание кристаллов в течении $8\div 12$ часов.

При выращивании кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, необходимо учитывать различные температуры плавления отдельных

краевых соединений системы, LiNbO_3 и LiTaO_3 , 1240 °C и 1650 °C соответственно.

Организация работ с применением модернизированной установки НИКА 3М для выращивания кристаллов по методу Чохральского предусматривает подготовку помещения с регулируемой окружающей температурой. Помещение должно включать подачу охлаждающей воды с протоком ее через рабочую камеру. Организация работ предусматривает систему бесперебойного питания, исключающую кратковременные отключения и сглаживающую скачки питающей электроэнергии.

Работы с применением установки НИКА 3М для выращивания кристаллов по методу Чохральского включают в себя:

1. подготовительную стадию: загрузку тигля с исходной шихтой и монтаж кристалла-затравки;
2. стадию запуска установки – проверка работоспособности всех систем;
3. ростовые стадии: нагрев и расплавление исходного реактива, затравление, разращивание до нужного диаметра, рост при постоянном диаметре, рост обратного конуса, отрыв кристалла от расплава;
4. выдержка кристалла и охлаждение кристалла и всего теплового узла;
5. открытие установки и съём выращенного кристалла.

К стабильности теплового режима предъявляются жесткие требования, поскольку флуктуации температуры в рабочем объеме кристаллизационной камеры приводят к неконтролируемым флуктуациям скорости роста монокристаллов и, следовательно, вызывают вариации состава кристалла. Кроме того, увеличивается вероятность появления большого количества микродефектов, неравномерного распределения изоморфных катионов по объёму и полос роста что, в конечном счете, приводит к появлению неоднородностей и структурному несовершенству выращенных кристаллов. Стабильность системы определяется прежде всего степенью совершенства

ростового оборудования и автоматизированной системы управления процессом роста монокристалла, инерционностью теплового узла.

В качестве исходной среды использовались заранее синтезированные конгруэнтные кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 , взятые в различных пропорциях в зависимости от того с каким составом необходимо вырастить кристалл. Суммарный вес навески варьировался от 200 до 500 г, что определялось размерами тигля (диаметр 60 мм, высота 60 мм), необходимым составом и градиентами температур на межфазовой границе кристалл-расплав. Затем шихту расплавляют в герметичной камере. Монофазность шихты подтверждалась порошковым рентгенофазовым анализом. Непосредственно перед началом выращивания кристалла расплав выдерживали при температуре, выше температуры плавления, конкретного соединения на 150-200 °С в течение продолжительного времени от 1 часа до 10 часов. Выдержка от 1 до 2 часов не приводила к полной гомогенизации расплава, вследствие чего пришлось существенно увеличить время выдержки, оптимальным оказалось, при таких температурных условиях, 10 часов. Далее температуру снижают до необходимой для затравления.

Далее затравку прогревают в течении 30 мин, выдерживая ее над расплавом для предотвращения термоудара в момент контакта холодной затравки с поверхностью расплава. Для крепления затравки использовали водоохлаждаемый затравкодержатель, состоящий из металлической муфты со вставленным в нее штоком из монокристаллического сапфира. Затравка представляет собой монокристалл LiTaO_3 высокого структурного совершенства с минимальной плотностью дислокаций, которая была ориентирована в направлении полярной оси Z, ниобат лития нельзя использовать в качестве затравки так как его температура плавления составляет 1260 °С, что существенно ниже температуры расплава. Термический удар при контакте затравки с расплавом приводит к увеличению в ней плотности дислокаций, которые прорастают в выращиваемый кристалл и ухудшают его структурное совершенство.

После прогрева затравку погружают в расплав. Процесс вытягивания кристалла начинают с формирования шейки монокристалла, представляющей собой тонкий монокристалл. Диаметр шейки не должен превышать линейного размера поперечного сечения затравки, длина должна составлять несколько ее диаметров.

Следующей операцией после формирования шейки являлась операция разращивания кристалла от размеров шейки до номинального диаметра слитка. На данном этапе тепловые условия процесса определяют градиенты температуры в кристалле и расплаве, от которых, в свою очередь, зависят форма фронта кристаллизации, размеры переохлажденной области, диаметр и скорость роста кристалла. Для дополнительной стабилизации тепловых потоков над расплавом, на тигель устанавливалась диафрагма из алунда, с внешним диаметром 60 мм и внутренним диаметром 50 мм, толщина диафрагмы составляла 6 мм. Температура в процессе выращивания поддерживалась с точностью 0,1 °С. Скорости вытягивания и вращения каждом ростовом эксперименте варьировались от 0,1 мм/ч до 3 мм/ч и от 10 об/мин до 35 об/мин, соответственно. При плавном формировании конуса скорость вращения была на 3-5 оборотов выше, чем при стационарном росте цилиндрической части. Данная тенденция была постоянна и применялась в каждом ростовом эксперименте.

После выращивания кристалла нужного диаметра, формируют обратный конус, плавно уменьшая диаметр кристалла, для того чтобы при отрыве кристалла от расплава предотвратить термоудар, который приводит к увеличению плотности дислокаций в торцевой части. Обратный конус можно формировать двумя способами. Первый способ связан с возможностью увеличить скорость вытягивания, а второй способ основан на плавном поднятии температуры. Для формирования обратного конуса плавно увеличивали температуру, по 6 градусов в час. Далее кристалл медленно охлаждали, для чего его поднимали на небольшое расстояние над расплавом, 3 мм, и снижали температуру нагревателя, скорость снижения температуры

составляла 20 °С в час. Когда температура в камере снижалась на 120 градусов ниже температуры роста, снижение прекращалось и кристалл отжигался в течении 10 часов. Длительный послеростовой отжиг при температуре выше температуры Кюри кристалла, способствует интенсивной диффузии ионов и гомогенизации состава кристалла, рассасыванию скоплений примесных и собственных дефектов, которые образуются на фронте кристаллизации в результате колебания температуры, скорости роста и состава расплава вблизи границы раздела фаз. После этапа отжига температура в ростовой камере снижалась со скоростью 60 градусов в час. Далее выращенный кристалл снимают и отправляют на высокотемпературную монодоменизацию.

На первом этапе выращивания кристаллов была использована шихта состава 95 моль. % LiNbO_3 и 5 моль. % LiTaO_3 . Использование стандартных параметров процесса выращивания кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 позволило вырастить кристалл, представленный на рисунке 7, однако в нём присутствовало большое количество пор и трещин.



Рисунок 7 – Кристалл $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$, выращенный методом Чохральского при стандартных параметрах процесса выращивания кристаллов LiNbO_3

Учитывая результаты первого ростового эксперимента было решено изменить технологические параметры ростового процесса, снизить скорость вытягивания, повысить скорость вращения и температурный градиент на

фронте кристаллизации. В результате многочисленных ростовых экспериментов удалось вырастить кристалл без пор, пузырей и трещин, представленный на рисунке 8. Длина кристалла составила 22 мм, а диаметр цилиндрической части 20 мм.



Рисунок 8 – Кристаллы $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$, выращенные методом Чохральского при адаптированных параметрах ростового процесса

На следующем этапе было решено вырастить кристалл из расплава, состоящего из 75 моль. % LiNbO_3 и 25 моль. % LiTaO_3 . Были использованы технологические параметры предыдущего ростового процесса, однако выращенный кристалл имел значительное количество пор. Образование пор было связано с недостаточной скоростью кристаллизации по отношению к скорости вытягивания, из-за более высокой вязкости расплава. Было решено снизить скорость вытягивания и увеличить температурный градиент на фронте кристаллизации. В результате такого технологического решения удалось вырастить небольшой кристалл, представленный на рисунке 9, длиной 18 мм и диаметром 14 мм, без пор.



Рисунок 9 – Кристалл $\text{LiNb}_{0.57}\text{Ta}_{0.43}\text{O}_3$ выращенный методом Чохральского при адаптированных параметрах ростового процесса

В результате многочисленных экспериментов по выращиванию кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ различного состава удалось подобрать оптимальные ростовые условия, которые сведены в таблицу 4.

Таблица 4 – Оптимальные ростовые условия для выращивания кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$, различного состава

Состав расплава	Состав кристалла	Скорость вращения, об/мин	Скорость вытягивания, мм/ч	Температурный градиент, °С/см
LiNbO_3	LiNbO_3	10-18	1,5-3	20-30
LiTaO_3	LiTaO_3	14-22	1,8-3	25-40
$\text{LiNb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$	35-40	0,5	100-120
$\text{LiNb}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_3$	$\text{LiNb}_{0.57}\text{Ta}_{0.43}\text{O}_3$	35-40	0,3	110-130
$\text{LiNb}_{0.70}\text{Ta}_{0.30}\text{O}_3$	$\text{LiNb}_{0.52}\text{Ta}_{0.48}\text{O}_3$	35-40	0,2	120-140
$\text{LiNb}_{0.55}\text{Ta}_{0.45}\text{O}_3$	$\text{LiNb}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$	35-40	0,3	110-130

Стоит обратить внимание, что расплав и выращенный кристалл существенно отличаются по составу, вследствие квазибинарного состояния системы LiNbO_3 и LiTaO_3 . Кроме этого при попытке выращивания крупных кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ при кристаллизации более 50 % расплава было замечено существенное отличие состава кристалла из верхней и нижней части. При затравливании растущий кристалл обогащен по Ta, относительно расплава, в процессе вытягивания кристалл начинает обедняться по Ta и обогащаться по Nb, чтобы минимизировать данный эффект, было предложено вытягивать не более 10 % расплава.

Особое внимание необходимо уделить непосредственно температуре ростового процесса, так как температура роста в первую очередь зависит от отношения Nb/Ta, чем оно выше, тем ниже температура при которой происходило вытягивание кристалла из расплава. Данные по температуре роста и выдержки расплава для гомогенизации представлены в таблице 5.

Таблица 5 – температура роста и выдержки расплава для гомогенизации

Состав расплава	$\text{LiNb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{LiNb}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_3$	$\text{LiNb}_{0.70}\text{Ta}_{0.30}\text{O}_3$	$\text{LiNb}_{0.55}\text{Ta}_{0.45}\text{O}_3$
Температура роста, °C	1270-1290	1360-1380	1380-1400	1440-1460
Температура гомогенизации, °C	1450	1530	1550	1600

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 LiNbO_3 - LiTaO_3 , представленная на рисунке 10. 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.

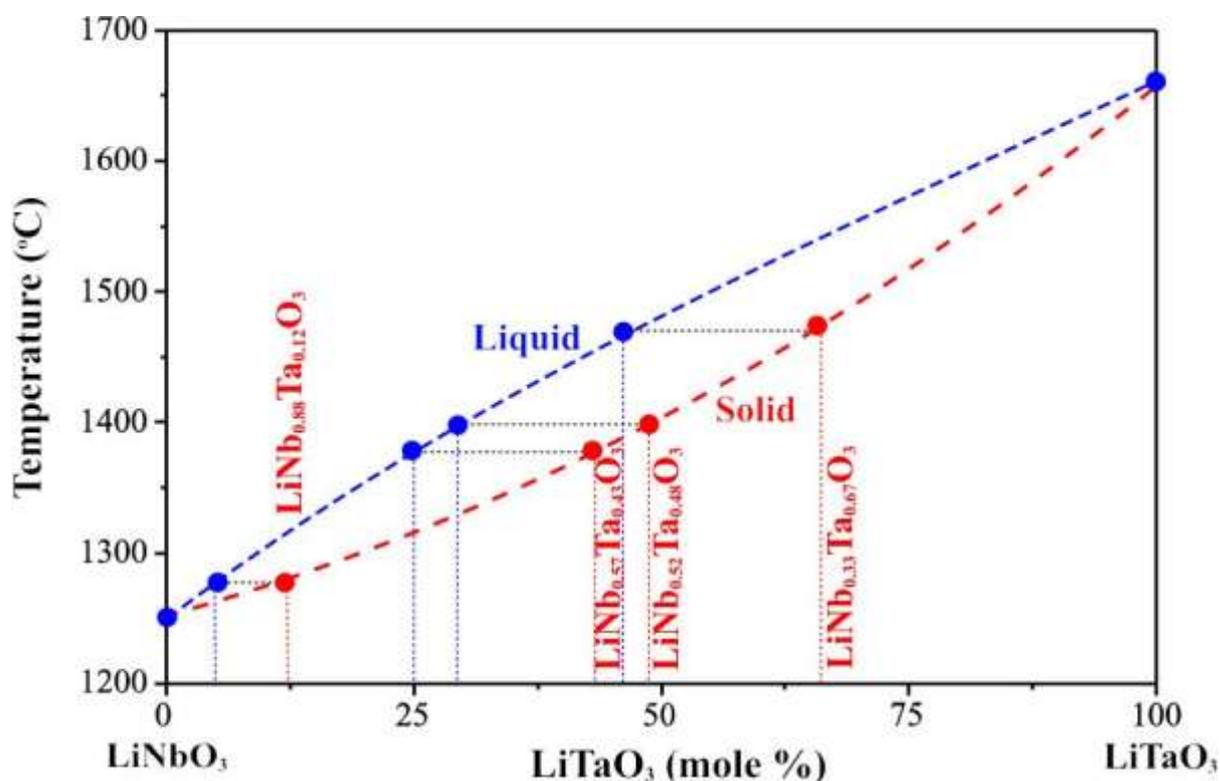


Рисунок 10 – Диаграмма состояния системы LiNbO₃-LiTaO₃

2.2. Высокотемпературная монодоменизация сегнетоэлектрических кристаллов LiNb_(1-x)Ta_xO₃

Кристаллы LiNb_(1-x)Ta_xO₃ после выращивания являются полидоменными. Монодоменизация является заключительной и самой ответственной послеростовой электротермической операцией. Ее проводят с целью формирования сильно униполярного состояния кристалла и для максимально возможного избавления от макро-, мезо- и микродефектной структуры кристаллов ниобата лития.

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 зависят от соотношения Nb/Ta. Чем это соотношение выше, тем выше T_k для конкретного кристалла. Для каждого выращенного кристалла параметры высокотемпературной монодоменизации подбирались, основываясь на результатах дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рисунке 11 представлены результаты исследования температуры Кюри выращенных кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$. В качестве исследуемых образцов использовались пластины, вырезанные из начала и конца кристаллической булы, диаметр образцов составлял 5 мм, толщина 2 мм. Так на рисунке 11 (а) представлена кривая выделения тепла при нагревании образца, изготовленного из выращенного кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ с точкой перегиба при температуре $T_k=1102$ °С, которая и является температурой Кюри, то есть температурой перехода кристаллы из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Для образца, изготовленного из кристалла $\text{LiNb}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$ точка перегиба находится при температуре $T_k=794$ °С рисунок 11 (б). На рисунке 11 (с) представлена зависимость температуры Кюри от состава выращенных кристаллов с учетом температуры Кюри для стехиометрических кристаллов LiTaO_3 ($T_k=650$ °С) и LiNbO_3 ($T_k=1160$ °С). Данная зависимость носит линейный характер и может быть использована для определения температуры Кюри кристалла после измерения состава кристаллов методом масс-спектрометрии.

Технологические режимы и особенности высокотемпературной монодоменизации конгруэнтных не легированных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 , описаны рядом авторов в работах [56-58]. Также достаточно подробно исследованы процессы монодоменизации конгруэнтных легированных кристаллов LiNbO_3 [59, 60]. Из-за невозможности получения кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ без пор, пузырей и трещин в литературе нет данных по технологическим режимам высокотемпературной монодоменизации, применяемым к данным кристаллам. Перед процессом

монокристаллизации, кристалл торцевался и шлифовался с нижней и верхней части, чтобы поверхность кристалла не имела отклонений по плоскостности.

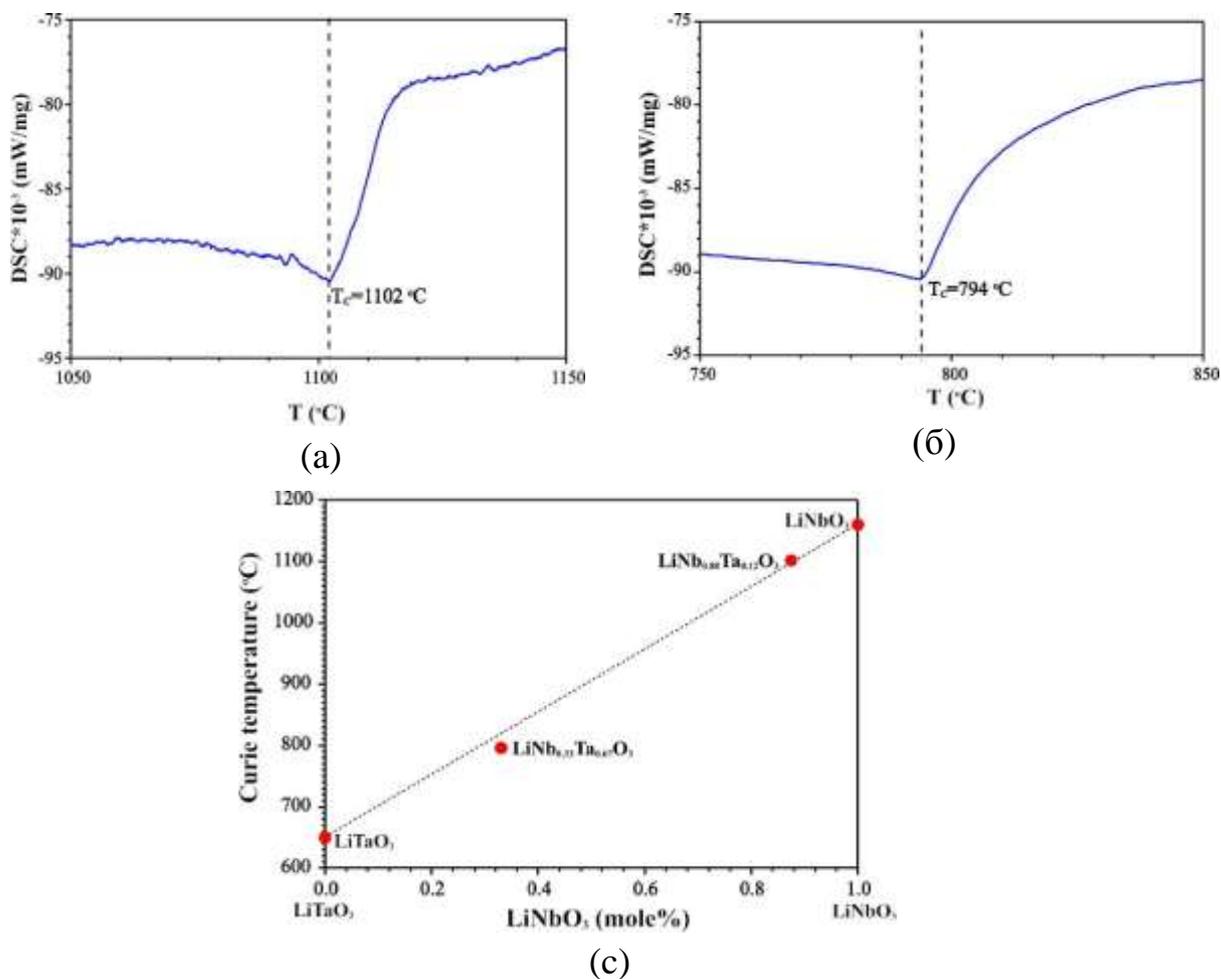


Рисунок 11 – Температура Кюри: а – кристалл $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$; б – кристалл $\text{LiNb}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$; в – зависимость температуры Кюри от состава выращенных кристаллов

Высокотемпературная электродиффузионная обработка производилась в печи с программным управлением. В камере печи устанавливалась керамическая подставка из алунда, на которой размещался платиновый электрод в виде пластины. На электрод устанавливалась шлифованная плоскопараллельная пластина LiNbO_3 , которая предотвращала спаивание электрода с кристаллом и обеспечивала максимальный контакт с ним. Сверху на пластину устанавливался кристалл $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, на него устанавливалась

плоскопараллельная пластина LiNbO_3 . После чего на пластину устанавливался платиновый электрод в виде пластины. Электроды соединялись с источником питания.

Сегнетоэлектрические кристаллы $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$, удалось монодоменизировать при стандартных технологических параметрах, используемых для монодоменизации кристаллов ниобата лития. Основным отличием являлась температура выдержки кристалла под электрическим полем. Для конгруэнтных кристаллов ниобата лития она составляет $1170\text{ }^\circ\text{C}$, а для кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ $1140\text{ }^\circ\text{C}$. Однако кристаллы с соотношением Nb/Ta близкими к единице успешно монодоменизировать при данных условиях не удалось, вследствие чего возникла задача, по адаптации режимов монодоменизации выращенных кристаллов. Наиболее интересен случай при соотношении изоморфных катионов 1:1.

На рисунке 12 (1) представлена схема режима монодоменизации кристалла $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ конгруэнтного состава под полем, с учётом геометрических размеров кристалла и $T_k \approx 900\text{ }^\circ\text{C}$, осуществленная по стандартному технологическому процессу, применяемому к конгруэнтным кристаллам LiNbO_3 . Технологический процесс состоял из нескольких этапов: нагрев до температуры $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, выдержка ~ 30 мин при температуре $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, подключение электрического напряжения и выдержка образца под током в течение ~ 30 минут, охлаждение под напряжением со скоростью 100 град/час до температуры $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, отключение напряжения и продолжение охлаждения до комнатной температуры с той же скоростью. Положительный электрод источника напряжения подключался к нижней части кристалла, которая ближе к концу выращенного кристалла, и, соответственно, отрицательный электрод подключался к верхней части кристалла, ближайшей к заправке. Значение тока монодоменизации рассчитывалось таким образом, чтобы плотность тока на контактной поверхности не

превышала 2 mA/cm^2 . Процесс проходил в режиме стабилизации тока. Ток при котором производилась монодоменизация кристалла составлял 1 mA .

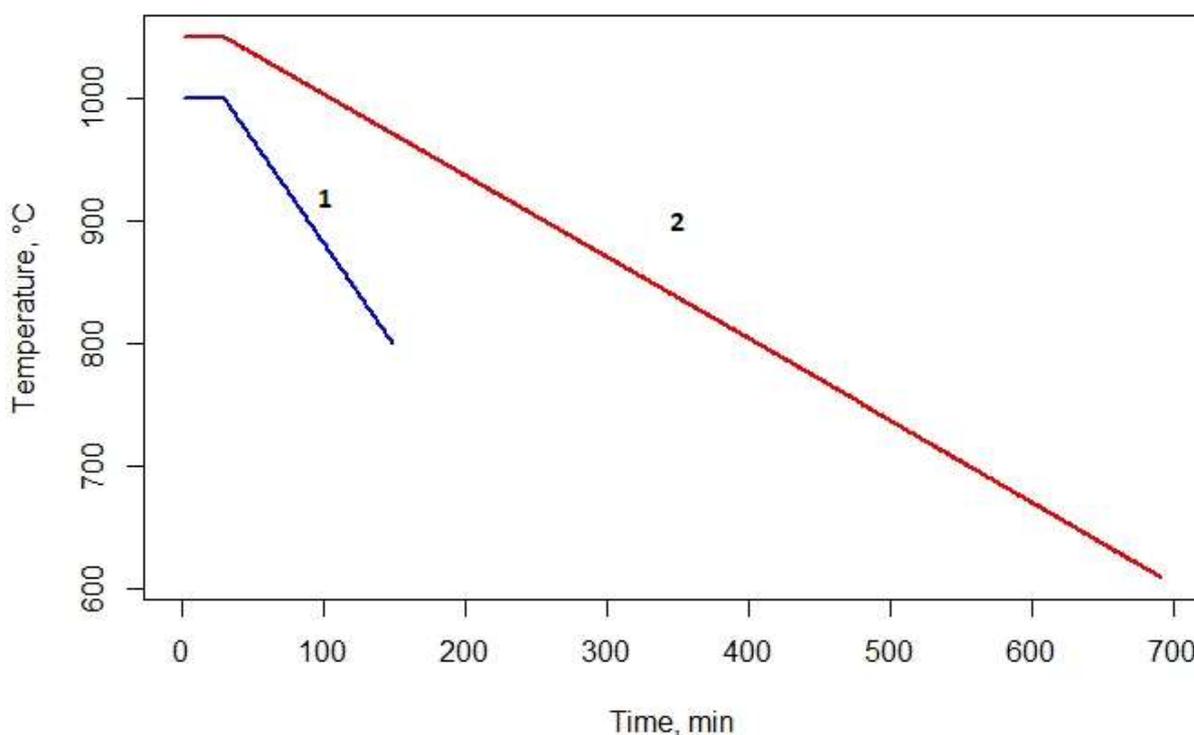


Рисунок 12 – Технологическая схема режима монодоменизации кристаллов $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ конгруэнтного состава:

1 – стандартный режим; 2 – адаптированный режим

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. На рисунке 13 (а) представлена микроструктура верхней части кристаллического образца, которая содержала единичные многогранные микродомены противоположного знака, что в свою очередь свидетельствует о высокой степени униполярности доменной структуры. На рисунке 13 (б) представлена микроструктура нижней части кристаллического образца, которая осталась полидоменной. Данный факт свидетельствует о

том, что необходимы существенно большие энергетические и временные затраты для полной монодоменизации кристалла $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$.

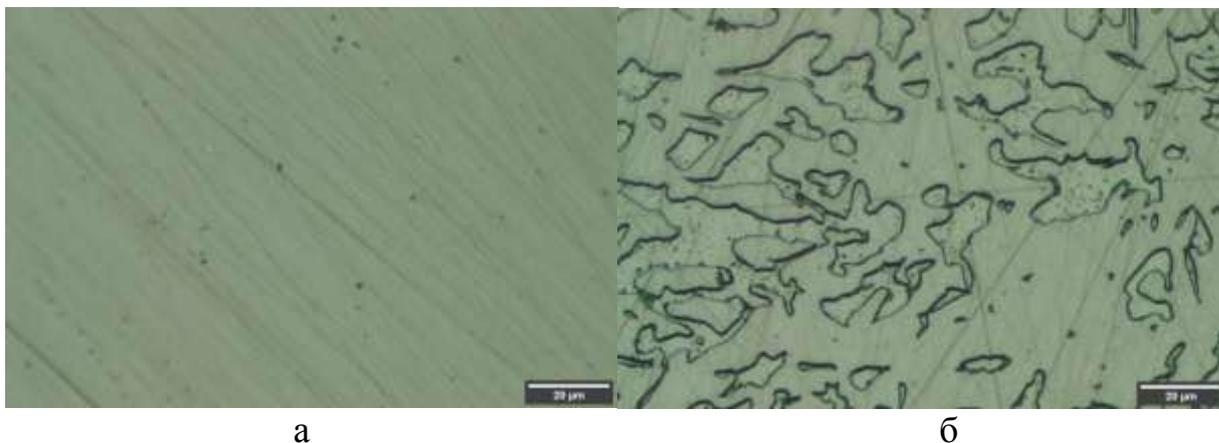


Рисунок 13 – микроструктура кристалла $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ после стандартной технологии монодоменизации:

а – верхняя часть кристаллического образца; б – нижняя часть кристаллического образца

На рисунке 12 (2) представлена схема адаптированного режима монодоменизации кристалла $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$. Основные отличия от стандартной технологии заключались в следующем:

1. Продолжительность выдержки при приложении 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 твёрдофазного 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 мА/см^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 $\sim 2 \text{ мА}$). 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 твердофазному 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 град/ч, для крупногабаритных кристаллов не более 25 град/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 переполаризации в виде образования микродоменов, как это наблюдается на рисунке 13 (б).

На рисунке 14 (а) представлена микроструктура верхней части кристаллического образца $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ после адаптированного режима монодоменизации. Как и после стандартного режима монодоменизации, микроструктура содержала незначительное количество единичных доменов противоположного знака, которые не удалось переполаризовать. Скорее всего домены закрепились на дефектной структуре самого кристалла. На рисунке 14 (б) представлена микроструктура нижней части кристалла, после адаптированного режима монодоменизации, стоит отметить более однородную доменную структуру по сравнению со стандартным режимом. Наблюдаются единичные многогранные микродомены размером не более 30 мкм. Кроме того, наблюдаются дефекты микроуровня в виде тёмных пятен и полос размером более 100 мкм, у которых скорость химического травления отличается от основной массы, данный факт говорит о наличии в торцевой части кристаллического образца фаз переменного состава, отличающихся от $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$.



а б

Рисунок 14 – Микроструктура кристалла $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ после адаптированной технологии монодоменнизации:
а – верхняя часть кристаллического образца; б – нижняя часть кристаллического образца

Данные технологические параметры были успешно применены к выращенным кристаллам $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ различного состава.

Выводы к главе 2

В данной главе подробно представлена методика синтеза и монодоменнизации кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ различного состава, а также экспериментальные результаты измерения температуры Кюри выращенных кристаллов.

В результате проведенных исследований по отработке режимов выращивания монокристалла $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ различного состава была разработана соответствующая методика, включающая в себя как процедуры, связанные с приготовлением исходной шихты, так и непосредственно процесс выращивания монокристалла $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ различного состава.

В результате экспериментальных исследований процесса роста кристаллов были:

1. Определены оптимальные скорости вращения кристаллов и скорости вытягивания кристаллов в зависимости от состава кристаллов.
2. Построена диаграмма состояния системы $\text{LiNbO}_3\text{-LiTaO}_3$.
3. Измерены температуры Кюри выращенных кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, построена зависимость температуры Кюри от состава кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$.
4. Определены оптимальные условия процесса высокотемпературной монодоменизации кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$.

Глава 3. Исследование структурного совершенства выращенных кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Глава 3 посвящена исследованию структурного совершенства выращенных кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$.

В разделе 3.1 определены параметры элементарной кристаллической ячейки синтезированных кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$.

В разделе 3.2 и 3.3 структурное совершенство кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ исследовано методами рентгеновской топографии и дифрактометрии, соответственно.

В разделе 3.3 состав распределение Nb и Ta в кристаллах исследовано методом рентгенофлуоресцентного анализа.

3.1. Определение параметров элементарной ячейки выращенных кристаллов

Величины межплоскостных расстояний в выращенных кристаллах $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ измерялись методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Для проведения измерений из образцов кристаллов приготавливали 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 оптического микроскопа. 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 15. 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 $E = 8 \text{ кэВ}$, 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. Исследуемые объекты представляли собой порошки нанокристаллов с характерным размером $10 \div 60 \text{ нм}$. Порошки были получены измельчением в мельнице части кристаллов LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$, $\text{LiNb}_{0.57}\text{Ta}_{0.43}\text{O}_3$, $\text{LiNb}_{0.52}\text{Ta}_{0.48}\text{O}_3$, $\text{LiNb}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$. 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 была 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.

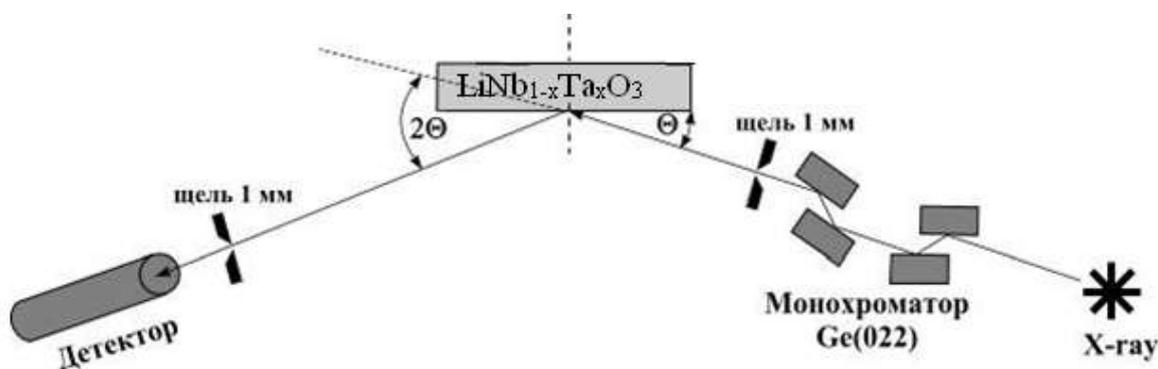


Рисунок 15 – Схема высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии

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

$$2d \cdot \sin\theta_B = n \cdot \lambda, \quad (3)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ_B – угол Брэгга для соответствующих отражающих плоскостей исследуемого кристалла, λ – длина волны рентгеновского излучения, n – порядок дифракционного максимума.

Результаты исследования зависимости параметров элементарной кристаллической ячейки от состава кристаллов представлены на рисунках 15 – 17. Например, на рисунке 16 представлен дифракционный спектр кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$, измеренный в угловом диапазоне $2\theta = 20 \div 80^\circ$. На дифрактограмме можно наблюдать большое число рефлексов (hkl), из углового положения 2θ которых, используя закон Брэгга, легко рассчитываются межплоскостные расстояния $d_{(hkl)}$. На основе измеренных межплоскостных расстояний были определены параметры элементарной кристаллической ячейки выращенных кристаллов твёрдых растворов a и c ($\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$: $a = 5,1574 \text{ \AA}$ и $c = 13,8498 \text{ \AA}$).

На рисунке 17 и 18 представлены значения a и c (точки), рассчитанные по данным XRD спектров выращенных кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, соответственно. Из рисунков видно, что параметры a и c изменяются линейно от изменения состава кристаллов, но в противоположных направлениях. Так увеличения содержания Ta в кристаллах приводит к увеличению параметра a при уменьшении параметра c .

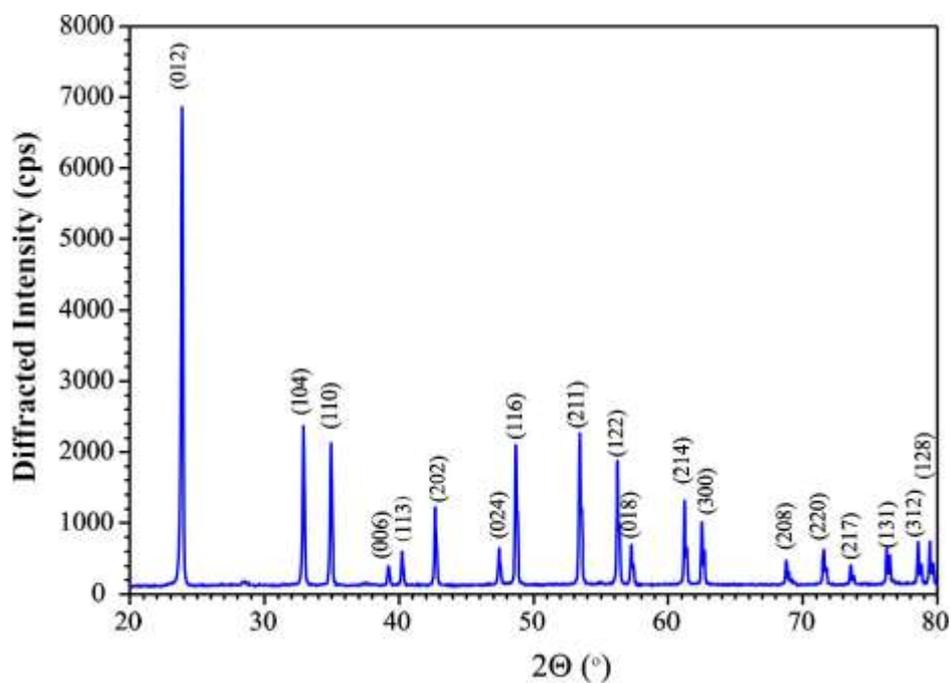


Рисунок 16 – Дифракционный спектр кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$

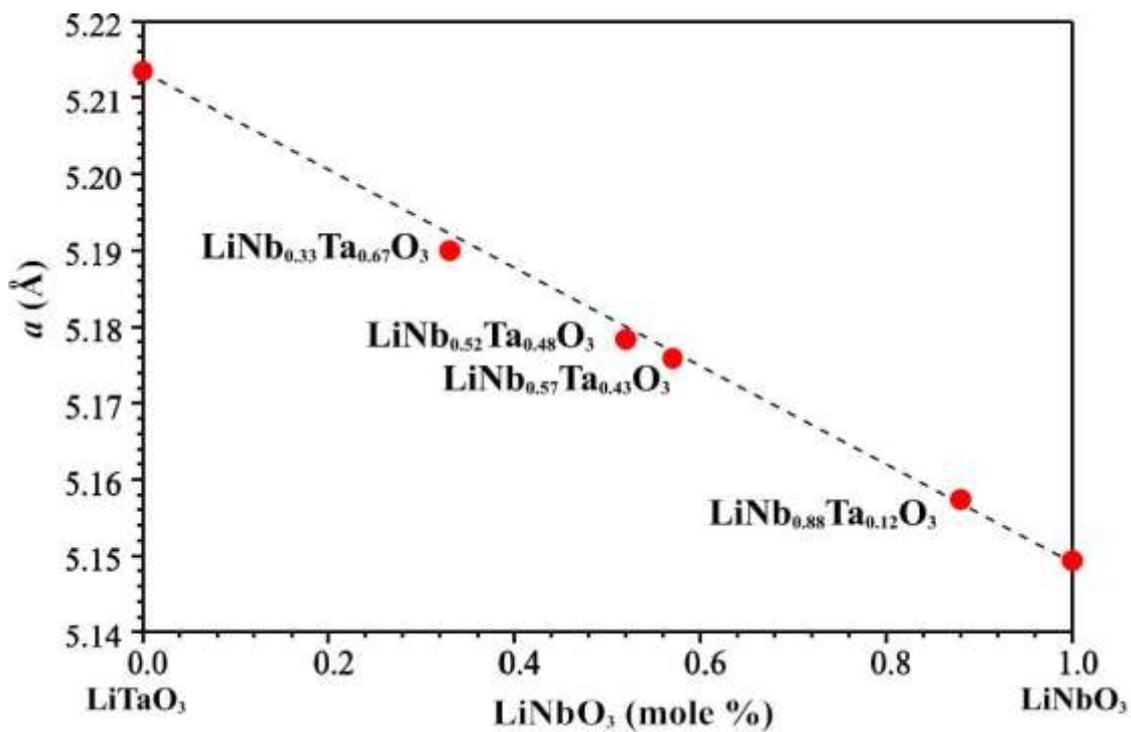


Рисунок 17 – Значения параметров a (красные точки), рассчитанных по данным XRD спектров выращенных кристаллов

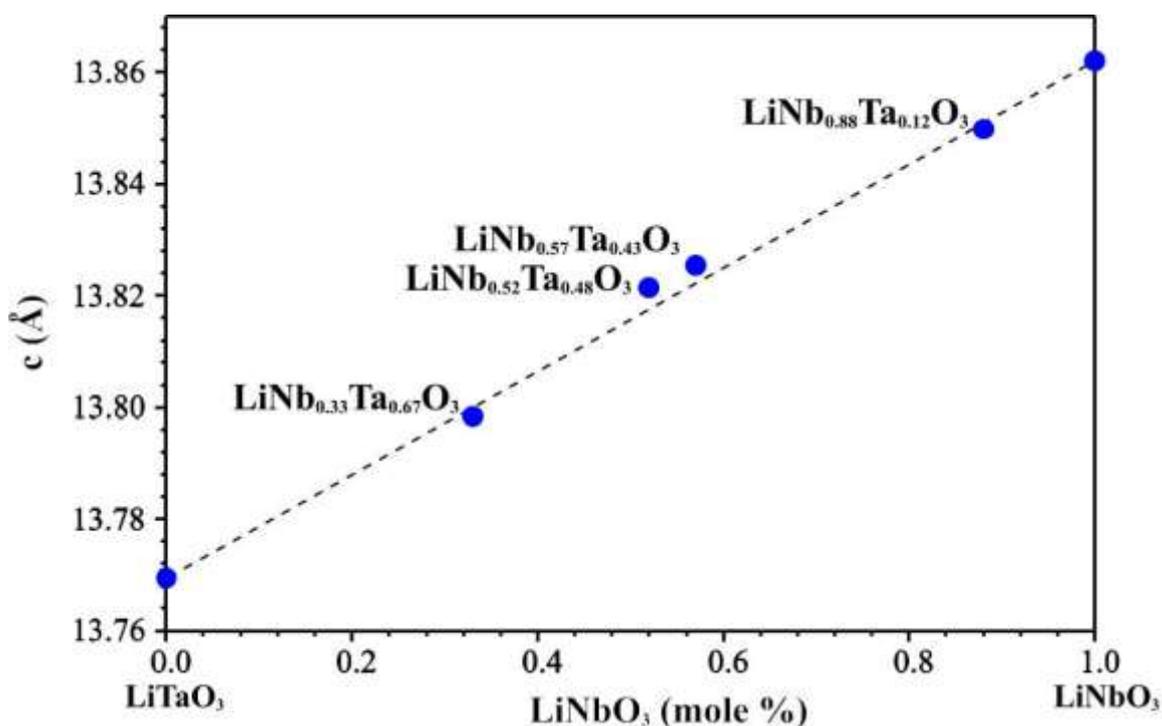


Рисунок 18 – Значения параметров c (синие точки), рассчитанных по данным XRD спектров выращенных кристаллов

3.2. Исследование структурного совершенства методом рентгеновской топографии

Исследования структурного совершенства кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, проводились методом рентгеновской топографии, который позволяет визуализировать дефекты кристаллической структуры. Исследования структурного совершенства были выполнены в схеме двухкристального рентгеновского дифрактометра. Схема двухкристальной рентгеновской топографии схематично представлена на рисунке 19. В качестве источника рентгеновского излучения была использована рентгеновская трубка с вращающимся молибденовым анодом Rigaku Rotaflex RU200 (излучение $\text{MoK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$). Рентгеновское излучение монохроматизировалось с помощью кристалла-монокроматора Si(111) и под углом Брэгга падало на исследуемый образец. Дифрагированное рентгеновское излучение регистрировалось с помощью рентгеновской

пленки. Так как размер источника рентгеновского излучения составлял 20мм по вертикали и 1 мм по горизонтали, в результате наблюдали картину напряжений и разориентации в кристаллические решётки сразу всего исследуемого образца.

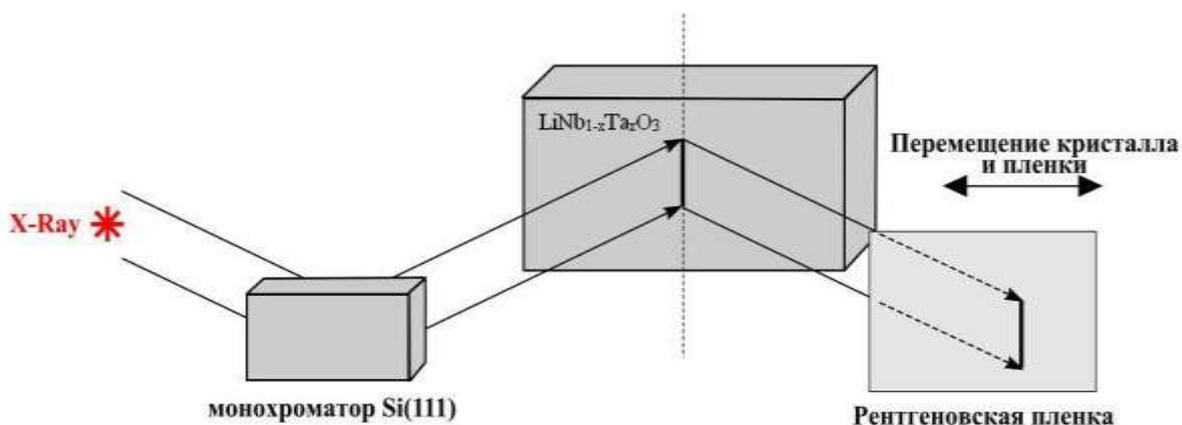


Рисунок 19 – Схема двухкристалльной рентгеновской топографии

Для исследования структурного совершенства кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ из них вырезались пластины вдоль оси роста кристалла, отражающие плоскости (300) параллельны поверхности кристалла. Для наглядности на рисунке 20 представлена фотография вырезанной из кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ пластины, которая была использована для исследования структурного совершенства методом рентгеновской топографии.

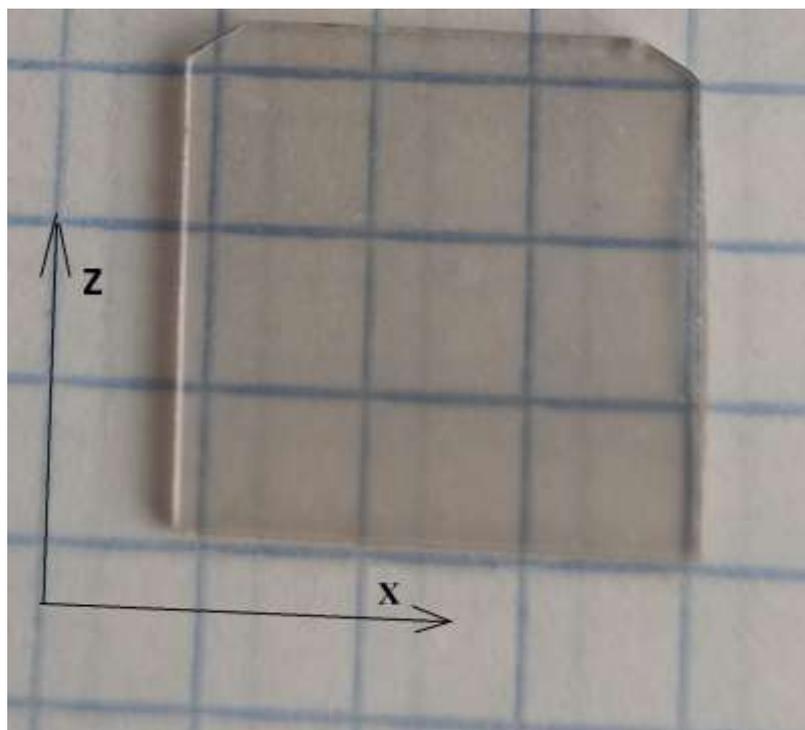


Рисунок 20 – Пластина, вырезанная из кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ вдоль оси роста Z

На рисунке 21 представлена рентгеновская топограмма пластины, вырезанной вдоль Z , параллельно оси Y . Для съемки рентгеновской топограммы было использовано отражение от плоскостей (300) , при значении угла Брэгга $2\theta_{\text{B}} = 24,641^\circ$. На топограмме отчетливо наблюдаются темные и светлые пятна, свидетельствующие о довольно сильной разориентации кристаллической решетки относительно оси Y . В тоже время данные неоднородности могут свидетельствовать о довольно высокой степени напряженности кристалла, в следствии искажения кристаллической решетки из-за неравномерного распределения Ta и Nb по всему объему кристалла. Кроме данных характерных дефектов, на рентгеновской топограмме наблюдаем полосы роста, которые повторяют фронт кристаллизации.

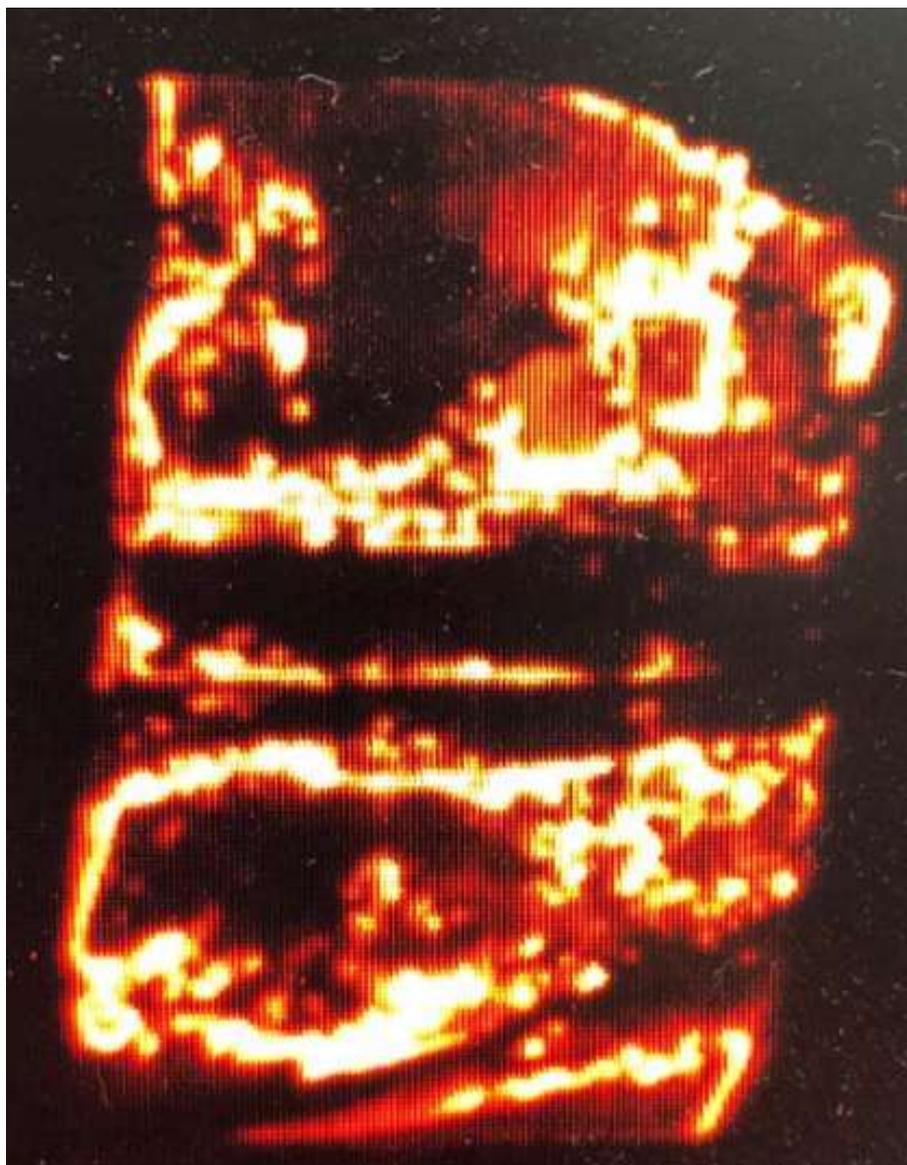


Рисунок 21 – Рентгеновская топограмма кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$.
Отражение (300), $2\theta_0 = 24,641^\circ$

3.3. Исследования структурного совершенства методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии

Методом высокоразрешающей брэгговской дифрактометрии, были произведены исследования структурного совершенства кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$. Данная методика позволяет оценить совершенство кристаллической структуры на основании уширения кривой дифракционного отражения исследуемого образца. Стоит обратить особое внимание на

качество обработки поверхности исследуемого образца, чтобы получить достоверные результаты. Авторы работы [61] обращают внимание на существование нарушенного слоя в монокристаллах ниобата лития, используемых в интегральной оптике, и определяют его наличие методами сканирующей электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Так как танталат лития имеет твёрдость 6,7 по шкале Мооса, а ниобат лития 5,5, объектом исследования глубины нарушенного слоя стало краевое соединение системы $\text{LiNbO}_3\text{-LiTaO}_3$, обладающее минимальной твёрдостью. Состав и глубину приповерхностного слоя LiNbO_3 после излома исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S3400N. Снимки были получены в режиме рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Во избежание накопления электростатических зарядов на исследуемой поверхности образцов наносили тонкий металлический проводящий слой. Для напыления использовали компактный магнетронный распылитель SC7620. В качестве мишени применяли сплав золото-палладий. Расчетная толщина проводящего слоя составляла около 2 нм, что обеспечивало сохранение деталей структуры и стекание паразитных зарядов с исследуемой поверхности образца.

Исследуемые образцы представляли собой пластины НЛ диаметром 76 мм X-среза и толщиной 1 мм, изготовленные по стандартному промышленному технологическому процессу. Пластины нарезали на прямоугольники размером $10 \times 15 \text{ мм}^2$. Для изучения приповерхностного слоя с торца пластин НЛ часть образцов ломали вручную. Излом проводили вдоль прочерченной алмазным индентором царапины, модель излома ниобата лития представлена на рисунке 22.

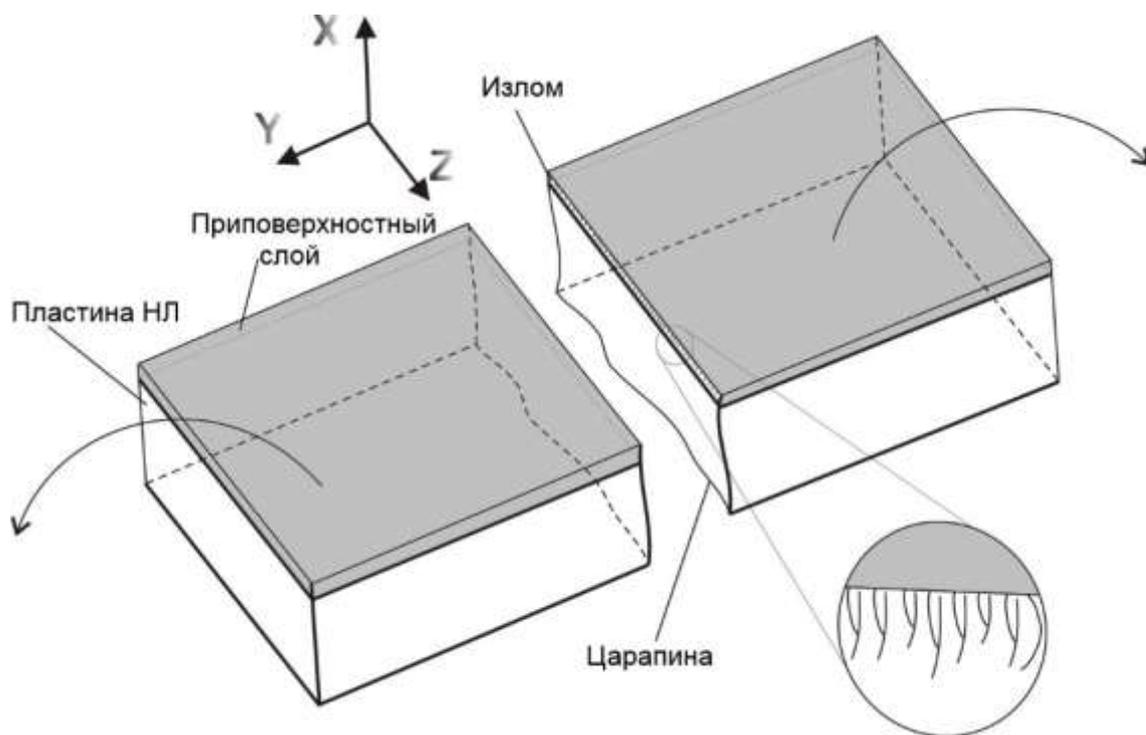


Рисунок 22 – Модель излома исследуемой пластины ниобата лития

Электронно-микроскопические исследования проводили на свежих сколах образцов монокристаллических пластин LiNbO_3 . Выбор именно такой методики обусловлен тем, что свежий скол образца дает дополнительную информацию о состоянии материала, поскольку получается за счет трещины, которая движется в соответствии с минимальным энергозатратами и в ходе формирования скола дробится на множество ответвлений. Этот эффект, несомненно, связан с наличием в приповерхностном слое материала повышенной, по сравнению с объемом вещества, концентрацией дефектов, в том числе повышенной плотностью дислокаций. Результаты сканирующей электронной микроскопии исследуемых пластин ниобата лития представлены на рисунке 23.

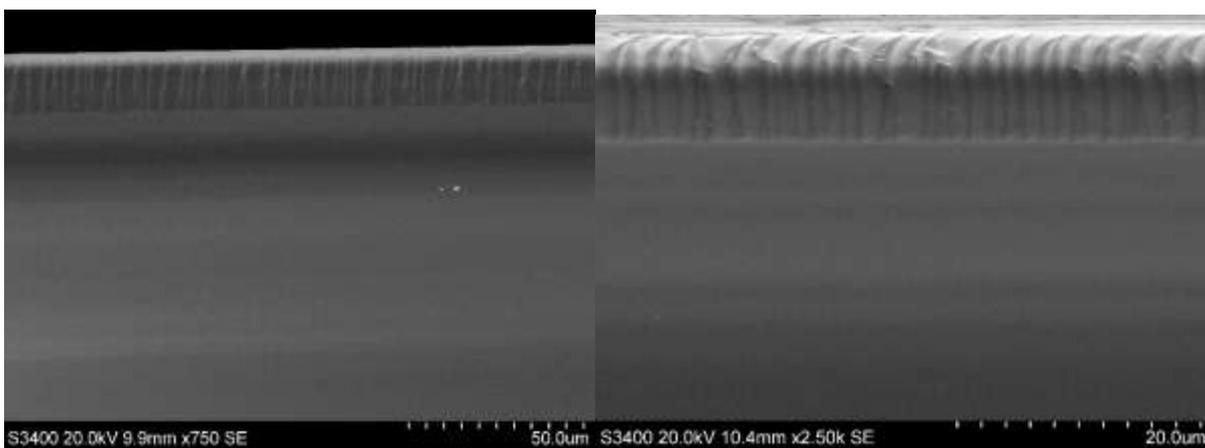


Рисунок 23 – Структура излома образцов LiNbO_3

Максимальная глубина залегания дефектного приповерхностного слоя для исследуемых образцов не превышает 20 мкм. При этом толщина данного слоя варьируется вдоль всего поперечного сечения пластины. Дефектные полосы представляют собой результат дробления плоской поверхности скола в глубине кристалла на отдельные участки различной ориентации вблизи его границы. Вероятнее всего это обусловлено наличием сетки дислокаций в приповерхностном нарушенном слое. Следует ожидать, что чем ярче выражено дробление поверхности скола вдоль внешней границы кристалла, тем гуще сетка дислокаций у поверхности кристалла и тем сильнее деформированы его приповерхностные слои.

Нарушенные слои, оставшиеся после финишной полировки, могут значительно влиять на результаты рентгеноструктурного анализа, вследствие чего, нельзя использовать стандартный технологический процесс применяемый на производстве. Исследуемые образцы были обработаны по методике ГШП (глубокая шлифовка-полировка). Суть методики заключается в полном удалении нарушенного слоя, при переходных этапах обработки. В результате получились образцы с минимальными нарушенными слоями, которые не вносят существенного вклада в уширение полуширы кривой дифракционного отражения. Поверхность подложек была отполирована так, чтобы шероховатость поверхности не превышала 3 Å.

На первом этапе, 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 24 представлены результаты исследования кристалла $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$, Y – среза, полученные при энергии рентгеновского излучения $E = 8,048$ кэВ и длине волны $\lambda = 1,54056$ Å. Дифрактограмма получена в рентгенооптической схеме рисунка 14 при использовании входной щели оптической схемы двухкристального дифрактометра 100 мкм и входной щели детектора 100 мкм.

Прежде всего следует отметить, что 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 о отсутствии нарушенного слоя и о высоком качестве выращенного кристалла.

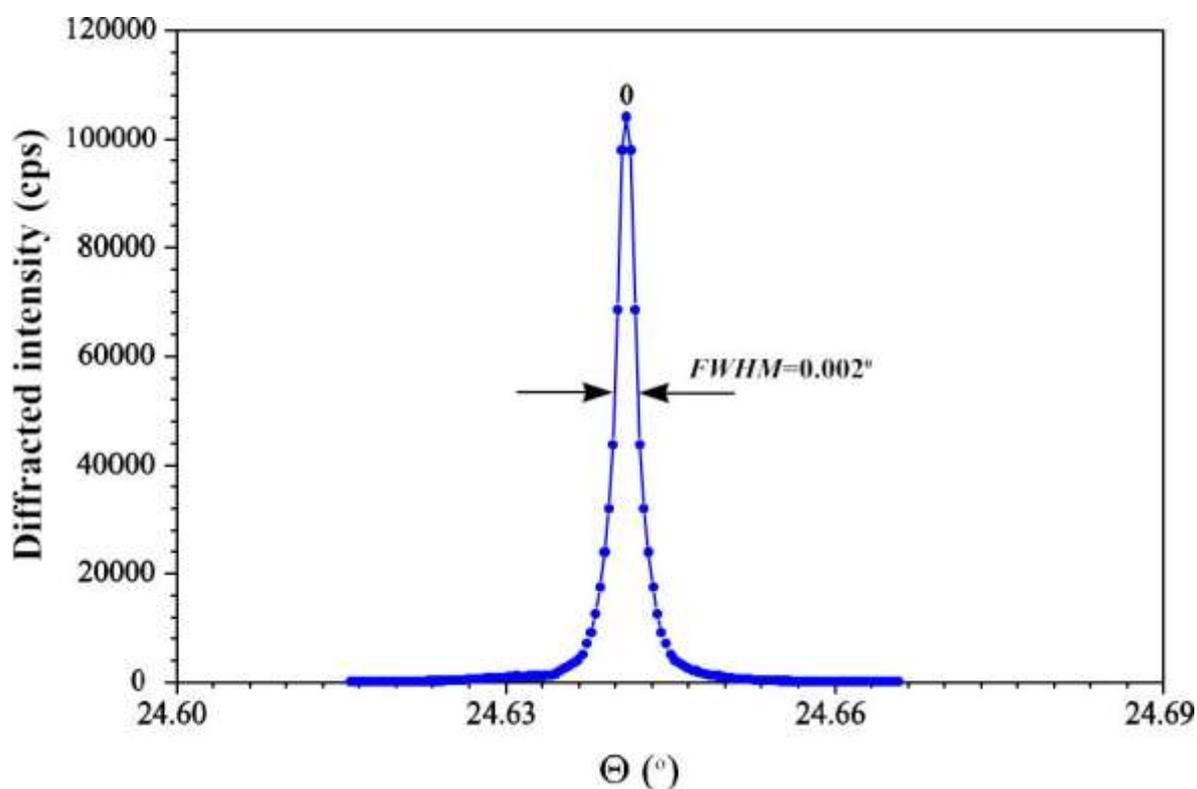


Рисунок 24 – Полушира кривой дифракционного отражения кристалла $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$, Y – среза

3.4. Исследование распределения элементного состава в выращенных кристаллах методом рентгенофлуоресцентного анализа

Определение качественного и количественного состава вещества является одной из ключевых задач современных исследований в материаловедении, кристаллографии и других областях науки. Для решения данной задачи зачастую используется метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). В основе метода лежит возможность регистрировать и анализировать вторичные флуоресцентные фотоны, возникающие в веществе под воздействием первичного рентгеновского излучения. Используя данный метод исследования, можно определять состав вещества на наличие большого количества элементов: от бериллия (Be) до урана (U). К преимуществам РФА можно отнести неразрушающий процесс анализа (в отличие от, например, масс-спектрального анализа) и относительно несложную схему исследования.

По результатам, 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.

Исследование распределения процентного соотношения элементов Nb и Ta проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на приборе ORBIS micro-XRF в ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Данный прибор позволяет собирать информацию, ограниченную

сечением пробирующего пучка диаметром 2 мм, 1 мм и 30 мкм как на воздухе, так и в вакууме, в том числе в режиме построения двумерных карт. Анализатор оборудован рентгеновской трубкой с родиевым (Rh) анодом с максимальным ускоряющим напряжением 40 кВ, что позволяет захватывать линии большинства элементов, обеспечивая получение химического контраста начиная с натрия.

Исследование элементного состава в режиме построения двумерных карт проводилось в плоскости (YZ) образца с использованием фокусированного пучка размером 30 мкм. Режим работы трубки был выбран следующий: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток накала катода 400 мкА. В алгоритме картирования была задана область размером 18,29 мм по оси Z, вдоль направления роста кристалла и 17,14 мм по оси Y. Указанный диапазон покрывал всю поверхность исследуемой плоскопараллельной пластины. Разрешение сетки картирования составляло 256 x 200 точек. Шаг между точками составлял 71,7 и 86,1 мкм по осям Z и Y, соответственно. Время накопления спектров в каждой точке равнялось 700 мс в режиме счета живого времени (Live time). Мертвое время в эксперименте не превышало 24%. Анализировалась интенсивность областей (ROI) спектра, соответствующих линиям серий NbK и TaL, по которым затем определялось процентное соотношение заданных химических элементов. На рисунке 25 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. Для большей наглядности на рисунке 26 представлена двумерная карта распределения процентного содержания Ta по поверхности плоскопараллельной пластины Y-среза выращенного кристалла $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$.

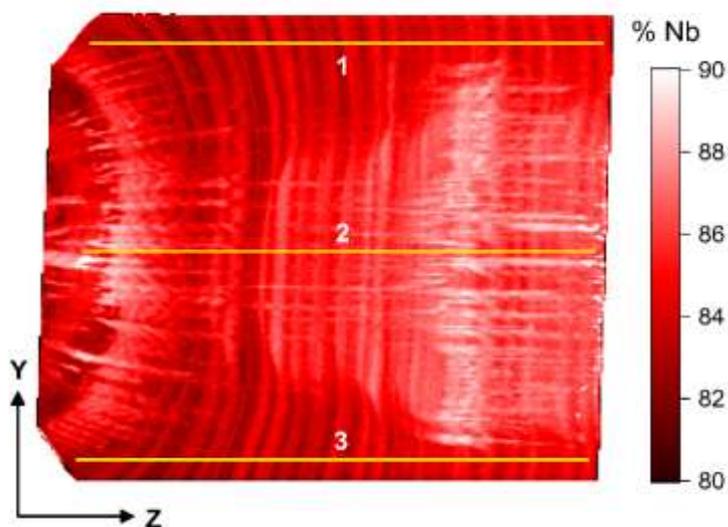


Рисунок 25 – Двумерная карта распределения процентного содержания Nb в кристалле $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$

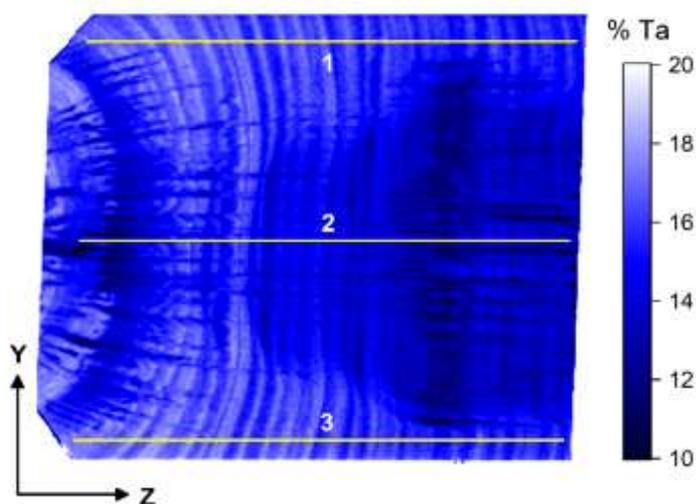


Рисунок 26 – Двумерная карта распределения процентного содержания Ta в кристалле $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$

Анализ профилей распределения элементов проводился вдоль направления оси роста кристалла $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$ в трех заданных интересующих областях. Все три области сканирования обозначены светлыми прямыми линиями на рисунках 25, 26 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 рисунках 27 и 28. 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 у нас выпуклый фронт. 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 %.

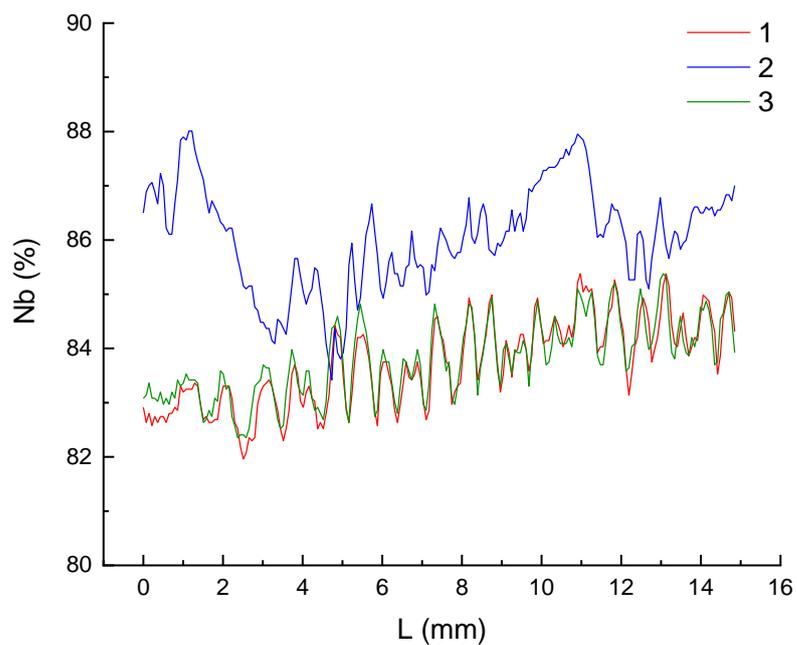


Рисунок 27 – Профиль распределения Nb вдоль направления оси роста кристалла $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$

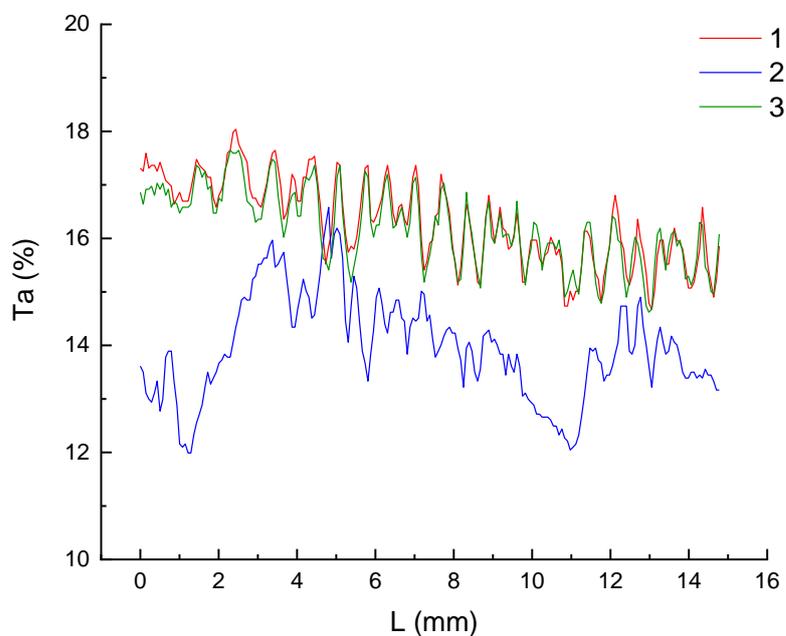


Рисунок 28 – Профиль распределения Ta вдоль направления оси роста кристалла $\text{LiNb}_{0,88}\text{Ta}_{0,12}\text{O}_3$

Выводы к главе 3

В данной главе приведены результаты измерения параметров элементарной кристаллической ячейки выращенных кристаллов. Для проведения измерений был использован метод высокоразрешающей порошковой дифрактометрии. Установлено, что параметры a и c изменяются линейно от изменения состава кристаллов, но в противоположных направлениях. Увеличения содержания Ta в кристаллах приводит к увеличению параметра a при уменьшении параметра c .

Структурное совершенство кристаллов исследовано методами рентгеновской дифрактометрии и топографии. Метод рентгеновской топографии продемонстрировал наличие искажений кристаллической решётки из-за неравномерного распределения Ta и Nb по всему объёму кристалла. Методом рентгеновской дифрактометрии измерена кривая качания выращенного кристалла $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, которая составила $FWHM = 0,0020^\circ$ при расчетном значении $0,0015^\circ$, что свидетельствует о хорошем совершенстве кристаллической структуры.

Методом рентгеновского флуоресцентного состава исследовано распределение Nb и Ta в кристалле. Показано, что распределение искажения кристаллической решётки из-за неравномерного распределения Ta и Nb по сечению кристалла повторяет профиль фронта кристаллизации.

Глава 4. Исследование акустических свойств выращенных кристаллов твёрдых растворов с общей формулой $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Четвертая глава посвящена исследованию акустических свойств выращенного кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ и слоистых структур LiNbO_3/Si .

В разделе 4.1 рассмотрены вопросы формирования структур встречноштыревых преобразователей для возбуждения поверхностных акустических волн.

Раздел 4.2 посвящен исследованию процесса распространения поверхностных акустических волн методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии в кристалле $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$.

В разделе 4.3 проведено исследование процесса распространения поверхностных акустических волн в слоистых структурах LiNbO_3/Si .

4.1. Формирование встречно-штыревых преобразователей (ВШП) на поверхности кристаллических образцов кристаллов твёрдых растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ для исследования акустических свойств

Для возбуждения поверхностных акустических (ПАВ) волн на поверхности Y-среза кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ методом фотолитографии были изготовлены ВШП. Для формирования ВШП была применена комбинация технологий с использованием электронно-лучевой литографии и фотолитографии. Технологический процесс изготовления ВШП был разделен на два этапа: первый технологический этап – изготовление контактных площадок ВШП, второй технологический этап – изготовление 50 пар электродов.

На рисунке 29 представлен 1-ый технологический этап. На поверхности кристалла $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ были изготовлены контактные площадки ВШП в соответствии со схемой на рисунке 30. Для этого вначале на поверхности кристалла $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ в фоторезисте AZ1350 методом

фотолитографии были сформированы окна контактных площадок ВШП в соответствии с рисунком 29. Далее методом магнетронного напыления на поверхность кристалла $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ с рисунком контактных площадок в фоторезисте была нанесена пленка алюминия 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 алюминия) на поверхности кристалла $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ были сформированы контактные площадки ВШП.

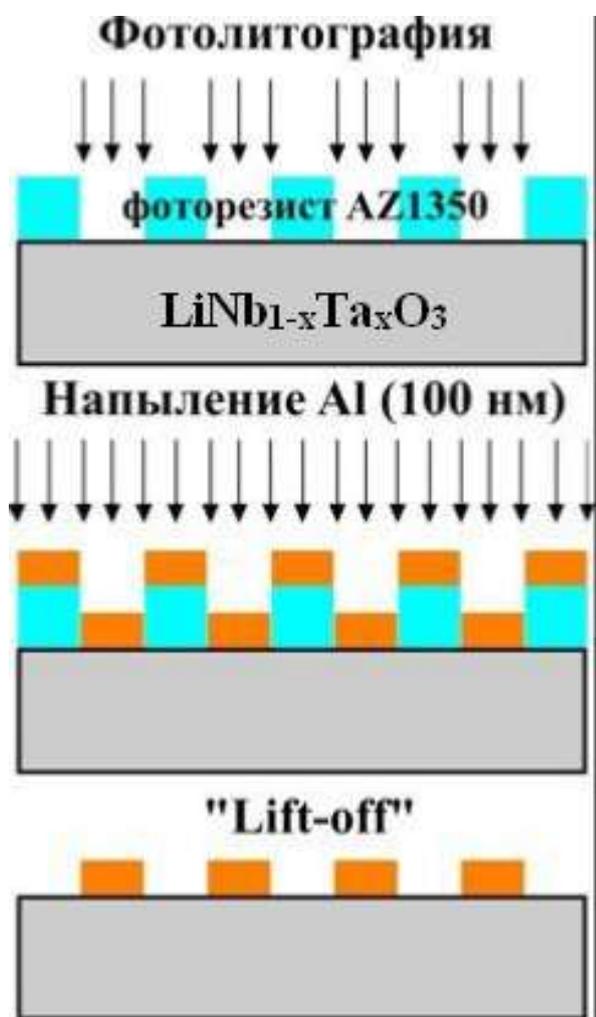


Рисунок 29 – Технологический процесс изготовления контактных площадок ВШП на поверхности кристалла $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

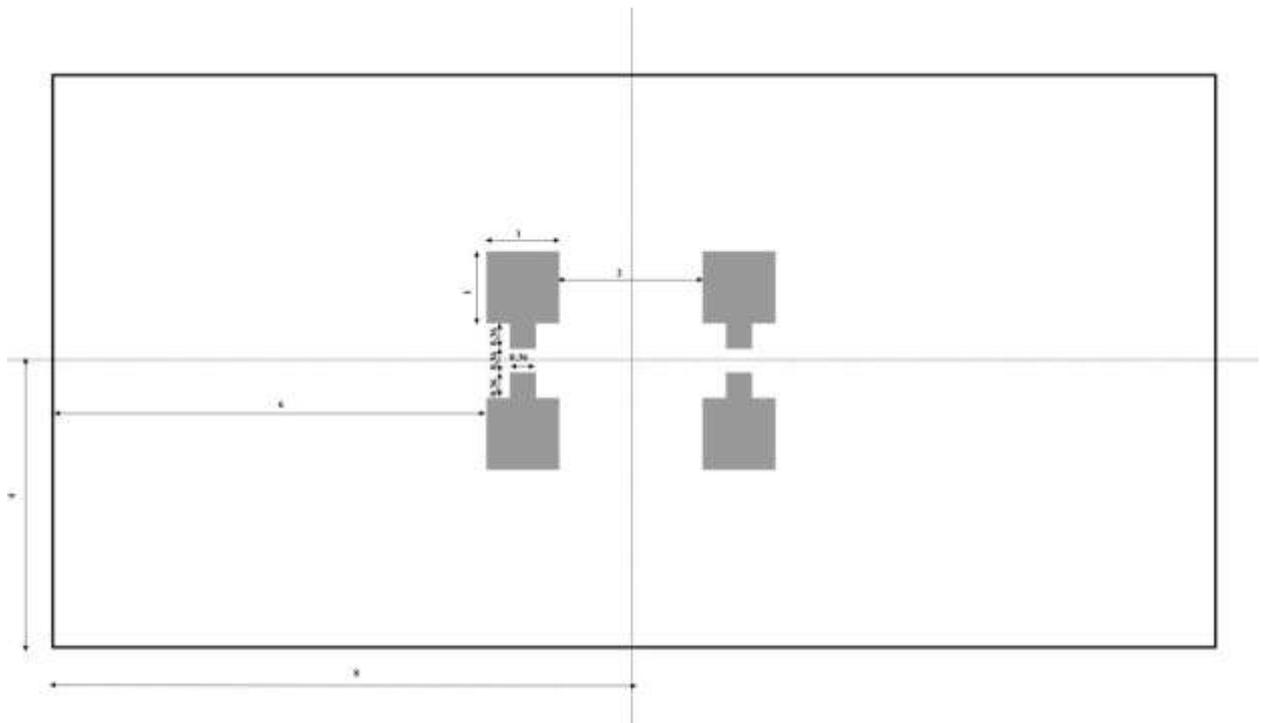


Рисунок 30 – Схема фотошаблона для изготовления контактных площадок ВШП

На втором технологическом этапе на поверхности кристалла $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ с использованием процесса электронно-лучевой литографии между контактными площадками структуры ВШП было изготовлено 50 пар штырей ВШП. Для формирования штырей была использована технологическая цепочка, представленная на рисунке 31. Вначале на поверхность образца при помощи центрифуги был нанесен слой электронно-чувствительного позитивного резиста полиметилметакрилата (ПММА) толщиной ~ 200 нм. Процесс электронно-лучевой литографии приводит к формированию на диэлектрической подложке отрицательного заряда, который оказывает негативное влияние на первичный электронный пучок и приводит к рассеянию электронов в подложке, вследствие чего 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.

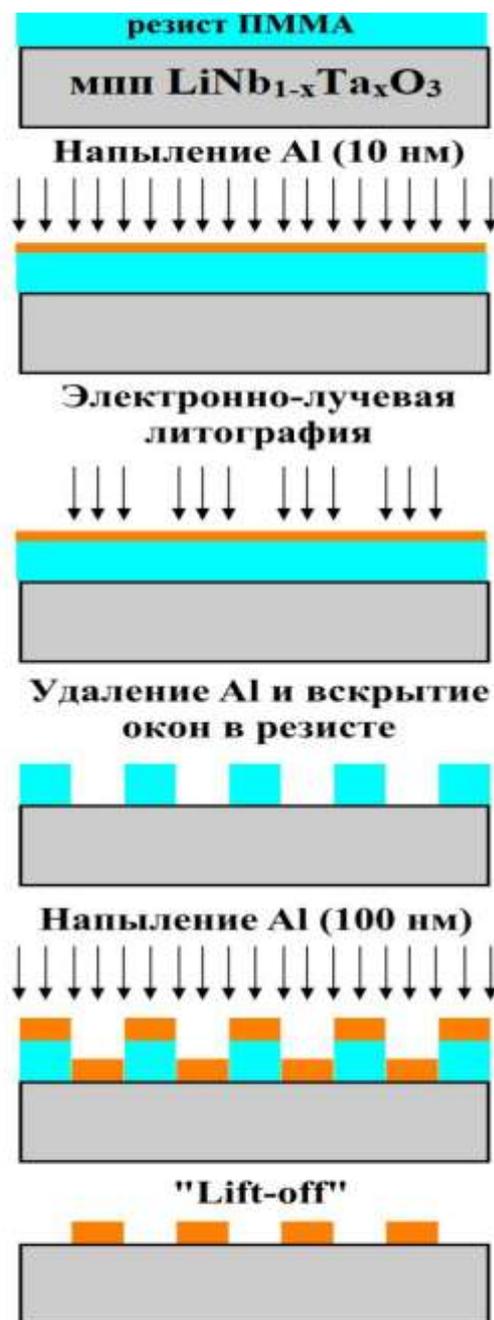


Рисунок 31 – Технологическая цепочка изготовления электродов ВШП на поверхности элементов из кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Далее в процессе электронно-лучевой литографии между контактными площадками ВШП были изготовлены 50 пар электродов. Процесс электронно-лучевой литографии был выполнен на установке ZEISS EVO-50, представленной на рисунке 32. После чего с поверхности резиста ПММА была удалена тонкая пленка алюминия. После удаления пленки Al был

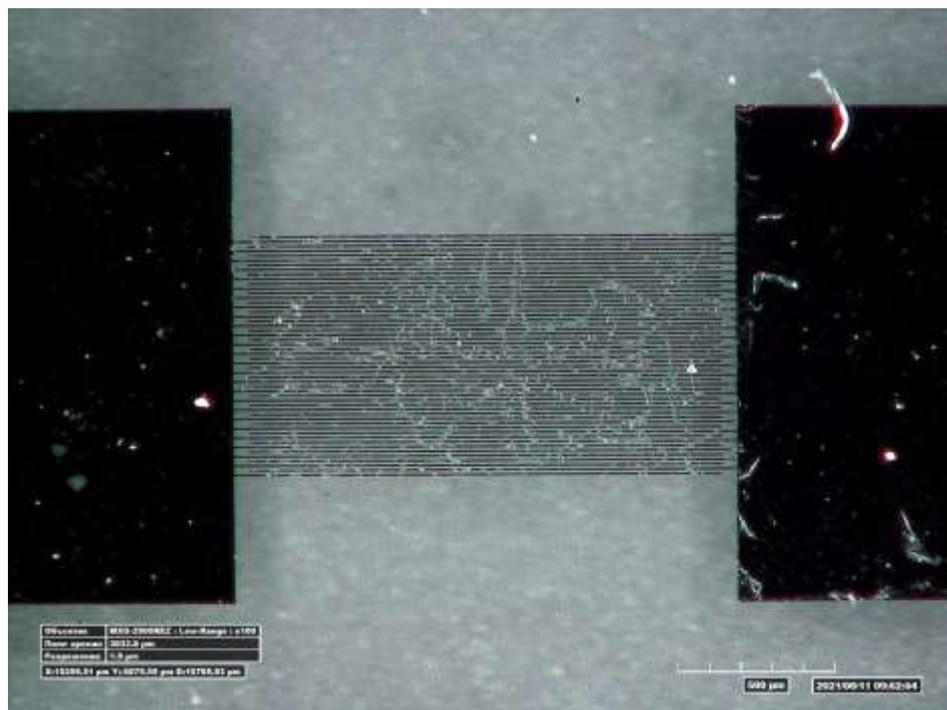
осуществлен процесс проявления резиста, что привело к вскрытию рисунка электродов. Далее методом магнетронного напыления на поверхность элемента из кристалла $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ закрытого маской резиста ПММА была напылена пленка Al толщиной ~ 100 нм. После проведения операции “lift-off” на поверхности образца из кристалла $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ в структуре ВШП сформированы структуры штырей.



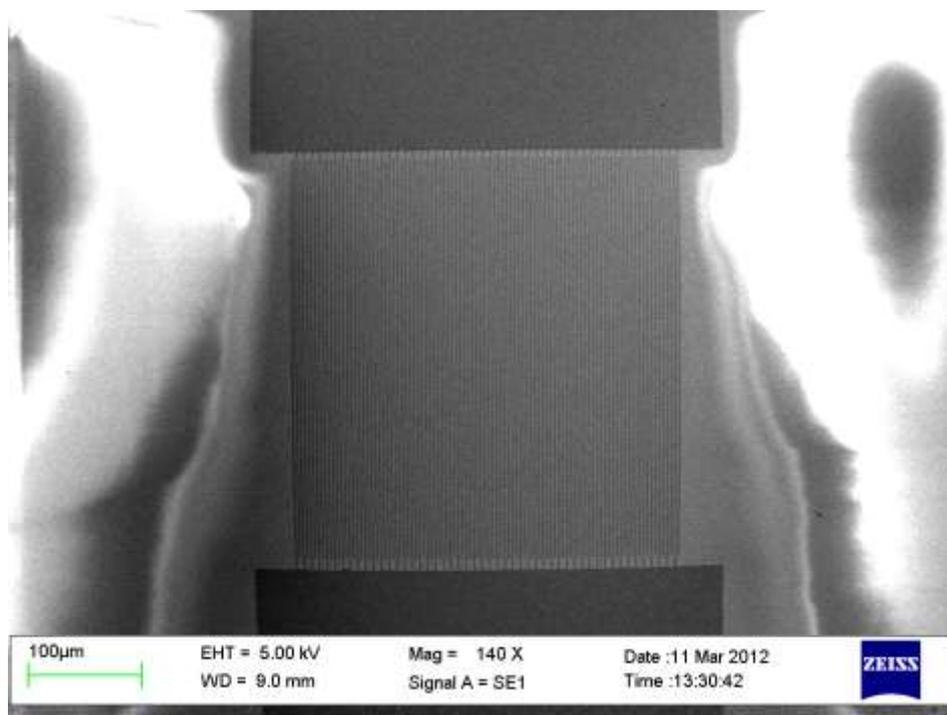
Рисунок 32 – Сканирующий электронный микроскоп ZEISS EVO-50

Данные методы были использованы для создания структур ВШП для возбуждения ПАВ с длинами волн 30 и 4 мкм. На рисунке 33 представлены фотографии изготовленных структур ВШП на поверхности подложки YZ-среза кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$. Структура ВШП с длиной волны $\Lambda = 60$ мкм была использована для визуализации ПАВ методом растровой электронной микроскопии, а структура ВШП с длиной волны $\Lambda = 4$ мкм была использована для визуализации ПАВ методом растровой

высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии.



(a)



(б)

Рисунок 33 – Структуры ВШП для возбуждения ПАВ с длиной волны $\Lambda = 60$ мкм (а) и $\Lambda = 4$ мкм (б)

4.2. Исследования поверхностных акустических волн в кристалле $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$

Исследования процесса распространения поверхностных акустических волн в кристалле $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ были проведены методами растровой электронной микроскопии и высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Из кристалла были вырезаны подложки YZ-среза, которые являются самыми широко используемыми подложками кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 в акустоэлектронике для устройств на поверхностных акустических волнах. Поверхность подложек была отполирована так, чтобы шероховатость поверхности не превышала 7 \AA .

На поверхности подложек методом фотолитографии были изготовлены линии задержки со структурами встречно-штыревых преобразователей (ВШП) для возбуждения ПАВ с длинами волн $\Lambda = 60 \text{ мкм}$ и $\Lambda = 4 \text{ мкм}$. Для изготовления ВШП была использована комбинация технологий с использованием фотолитографии и электронно-лучевой литографии, описанная в предыдущем разделе. Исследование процесса распространения ПАВ вдоль полярной оси Z в YZ-срезе кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ было выполнено различными методами. В случае распространения ПАВ с длиной $\Lambda = 60 \text{ мкм}$ исследования были выполнены методами измерения амплитудно-частотных характеристик и методом растровой электронной микроскопии. Для сравнения была также изготовлена структура ВШП с длиной волны $\Lambda = 60 \text{ мкм}$ на поверхности YZ-среза кристалла LiNbO_3 .

На рисунке 34 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 $f_0 = 57.33 \text{ МГц}$ при длине волны ПАВ $\Lambda = 60 \text{ мкм}$, а в YZ-среза кристалла LiNbO_3 составляет $f_0 = 58.13 \text{ МГц}$ при длине волны ПАВ $\Lambda = 60 \text{ мкм}$. Скорость распространения ПАВ рассчитывается по формуле:

$$V = \Lambda \cdot f_0, \quad (3)$$

где V – скорость распространения ПАВ, Λ – длина волны ПАВ, f_0 – резонансная частота возбуждения ПАВ. Соответственно, расчетное значение скорости ПАВ в YZ-срезе кристалла 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 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) [62-65].

Метод РЭМ в режиме регистрации эмиссии вторичных электронов с поверхности кристалла, позволяет визуализировать распределение электрического потенциала на поверхности кристалла, поскольку низкоэнергетические вторичные электроны с энергией $1 \div 3$ эВ чувствительны к электрическому полю, сопровождающему распространение акустических волн в пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических кристаллах. Для изучения процесса распространения поверхностной акустической волны методом РЭМ необходимо использовать ускоряющее напряжение $E = 1$ кэВ и ток электронного пучка $I = 1$ нА. Использование более высокого ускоряющего напряжения невозможно, так как в этом случае пьезоэлектрическая подложка сильно заряжается, что приводит к отклонению первичного электронного пучка и изменению эмиссии вторичных электронов с поверхности кристалла. Для визуализации акустических волн можно использовать два метода.

Первый метод представляет собой метод стробоскопической растровой электронной микроскопии, когда первичный электронный пучок модулируется с частотой ПАВ [66, 67]. В этом случае электронный пучок находится в фазовой синхронизации с акустической волной, и все время волна наблюдается в одном и том же положении, поскольку вторичная электронная эмиссия с поверхности кристалла определяется электрическим полем, сопровождающим распространение ПАВ в пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических кристаллах. Этот метод требует специальной

модернизации растрового электронного микроскопа (стробоскопическая система, отклоняющая электронный пучок с частотой акустической волны).

Во втором методе, более удобном (так как не нужно использовать специальную стробоскопическую технику), высокочастотная модуляция вторичных электронов низкой энергии определяется электрическим полем ПАВ (минимумы и максимумы ПАВ имеют разные потенциалы и разные коэффициенты эмиссии вторичных электронов с поверхности кристалла соответственно) и нормальной к поверхности компонентой поля электромагнитного излучения ВШП. Положительная полуволна электромагнитного поля ускоряет низкоэнергетические вторичные электроны от поверхности кристалла к детектору вторичных электронов, а отрицательная полуволна не позволяет вторичным электронам достигать детектора. Электромагнитные и акустические волны когерентны между собой, поскольку возбуждаются одним и тем же источником (IDT) и с одинаковой частотой. В этом случае изображение поля акустической волны на поверхности кристалла наблюдается только в момент положительной полуволны поля электромагнитного излучения ВШП, а ПАВ наблюдается всегда в одном и том же положении [62-65].

На рисунке 35 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.

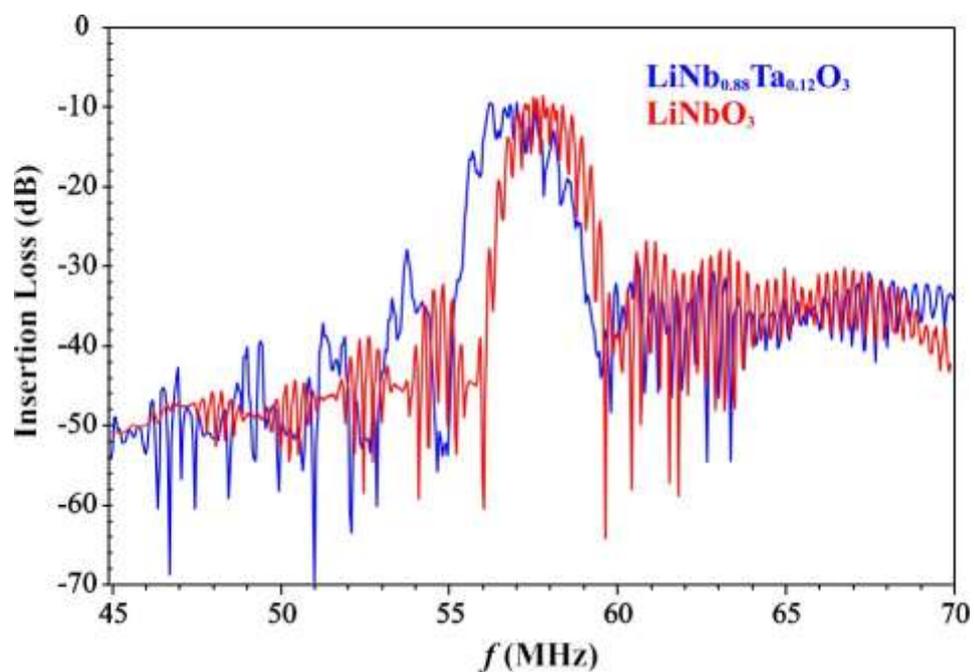


Рисунок 34 – Амплитудно-частотные характеристики линии задержки на ПАВ с длиной волны $\Lambda = 60$ мкм в YZ-срезе кристаллов LiNbO_3 и $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$

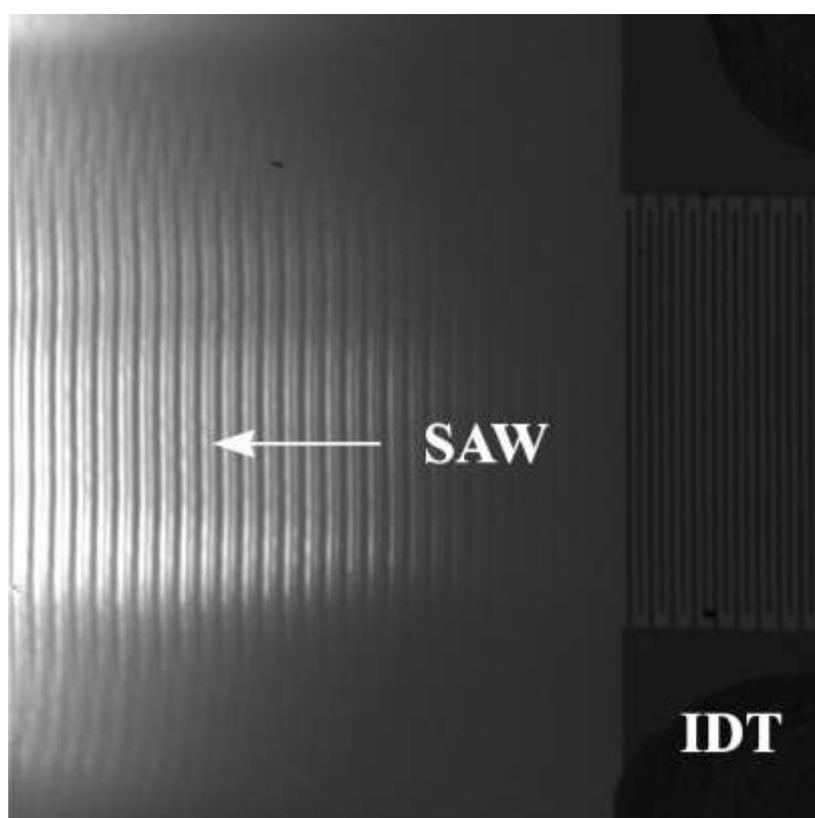


Рисунок 35 – Микрофотография изображения ПАВ с длиной волны $\Lambda = 60$ мкм в YZ-срезе кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$

YZ-срез кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$, промодулированный ПАВ с длиной волны $\Lambda = 4$ мкм, был исследован на оптической линии КМС 3 источника синхротронного излучения BESSY II (Берлин, Германия) в схеме двухкристального рентгеновского дифрактометра рисунок 36 [68-71]. Энергия рентгеновского излучения $E = 10$ кэВ была выделена с помощью двойного кристалла-монокроматора $\text{Si}_{(111)}$. Рентгеновское излучение коллимировалось первичными и вторичными щелями с размером 1 мм и 50 мкм, соответственно. Рентгеновское излучение дифрагирует на акустически промодулированном кристалле. ПАВ распространяется в кристалле и вызывает синусоидальную модуляцию кристаллической решетки, которая выступает в качестве дифракционной решетки. Дифракция рентгеновского излучения на акустически промодулированном кристалле приводит к появлению дифракционных сателлитов на кривой качания. Угловая расходимость между дифракционными сателлитами определяется как [68]:

$$\delta\theta_{mRC} = d/\Lambda \quad (4)$$

где d – межплоскостное расстояние, а Λ – длина волны ПАВ.

Количество дифракционных сателлитов на кривой качания и их интенсивность определяются амплитудой ПАВ [68]. В первом приближении амплитуду ПАВ можно определить как [68]:

$$h \approx md/2\pi \quad (5)$$

где m – количество наблюдаемых дифракционных сателлитов на кривой качания, d – межплоскостное расстояние.

Дифрагированное рентгеновское излучения регистрировалось с помощью стандартного сцинтилляционного детектора NaI.

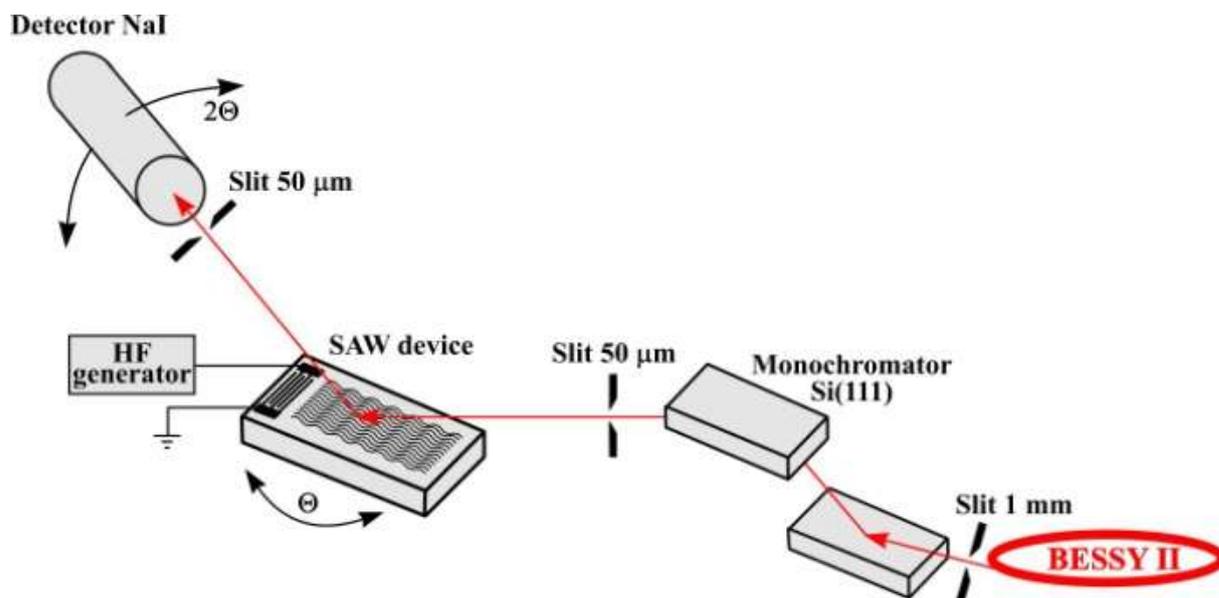


Рисунок 36 – Схема двухкристального рентгеновского дифрактометра для исследования акустических свойств кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ на источнике синхротронного излучения BESSY II

Для исследования процесса дифракции на акустически промодулированном YZ-срезе кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ было использовано отражение от плоскостей (300) (межплоскостное расстояние $d_{(300)} = 0,1487$ нм). При энергии рентгеновского излучения $E=10$ кэВ (длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 0,124$ нм) значение угла Брэгга для отражения от плоскостей (300) составляет $\theta_B = 24,641^\circ$. На рисунке 37 представлены результаты исследования процесса дифракции рентгеновского излучения на YZ-срезе кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$, промодулированном ПАВ с длиной волны $\Lambda = 4$ мкм. Прежде всего, следует отметить, что в отсутствии акустической модуляции полуширина брэгговского пика составляет $\text{FWHM} = 0,0020^\circ$, что близко к теоретическому значению $\text{FWHM} = 0,0015^\circ$. Небольшое различие свидетельствует о высоком качестве выращенного кристалла. Возбуждение ПАВ с длиной волны $\Lambda = 4$ мкм приводит к синусоидальной модуляции кристаллической решетки и появлению дифракционных сателлитов на кривой качания. На рисунке 37 представлена кривая качания, измеренная при амплитуде входного высокочастотного

сигнала на ВШП $U = 10$ В. Была подобрана частота входного высокочастотного сигнала $f_0 = 860$ МГц, при которой на кривой качания наблюдается максимальное количество дифракционных сигналов, что свидетельствует о максимальном преобразовании входной электрической энергии в акустические колебания кристаллической решетки. При амплитуде входного сигнала $U = 10$ В на кривой качания можно наблюдать $m = 19$ дифракционных спутников с двух сторон от брэгговского пика. Угловая расходимость между дифракционными спутниками составляет $0,0021^\circ$, что соответствует расчетному значению из выражения (4). Используя выражение (5) можно определить, что при амплитуде входного сигнала на ВШП $U = 10$ В амплитуда ПАВ составляет $h \sim 4,5$ Å.

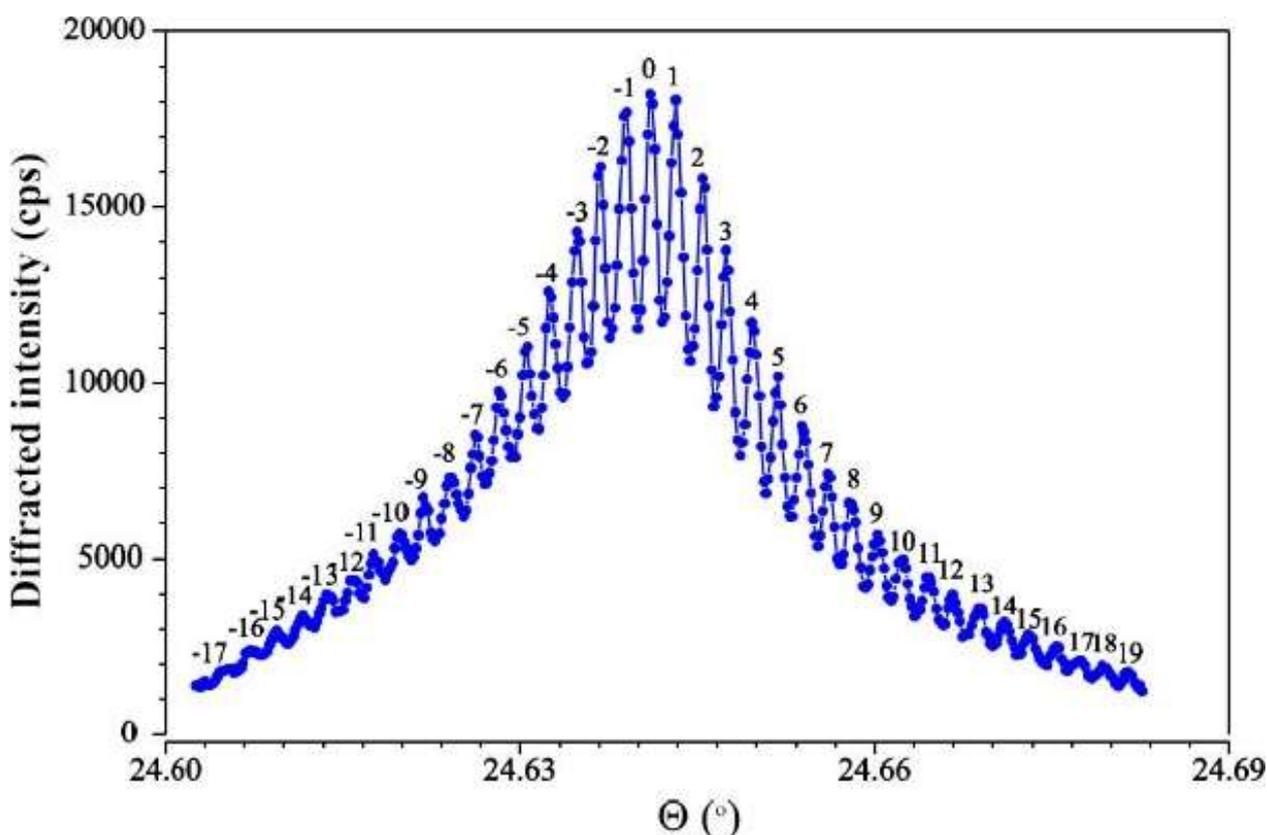


Рисунок 37 – Кривая дифракционного отражения, измеренная при амплитуде входного высокочастотного сигнала на ВШП $U = 10$ В

Используя значение резонансной частоты возбуждения ПАВ

$f_0 = 860$ МГц и соответствующую длину волны ПАВ $\Lambda = 4$ мкм определяем скорость распространения бегущих ПАВ в YZ-срезе кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ вдоль полярной оси Z, используя выражение (3), и получаем $V = 3440$ м/с. Полученное значение скорости ПАВ согласуется со значениями, полученными при измерениях амплитудно-частотной характеристики и при визуализации ПАВ в растровом электронном микроскопе.

Измеренная скорость ПАВ в YZ-срезе кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ $V = 3440$ м/с больше скорости ПАВ в YZ-срезе кристалла LiTaO_3 ($V = 3250$ м/с), но меньше скорости ПАВ в YZ-срезе кристалла LiNbO_3 ($V = 3488$ м/с).

4.3. Исследование процесса распространения ПАВ в слоистой структуре 41° YX-срез кристалла $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$

4.3.1. Методы изготовления слоистых структур $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$

Нанесение ниобата лития на кремний можно осуществлять различными способами: химическим осаждением из газовой фазы, высокочастотным магнетронным распылением или золь-гель методом. Пленки, выращенные такими методами, уступают по характеристикам многим характеристикам (КЭМС, коэффициент затухания ПАВ) монокристаллическому ниобату лития, вследствие чего возникает необходимость в поисках методов соединения кристаллического элемента из LiNbO_3 с кристаллическим элементом из кремния, а не его нанесения. Соединять кристаллические элементы можно непосредственно друг с другом или через промежуточный слой. На основе работ [8-12] были проанализированы достоинства и недостатки таких методов и сведены в таблицу 4.

При выборе технологии соединения необходимо учитывать некоторые факторы. Во время соединения кристаллических элементов различных материалов, несоответствие их коэффициентов термического расширения

(КТР) может привести к значительному тепловому напряжению, что приведет к образованию внутренних механических напряжений и трещин. КТР LiNbO_3 находится в диапазоне 7.5 (с-ось) $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – 14.4 (а-ось) $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а Si – $2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, вследствие чего кристаллические элементы предпочтительно соединять при комнатной температуре. Основные достоинства и недостатки методов соединения кристаллических элементов LiNbO_3 и Si представлены в таблице 6.

Основным промышленным методом соединения пластин ниобата лития и кремния является прямое соединение с последующим отжигом при высоких температурах порядка 900 К. Прямое соединение – это объединение любых двух материалов, если их поверхности плоские, гладкие и чистые. Общее отклонение по плоскостности не должно превышать 1 мкм на диаметре пластины в 100 мм, локальное отклонение от плоскостности не должно превышать 100 нм. Принцип этого метода основан на том, что две абсолютно чистые пластины контактируют друг с другом и соединяются слабыми физическими силами. После чего проводится отжиг при высокой температуре, что приводит к образованию химических связей. Физическими силами данного процесса являются следующие:

- электростатическая сила, вызванная кулоновским взаимодействием заряженных объектов или от контактной разности потенциалов двух поверхностей, обусловленная различием локальных энергетических состояний и работы выхода электрона;
- Ван-дер-Ваальсова сила, вызванная взаимодействиями между атомными или молекулярными колеблющимися или вращающимися электрическими диполями.

Данные силы взаимодействия действуют только на очень близких расстояниях и их величина практически одного порядка. Наиболее важной характеристикой является шероховатость поверхности пластин. На расстоянии ~ 1 нм между поверхностями электростатическая сила составляет ~ 5 мкН, а Ван-дер-Ваальсова сила ~ 10 мкН/мкм².

Таблица 6 – Методы соединения кристаллических элементов LiNbO_3 и Si

Методы соединения	Достоинства	Недостатки
Анодная сварка	Сильное соединение	Ровная поверхность; высокое напряжение; стекло
Прямое соединение	Сильное соединение	Очень ровная поверхность; высокая температура;
Низкотемпературное прямое соединение	Низкая температура	Очень ровная поверхность
Соединение через промежуточный слой металла	Сильное соединение	Ровная поверхность; высокая температура;
Диффузионная сварка	Нет необходимости в высокой плоскостности поверхности	Большие температура и сила; необходимы определенные металлы
Стеклокристаллический припой	Нет необходимости в высокой плоскостности поверхности	Высокая температура; хрупкость
Адгезионное соединение	Нет необходимости в высокой плоскостности поверхности; низкая температура	Высокая текучесть
Клеевое соединение	Нет необходимости в высокой плоскостности поверхности	Высокая температура; хрупкость; высокое напряжение

Данные силы взаимодействия действуют только на очень близких расстояниях и их величина практически одного порядка. Наиболее важной характеристикой является шероховатость поверхности пластин. На расстоянии ~ 1 нм между поверхностями электростатическая сила составляет ~ 5 мкН, а Ван-дер-Ваальсова сила ~ 10 мкН/мкм².

Прямое соединение производят с последующим отжигом при высокой температуре. Чтобы соединение было максимально прочным на первом этапе производят поверхностную активацию, облучая поверхность ионами аргона (Ar) в высоком вакууме. Для этого поверхность соединяемых кристаллических элементов очищается с помощью обработки быстрыми атомами аргона. Это позволяет удалить органические загрязнения и адсорбаты, которые увеличивают поверхностный потенциальный барьер и препятствуют образованию прочных связей. Атомы поверхности переходят из стабильного состояния в активное, повышая свою реакционную способность. Очищенные пластины помещаются в камеру высокого вакуума $\sim 10^{-5}$ Па, которая оснащена ионным источником и механизмами соединения двух пластин. При облучении ионным пучком происходит травление пластин рисунок 38. Для ниобата лития и кремния необходимо протравить минимум 1 нм вглубь для достаточно прочного соединения.

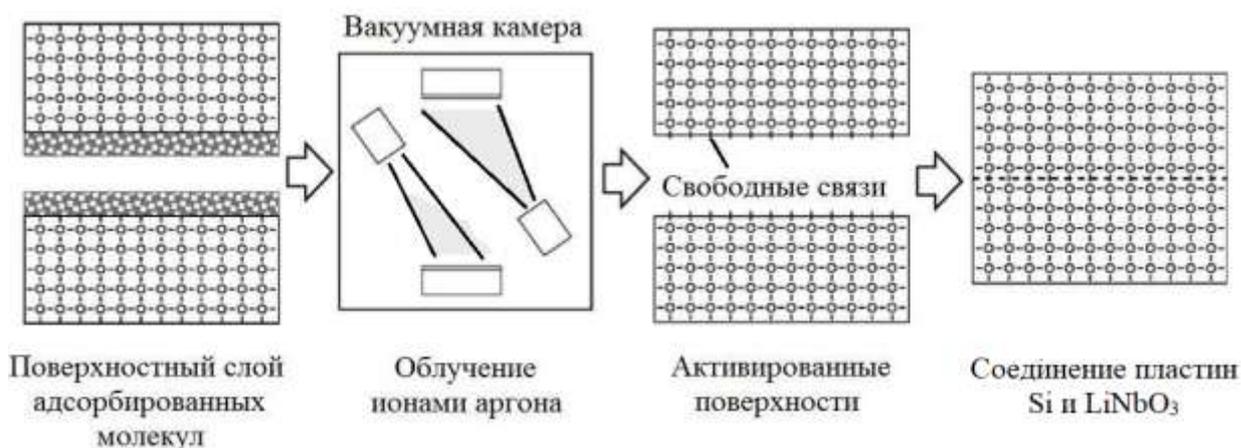


Рисунок 38 – Принцип активации поверхности при облучении ионами аргона в высоком вакууме

По данной технологии производится соединение пластин в промышленном производстве, однако в такой слоистой структуре остаются механические напряжения из-за разницы ТКР, вследствие чего необходимо произвести дополнительную механическую обработку пластины ниобата лития. Кроме того для применения в акустоэлектронике, чтобы снижался температурный коэффициент частоты (ткч) соотношении толщины ниобата лития к кремнию должно быть не менее 1:10.

Технологический процесс утонения пластины LiNbO_3 можно разделить на несколько ключевых этапов:

- Предварительная шлифовка
- Финишная шлифовка
- Оптическая полировка
- Механохимическая полировка

Каждый из технологических этапов выполняет свою ключевую задачу. Как правило, соединяют пластины толщиной 500 мкм, после чего происходит предварительная шлифовка карбидом кремния дисперсностью 32-40 мкм и снимают слой ~ 350 мкм, данная операция необходима для быстрого достижения необходимого размера, но остаются достаточно глубокие трещиноватые слои до 100 мкм, вследствие чего необходима финишная полировка порошками электрокорунда дисперсностью 6-9 мкм, что позволяет удалить слой толщиной ~ 100 мкм. После этапа финишной полировки остаточные нарушенные слои не превышают 40 мкм. Для придания необходимой формы, чистоты и шероховатости поверхности производят операцию полировки. Полировку производят на оптической смоле алмазными порошками или пастами в два перехода, предварительная полировка дисперсностью 7-10 мкм до толщины 20-25 мкм, далее снижают размер алмазного порошка до 0-1 мкм и производят 1-ую финишную полировку, чтобы форма шероховатость поверхности не превышала 1 мкм и толщина пластины была ~ 12 мкм. После чего производится

механохимическая полировка, в качестве абразивной составляющей используется аморфный диоксид кремния дисперсностью 30-50 нм, в качестве химической составляющей применяется HPO_3 либо KOH . Данная операция позволяет минимизировать нарушенные слои и снизить шероховатость поверхности до 0,3-0,7 нм. Благодаря такой технологической операции возможно изготавливать слоистые структуры $\text{LiNbO}_3/\text{Si}_{(100)}$ с толщиной ниобата лития до 1 мкм [74, 75].

4.3.2. Исследования кристаллического совершенства слоистой структуры LiNbO_3/Si

Обычно для исследования акустических свойств материалов измеряют амплитудно-частотные характеристики, которые основаны на измерении преобразования входного высокочастотного электрического сигнала в акустические колебания кристаллической решетки [28, 30, 31]. К сожалению, данный метод не дает прямой информации о процессе распространения ПАВ в твердом теле. Для исследования процесса распространения акустических волн в твердых телах можно использовать методы рентгеновской дифрактометрии [68-71] и топографии [72-74], метод сканирующей электронной микроскопии [62-67]. Применение метода рентгеновской дифрактометрии основано на процессе дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке, промодулированной ПАВ. Распространение ПАВ приводит к синусоидальной модуляции кристаллической решетки, что в свою очередь приводит к появлению дифракционных сателлитов на кривой дифракционного отражения [68]. Если угловая расходимость между дифракционными сателлитами определяется длиной волны ПАВ, то количество дифракционных сателлитов и их интенсивность зависят от амплитуды ПАВ. Таким образом, данная методика позволяет определять амплитуды и длины волн ПАВ. Более того метод дифракции рентгеновского излучения позволяет исследовать и сам процесс распространения ПАВ в

слоистых структурах.

Метод рентгеновской топографии позволяет получать изображение ПАВ на поверхности твердого тела в режиме реального времени с использованием рентгеновского излучения на источниках синхротронного излучения. Существуют два подхода визуализации акустических волновых полей на поверхности твердого тела. Первый основан на реализации метода стробоскопической топографии, когда осуществляется импульсная модуляция синхротронного излучения с частотой ПАВ. В данном случае ПАВ и синхротронное излучение синхронизованы между собой и в области дифракции Френеля можно наблюдать изображение ПАВ на расстоянии, определяемом длиной волны и амплитудой ПАВ [72]. Вторым подходом является более простым и позволяет на источниках синхротронного излучения третьего поколения использовать эффект Тальбота для визуализации ПАВ. Излучение на источниках синхротронного излучения третьего поколения и выше обладает пространственно-временной когерентностью, что позволяет использовать эффект Тальбота для визуализации периодических структур [73, 74]. ПАВ является строго периодической структурой с периодом, равным длине волны ПАВ. На расстоянии Тальбота, определяемом длиной волны рентгеновского излучения и длиной волны ПАВ, можно наблюдать изображение ПАВ. Данный подход позволяет также определять длины и амплитуды ПАВ, исследовать взаимодействие ПАВ с дефектами кристаллической решетки, визуализировать дифракционные явления в акустических пучках и снос потока акустической энергии.

Наиболее простым и эффективным методом исследования процесса распространения ПАВ является метод сканирующей электронной микроскопии, который позволяет визуализировать процесс распространения ПАВ в пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических кристаллах [62-67]. Сущность метода основана на чувствительности низкоэнергетичных вторичных электронов к электрическим полям, возникающим между

минимумами и максимумами ПАВ на поверхности пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических кристаллов. Данный метод, как и метод рентгеновской топографии позволяет определять длины волн ПАВ, исследовать дифракционные явления в акустических пучках и визуализировать снос потока акустической энергии.

Слоистая структура 41° YX-срез кристалла $\text{LiNbO}_3/\text{Si}_{(100)}$ была сформирована методом сращивания по технологическому процессу описанному выше. На рисунке 39 представлена SEM микрофотография поперечного сечения слоистой структуры LiNbO_3/Si . На рисунке можно наблюдать чёткую границу между кристаллами LiNbO_3 и Si. Толщина слоя монокристалла LiNbO_3 составляет ~ 8 мкм.

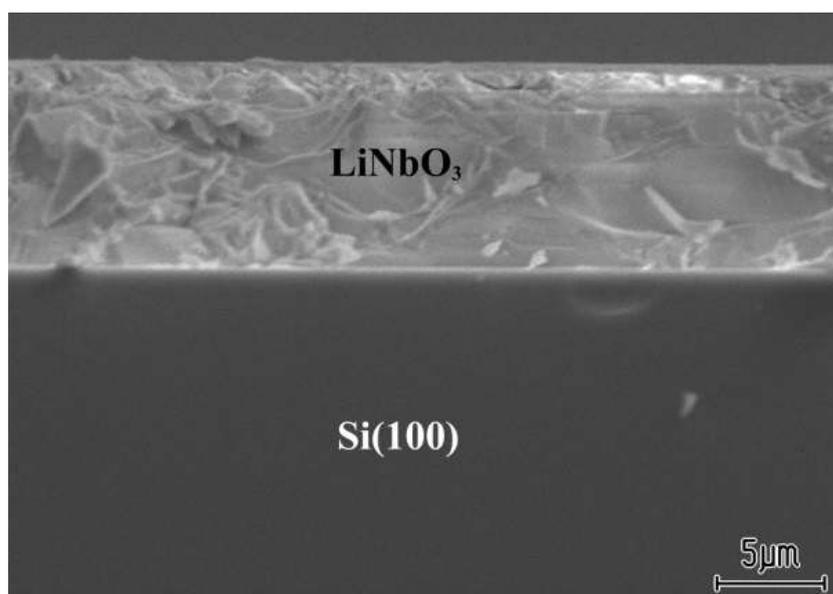


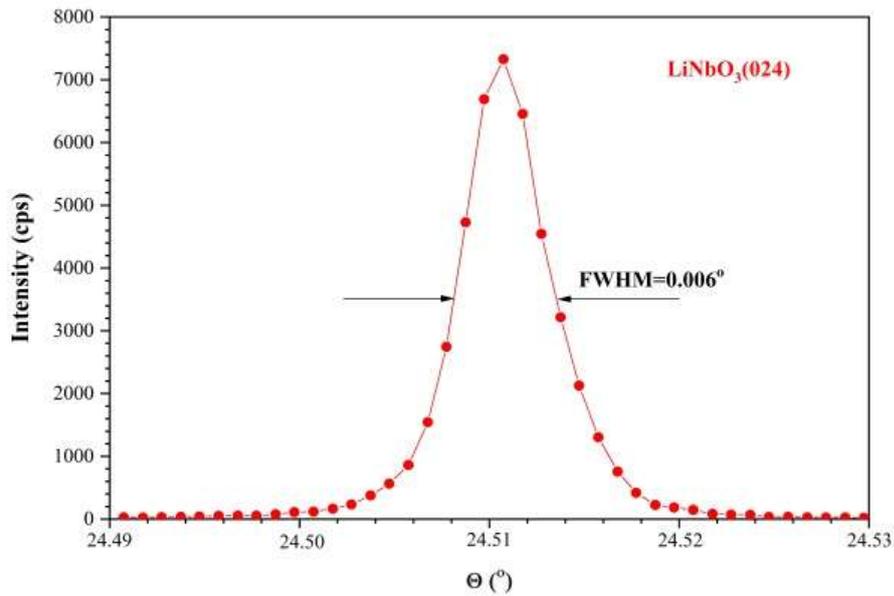
Рисунок 39 – Поперечное сечение слоистой структуры LiNbO_3/Si

Для исследования кристаллического совершенства слоистой структуры LiNbO_3/Si был использован метод двухкристальной рентгеновской дифрактометрии на оптической линии КМСЗ источнике синхротронного излучения BESSY II. Метод рентгеновской дифрактометрии позволяет исследовать совершенство кристаллической структуры как кристалла LiNbO_3 , так и кристалла Si. Исследования были выполнены при энергии

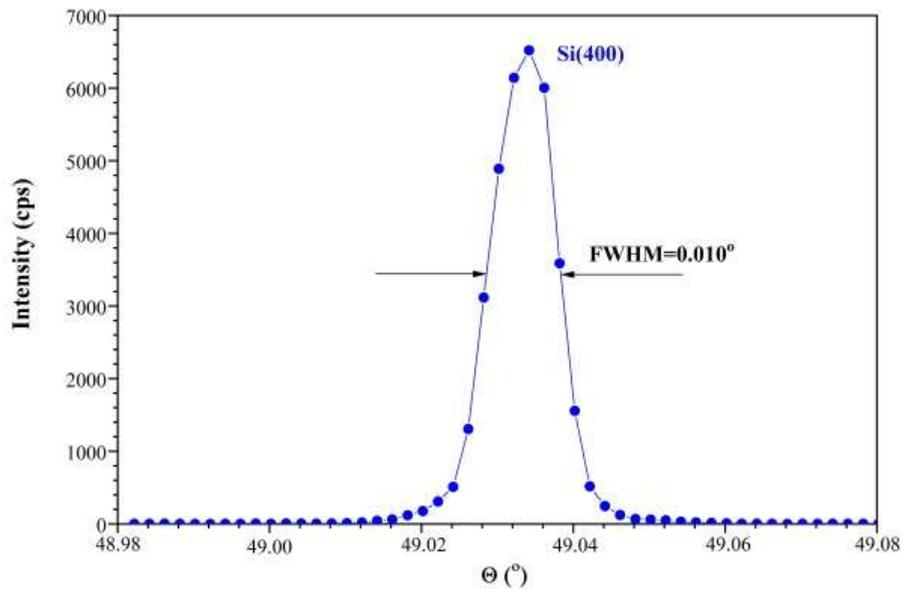
рентгеновского излучения $E = 8$ кэВ (длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 0,154$ нм). Использование интенсивного синхротронного излучения позволило измерить кривые дифракционного отражения слоистой структуры для слоя кристалла LiNbO_3 и нижележащего слоя кристалла Si . На рисунке 40 представлены измеренные кривые дифракционного отражения 41° YX-среза кристалла LiNbO_3 (а) и кристалла $\text{Si}_{(100)}$ (б). В 41° YX-срезе кристалла LiNbO_3 плоскости (012) и (024) параллельны поверхности кристалла. Кривая качания кристалла LiNbO_3 была измерена для случая отражения от плоскостей (024). Значение угла Брэгга составляет $\theta_{(024)} = 24,511^\circ$, а полуширина кривой дифракционного отражения составляет $\text{FWHM}_{(024)} = 0,006^\circ$. В случае Si была измерена кривая качания для отражения от плоскостей (400). В данном случае значение угла Брэгга составляет $\theta_{(400)} = 49,034^\circ$, а полуширина кривой дифракционного отражения составляет $\text{FWHM}_{(024)} = 0,010^\circ$. Расчетные значения полуширины кривой дифракционного отражения составляют для 41° YX-среза кристалла LiNbO_3 $\text{FWHM}_{(024)} = 0,0022^\circ$, а для $\text{Si}_{(100)}$ $\text{FWHM}_{(024)} = 0,0011^\circ$. Различие экспериментальных и расчетных значений полуширин кривых дифракционного отражения кристаллов LiNbO_3 и Si свидетельствует об искажении кристаллических решеток кристаллов при сращивании и возможных остаточных механических напряжениях в слоистой структуре. В данном случае деформации возникают на границе LiNbO_3/Si , так как материалы сращивают при относительно высоких температурах ~ 600 °С. Материалы обладают разными коэффициентами термического расширения, что приводит при охлаждении к возникновению деформаций в кристаллических слоях.

4.3.3. Исследования процесса распространения ПАВ и ППАВ в слоистой структуре 41° YX-срез кристалла $\text{LiNbO}_3/\text{Si}_{(100)}$

Для исследования процесса распространения ПАВ в слоистой структуре 41° YX-срез кристалла $\text{LiNbO}_3/\text{Si}_{(100)}$ на поверхности кристалла LiNbO_3 методом фотолитографии были сформированы встречно-штыревые преобразователи для возбуждения ПАВ с длиной волны $\Lambda = 30$ мкм. ВШП состоит из 26 пар алюминиевых электродов, а апертура ВШП составляет 60 длин волн ПАВ (1,8 мм).



(a)



(б)

Рисунок 40 – Измеренные кривые дифракционного отражения в слоистой структуре LiNbO_3/Si : (а) 41° YX-срез кристалл LiNbO_3 ; (б) кристалл $\text{Si}_{(100)}$

Скорости распространения ПАВ и псевдоповерхностных волн (ППАВ) в 41° YX-срезе кристалла LiNbO_3 составляют $V_{\text{ПАВ}} = 3641$ м/с и $V_{\text{ППАВ}} = 4749$ м/с, соответственно [75, 76]. Наличие тонкого монокристаллического слоя LiNbO позволяет возбуждать ПАВ в $\text{Si}_{(100)}$, которая распространяется вдоль

направления (110) со скоростью $V_{\text{ПАВ}} = 5000$ м/с [11, 77]. В ряде работ [78, 79] продемонстрировано, что скорости ПАВ в слоистых структурах могут превышать скорости ПАВ в монокристаллических материалах.

На рисунке 41 представлена амплитудно-частотная характеристика S_{11} слоистой структуры 41° YX-срез 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° YX-срез кристалла LiNbO_3 . На рисунке можно наблюдать 3 резонанса для слоистой структуры и два резонанса для объемного 41° YX-срез кристалла LiNbO_3 . В случае слоистой структуре LiNbO_3/Si первый резонанс наблюдается на частоте $f = 135,4$ МГц и соответствует возбуждению ПАВ в тонком монокристаллическом слое 41° YX-срезе кристалла LiNbO_3 . В данном случае скорость распространения ПАВ составляет $V_{\text{ПАВ}} = 4061$ м/с, что превышает значение скорости ПАВ на поверхности 41° YX-срезе кристалла LiNbO_3 на 420 м/с. Второй резонанс на частоте $f = 157,7$ МГц соответствует возбуждению ППАВ в тонком монокристаллическом слое 41° YX-срезе кристалла LiNbO_3 . Скорость распространения ППАВ составляет $V_{\text{ППАВ}} = 4731$ м/с, что соответствует значению известной скорости PSAW в 41° YX-срезе кристалла 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) [80].

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

На рисунке 42 представлены СЭМ микрофотографии распространения ПАВ и ППАВ в слоистой структуре 41° YX-срез кристалла $\text{LiNbO}_3/\text{Si}_{(100)}$.

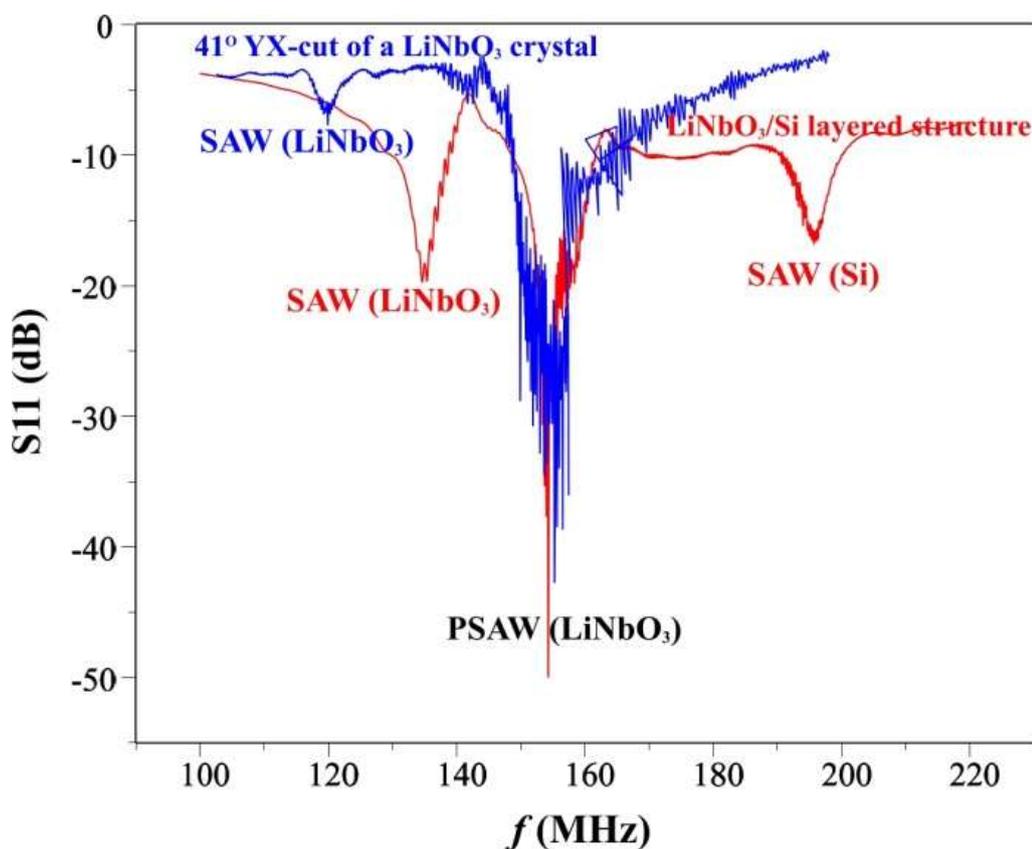


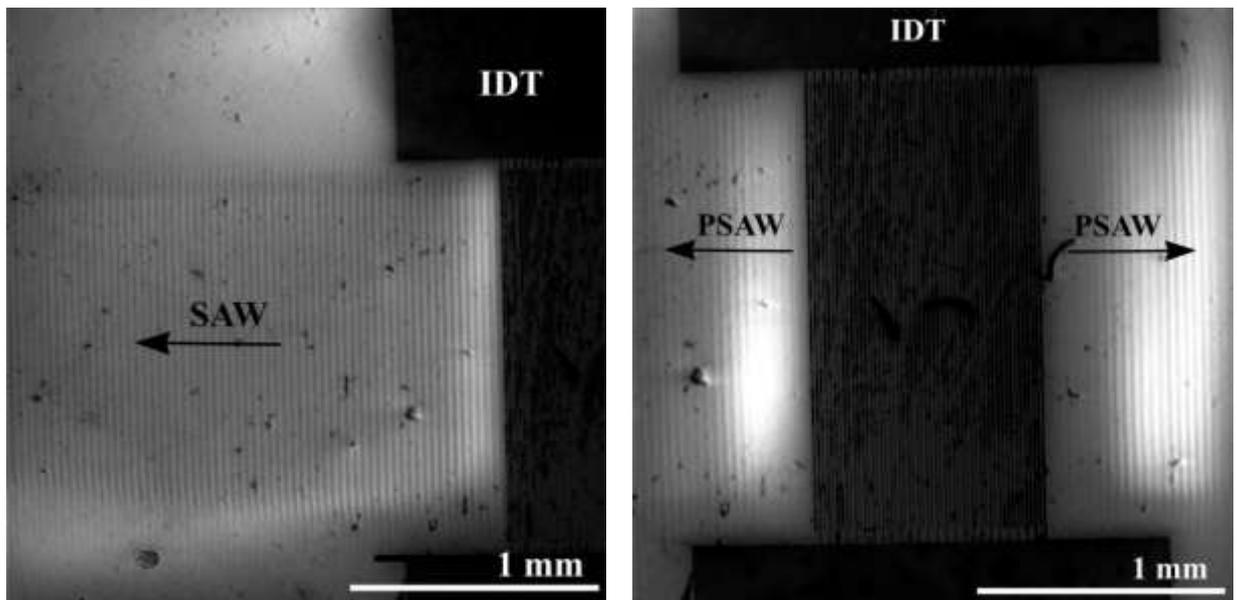
Рисунок 41 – Амплитудно-частотная характеристика S_{11} слоистой структуры LiNbO_3/Si и объемного кристалла 41° YX-срез кристалла LiNbO_3 , длина волны ПАВ $\Lambda = 30$ мкм

На микрофотографии 42 (а) приведено изображение ПАВ с длинной волны $\Lambda = 30$ мкм, возбужденной на резонансной частоте $f = 135,4$ МГц. На фотографии можно наблюдать как ВШП, так и акустическое волновое поле с периодической структурой ПАВ. Темные полосы изображения ПАВ соответствуют положительному потенциалу, который приводит к уменьшению эмиссии с поверхности кристалла низкоэнергетичных вторичных электронов. Светлые полосы, наоборот, соответствуют отрицательному потенциалу и соответственно соответствуют увеличению эмиссии низкоэнергетичных вторичных электронов с поверхности кристалла. В данном случае наблюдается равномерное распределение ПАВ. Отсутствуют дифракционные явления в акустическом пучке, отсутствуют искажения волнового фронта. Можно наблюдать коллимацию ПАВ в

пределах апертуры ВШП. Скорость ПАВ в 8 мкм слое 41° YX-среза кристалла LiNbO_3 , соединенного с кристаллом $\text{Si}_{(100)}$, составляет $V_{\text{ПАВ}} = 4061$ м/с, что существенно превышает скорость в 41° YX-срезе кристалла LiNbO_3 .

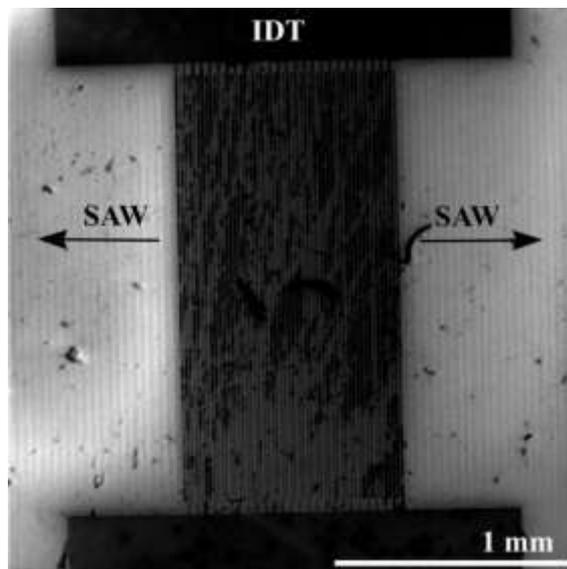
На рисунке 42 (б) представлено изображение ППАВ с длиной волны $\Lambda = 30$ мкм в 41° YX-срезе кристалла LiNbO_3 . Резонансная частота возбуждения ППАВ составляет $f = 157,1$ МГц, а скорость ППАВ составляет соответственно $V_{\text{ППАВ}} = 4731$ м/с. В данном случае также наблюдается отсутствие дифракционных явлений в акустическом пучке, отсутствует расходимость акустического пучка на выходы встречно-штыревого преобразователя.

На рисунке 42 (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 $\text{Si}(100)$, 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° YX-среза кристалла LiNbO_3 . ПАВ распространяется в Si и вызывает равномерную синусоидальную деформацию в слое 41° YX-среза кристалла LiNbO_3 , которая приводит к появлению периодического распределение потенциала, соответствующего периоду ПАВ. Таким образом, удастся визуализировать бегущую ПАВ в кристалле $\text{Si}(100)$. На рисунке с двух сторон от ВШП можно наблюдать волновое поле ПАВ, в котором отсутствуют дифракционные явления и искажение волнового фронта ПАВ.



(а)

(б)



(в)

Рисунок 42 – Микрофотографии распространения ПАВ и ППАВ с длиной волны $\Lambda = 30$ мкм в слоистой структуре 41° YX-срез кристалла $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$ с СЭМ: (а) ПАВ, 41° YX-срез кристалл LiNbO_3 , $f = 135,4$ МГц; (б) ППАВ, 41° YX-срез кристалл LiNbO_3 , $f = 157,1$ МГц; (в) ПАВ, $\text{Si}(100)$, $f = 195,7$ МГц

Для сравнения результатов были проведены исследования по визуализации ПАВ и ППАВ в объемном 41° YX-срез кристалл LiNbO_3 .

На рисунке 43 представлены СЭМ микрофотографии возбуждения

ПАВ (а) и ППАВ (б) в объемном 41° YX-срезе кристалла LiNbO_3 . ПАВ с длиной волны $\Lambda = 30$ мкм возбуждалась при $f = 121,3$ МГц и распространялась со скоростью $V_{\text{ПАВ}} = 3639$ м/с, а ППАВ возбуждалась при $f = 155,7$ МГц и распространялась со скоростью $V_{\text{ППАВ}} = 4731$ м/с.

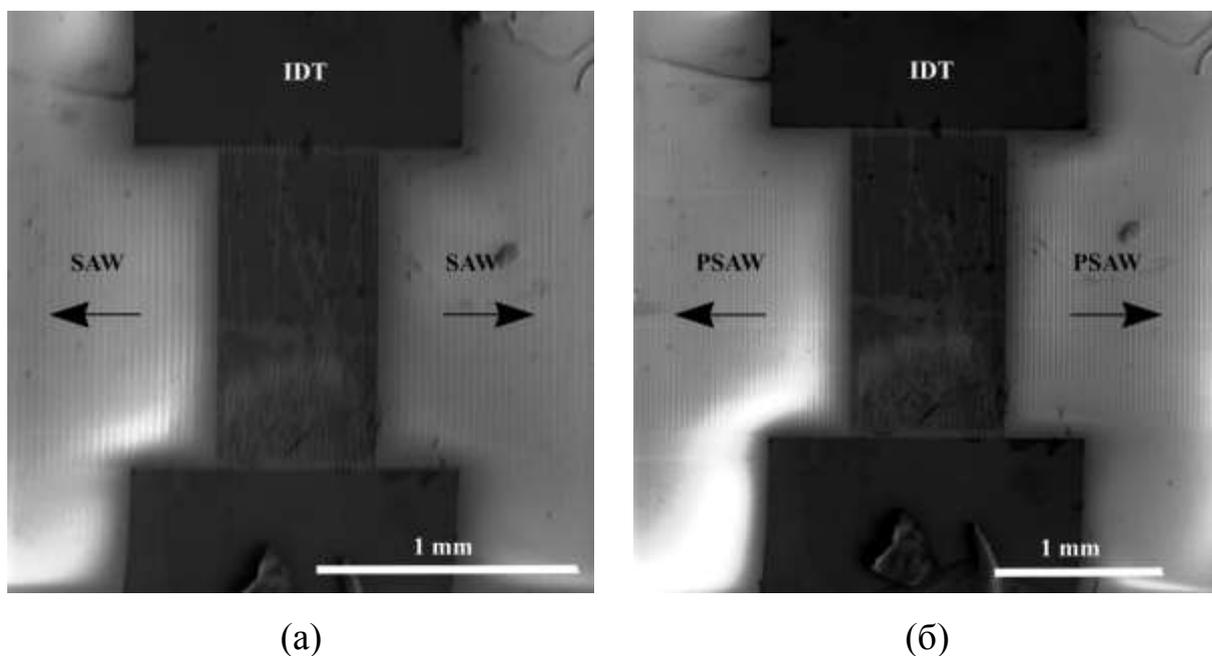


Рисунок 43 – СЭМ микрофотографии ПАВ (а) и ППАВ (б) в объемном 41° YX-срезе кристалла LiNbO_3 , возбужденного при резонансных частотах $f = 121,3$ МГц (ПАВ) и $f = 155,7$ МГц (ППАВ). $\Lambda = 30$ мкм.

В случае объемного 41° YX-среза кристалла LiNbO_3 также отсутствуют дифракционные явления в акустическом пучке и наблюдается равномерное распределение амплитуды вдоль фронта волны.

В перспективе целесообразно создание таких слоистых структурах с использованием кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3/\text{Si}$ с различной вариацией состава, что позволит использовать лучшие свойства кристаллов LiNbO_3 (высокие значения пьезомодулей) и кристаллов LiTaO_3 (термостабильность свойств).

Выводы к главе 4

В данной главе проведены исследования процесса распространения поверхностных акустических свойств в выращенного кристаллах $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$ и слоистых структурах LiNbO_3/Si . В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Методами измерения амплитудно-частотных характеристик, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии измерена скорость ПАВ в YZ-срезе кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$, которая составила $V = 3440$ м/с.
2. Исследован процесс распространения ПАВ и ППАВ в слоистой структуре 41° YX-срез кристалла $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$. Показано, что в слоистой структуре скорости ПАВ существенно превышают скорости ПАВ в объемных кристаллах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе проведены исследования процессов синтеза сегнетоэлектрические кристаллы 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. Впервые методом Чохральского выращены совершенные сегнетоэлектрические кристаллы сложных растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ различного состава, что позволило исследовать свойства кристаллов.
2. Определены параметры высокотемпературной электродиффузионной обработки кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$, позволяющие получать монодоменные кристаллы для дальнейшего изучения их физических свойств.
3. Методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии измерены параметры элементарной кристаллической ячейки a и c . Показано, что изменение параметров элементарной ячейки носит линейный характер в зависимости от состава кристаллов. Увеличение количества атомов Ta в кристаллах приводит к увеличению параметра a при соответствующем уменьшении параметра c . Изменение параметров элементарной ячейки a и c в зависимости от состава кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ носит линейный характер.
4. Впервые построена фазовая диаграмма системы $\text{LiNbO}_3\text{-LiTaO}_3$, на которой наблюдается широкое разделение линий жидкой и твердой фазы.
5. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

исследован состав выращенных кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$. Установлено различие в составах исходных расплавов и выращенных кристаллов, что связано с широким разделением линий жидкой и твердой фазы на фазовой диаграмме LiNbO_3 - LiTaO_3 . Выращенные кристаллы оказываются обогащенными по Ta по сравнению с составом исходной шихты. В процессе роста кристалла происходит обеднение расплава по Ta. Следует отметить, что вдоль оси роста кристалла должно наблюдаться уменьшение концентрации Ta, но при выращивании кристалла диаметром 20 мм и длиной 20 мм из большого объема исходной шихты изменение состава кристалла практически не наблюдается.

6. В выращенных кристаллах сложных растворов и кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 была измерена температура Кюри, изменение которой в зависимости от состава носит линейный характер в диапазоне температур от $T_k=650^\circ\text{C}$ (LiTaO_3) до $T_k=1160^\circ\text{C}$ (LiNbO_3).
7. Измерена скорость поверхностных акустических волн в YZ-срезе кристалла $\text{LiNb}_{0.88}\text{Ta}_{0.12}\text{O}_3$, которая составила $V = 3440$ м/с. Скорости ПАВ в кристаллах $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ занимают промежуточное значение между скоростями ПАВ в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 .
8. Исследован процесс распространения ПАВ и ППАВ в слоистой структуре 41° YX-срез кристалла $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$. Продемонстрировано, что в слоистой структуре скорости ПАВ существенно превышают скорости ПАВ в объемных кристаллах.

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. тех. наук Б.С.

Редькину, канд. физ.-мат. наук Е.В. Емелины, канд. физ.-мат. наук Р.Р. Фахрtdинову за помощь и советы во время работы над диссертацией.

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° YX-Cut of a 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 $\text{Li}(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ 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. Fritze, 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.

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_3 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_3 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_3 during reducing/oxidizing high temperature treatments / D. Sugak, Ya. Zhydashchikov, 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. Namba A. Direct bonding of piezoelectric crystal onto silicon / A. Namba, M. Sugimoto, T. Ogura, Y. Tomita, and K. Eda // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67, № 22. – P. 3275-3276.
9. Takagi H. Room-temperature bonding of lithium niobate and silicon wafers by argon-beam surface activation / H. Takagi and R. Maeda // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74, № 16. – P. 2387-2389.

10. Jia Y. Ion-cut lithium niobate on insulator technology: Recent advances and perspectives / Y. Jia, L. Wang, and F. Chen, *Appl. Phys. Rev.* – 2021. – V. 8, № 1. – 011307 (28 p.).
11. Solal M. Oriented lithium niobate layers transferred on 4” (100) silicon wafer for RF SAW devices / M. Solal, T. Pastureauud, S. Ballandras, B. Aspar, B. Biasse, W. Daniau, W. Steichen, V. Laude, and A. Laëns // *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* – 2002. – V. 1. – P. 131–134.
12. Pastureauud T. High-Frequency Surface Acoustic Waves Excited on Thin-Oriented LiNbO₃ Single-Crystal Layers Transferred Onto Silicon / T. Pastureauud, M. Solal, B. Biasse, B. Aspar, J. Briot, W. Daniau, W. Steichen, R. Lardat, V. Laude, A. Laëns, J. Friedt, and S. Ballandras // *IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics and Freq. Control Symp. Proc.* – 2007. – V. 54, № 4. – P. 870-876.
13. Tian X. High-resolution, high-linearity temperature sensor using surface acoustic wave device based on LiNbO₃/SiO₂/Si substrate / X. Tian, H. Liu, L. Tao, Y. Yang, H. Jiang, and T. Ren // *AIP Advances.* – 2016. – V. 6, № 9. – 095317 (7 p.).
14. Rabiei P. Heterogeneous lithium niobate photonics on silicon substrates / P. Rabiei, J. Ma, S. Khan, J. Chiles, and S. Fathpou // *Optics Express.* – 2013. – V. 21, № 21. – P. 25573-25581.
15. Chen L. 12.5 pm/V hybrid silicon and lithium niobate optical microring resonator with integrated electrodes / L. Chen, M. Wood, and R. Reano // *Optics Express.* – 2013. – V. 21, № 22. – P. 27001-27010.
16. Lee Y. S. Hybrid Si-LiNbO₃ microring electro-optically tunable resonators for active photonic devices / Y. S. Lee, G.-D. Kim, W.-J. Kim, S.-S. Lee, W.-G. Lee, and W. H. Steier // *Opt. Lett.* – 2011. – V. 36, № 7. – P. 1119-1121.
17. Chen L. Compact electric field sensors based on indirect bonding of lithium niobate to silicon microrings / L. Chen and R. M. Reano // *Opt. Express.* – 2012. – V. 20, № 4. – P. 4032-4038.

18. Janner D. Domain Inverted Acousto- and Electrooptic Devices and Their Application to Optical Communication, Sensing, Laser Sources, and Quantum Key Distribution / D. Janner, D. Tulli, M. Jofre, D. Yudistira, S. Balsamo, M. Belmonte, and V. Pruneri // IEEE J. Of Selected Topics In Quantum Electronics. – 2013. – V. 19, № 6. – P. 54-63.
19. Lilienblum M. Anomalous domain inversion in LiNbO₃ single crystals investigated by scanning probe microscopy / M. Lilienblum and E. Soergel // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 110. – 052018 (4 p.).
20. Lilienblum M. Low-voltage nanodomain writing in He-implanted lithium niobate crystals / M. Lilienblum, A. Ofan, Á. Hoffmann, O. Gaathon, L. Vanamurthy, S. Bakhru, H. Bakhru, R. M. Osgood, and E. Soergel // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 96, № 8. – 082902 (3 p.).
21. Terabe K. Microscale to nanoscale ferroelectric domain and surface engineering of a near-stoichiometric LiNbO₃ crystal / K. Terabe, M. Nakamura, S. Takekawa, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh, Y. Cho // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82, № 3. – P. 433-435.
22. 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.
23. Кондратьев С. Н. Материалы для устройств на поверхностных акустических волнах / С. Н. Кондратьев, Е. А. Петржик // Зарубежная радиоэлектроника. – 1986. – № 1. – С. 31-41.
24. Hashimoto K. Surface Acoustic Wave Devices in Telecommunications: modeling and simulation / K. Hashimoto – Tokyo : Springer, 2000. – P. 330.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. Campbell C. K. Surface Acoustic Wave Devices for Mobile and Wireless Communications. / C. K. Campbell – Boston: Academic Press, 1998. – P. 497.
29. 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.
30. Dieulesaint E. Ondes Elastique Dans les Solids / E. Dieulesaint and D. Royer – Paris: Masson, 1974. – P. 5-339.
31. Farnell G.W. "Properties of elastic surface waves" in Physical Acoustics / G. W. Farnell – New York: Academic Press, 1970, V. 6. – P. 109-166.
32. 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.
33. Ballman A.A. Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique / A.A. Ballman // J. Am. Ceram. Soc. – 1965. – V. 48, №2. – P. 112-113.
34. Nassau K. Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching / K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacono // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – V. 27. – P. 983-988.
35. Nassau K. Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals / K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacono // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – V. 27. – P. 989-996.
36. Smolenskii G. A. The Curie temperature of LiNbO_3 / G. A. Smolenskii, N. N. Krainik, N. P. Khuchua, V. V. Zhdanova, I. E. Mylnikova // Phys. Status Solidi B. – 1966. – V. 13. – P. 309–314.

37. Yamada T. Piezoelectric and elastic properties of lithium niobate single crystals / T. Yamada, N. Niiseki, H. Toyoda // Japan. J. Appl. Phys. – 1967. – V. 6. – P. 151-155.
38. Byer R. L. Growth of High-Quality LiNbO₃ Crystals from the Congruent Melt / R. L. Byer, J. F. Young and R. S. Feigelson // J. Appl. Phys. – 1970. – V. 41. – P. 2320-2325.
39. Reisman A. Heterogeneous Equilibria in the Systems Li₂O-, Ag₂O-Nb₂O₅ and Oxide-Models / A. Reisman, F. Holtzberg // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, № 24. – P. 6503-6507.
40. Svaasand L.O. Solid-Solution Range of LiNbO₃ / L.O. Svaasand, M. Erikurund, G. Nakken, A.F. Grand // J. Cryst. Growth. – 1974. – V. 22, № 3. – P. 230-232.
41. Reisman A. // J. Phys. Chem. – 1962. – V. 66. – P. 15-21.
42. Levin E.M. Phase Diagrams for Ceramists / E.M. Levin and H. F. McMurdie // J. The American Ceramic Society. – 1975. – V. 3. – P. 86.
43. Schirmer O. Defects in LiNbO₃ / O. Schirmer, O. Thiemann, M. Wohlecke // J. Phys. Chem Solids. – 1991. – №52. – P. 185-189.
44. Kudo H. Mass-spectrometric study of the vaporization of Li₂O(s) and thermochemistry of gaseous LiO, Li₂O, Li₃O, and Li₂O₂ / H. Kudo, C. Wu, H. Ihle // Journal of Nuclear Materials. – 1978. – V. 78, № 2. – P. 380-389.
45. Ikeda Y. A Mass Spectrometric Study of Vaporization of Li₂O with Some Refractory Metal Cells / Y. Ikeda, H. Ito, G. Matsumoto and S. Nasu // Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan. – 1979. – V. 27, № 4. – P. 263-273.
46. Wu C. Thermochemical properties of gaseous Li₃O and Li₂O₂ / C. Wu, H. Kudo and H. Ihle // J. of Chem. Phys. – 1979. – V. 70, № 4. – P. 1815-1820.
47. Ikeda Y. Mass spectrometric studies of lithium-containing oxides at high temperature / Y. Ikeda, M. Tamaki, G. Matsumoto, K. Amioka and T. Mizuno // J. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 1982. – V. 37, № 8. – P. 647-658.

48. Жданова В. В. О тепловых свойствах кристаллов ниобата лития / В. В. Жданова, В. П. Ключев, В. В. Леманов, Й. А. Смирнов, В. В. Тихонов // ФТТ. – 1968. – т. 10, вып. 6. – С. 1725-1728.
49. Лапицкий А. В. Безводные метаниобаты и метатанталаты щелочных металлов / А. В. Лапицкий, М. А. Пчелкина // Журнал общей химии. – 1954. – т. 24, № 7. – С. 1101-1104.
50. Лапицкий А. В. О литиевых солях ортониобиевой и ортотанталовой кислот / А. В. Лапицкий, Ю. П. Симанов // Вестник Московск. ун-та. Серия физ.-мат. и естеств. наук. – 1954. – вып. 1, № 2. – С. 69-72.
51. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики / Ю. С. Кузьминов – М.: Наука, 1975. – 22-26 с.
52. 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.
53. Zuev M.G. Phase relations in the $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system in the subsolidus region / M.G. Zuev, Yu.V. Moiseeva // Zhurnal Neorganicheskoy Khimii. – 1998. – V. 43, № 1. – P. 135.
54. Fukuda T. Solid-solution $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ 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.
55. Мильвидский М. Г. Форма фронта кристаллизации и характер распределения примеси по поперечному сечению монокристаллов, выращенных по методу Чохральского / М. Г. Мильвидский // Кристаллография. – 1961. – т. 6, вып. 5. – С. 803.
56. Сольский И. М. Получение оптически однородных монокристаллов ниобата лития больших размеров / И. М. Сольский, Д. Ю. Сугак, В. М. Габа // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2005. – № 5. – С. 55-61.
57. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов – М.: Наука, 1987. – 262 с.

58. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А. А. Блистанов – М.: МИСиС, 2000. – 197 с.
59. Grabmaier B. Growth and investigation of MgO-doped LiNbO₃ / B. Grabmaier, F. Otto // J. Cryst. Growth. – 1986. – V. 79. – P. 127-132.
60. Палатников М. Н. Особенности послеростовой термической и электротермической обработки номинально чистых и сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, О. В. Макарова, И. В. Бирюкова // Известия РАН. Серия физическая. – 2018. – т. 82, № 3. – С. 360-363.
61. Sosunov A., Ponomarev R., Semenova O. et al. Effect of the Structure of the Lithium Niobate Surface Layer on the Characteristics of Optical Waveguides / A. Sosunov, R. Ponomarev, S. Mushinsky et. al. // Crystallography Reports. – 2020. – V. 65, № 5. – P. 786-791.
62. Roshchupkin D.V. Scanning electron microscopy observation of excitation of the surface acoustic waves by the regular domain structures in the LiNbO₃ crystals / D.V. Roshchupkin, Th. Fournier, M. Brunel, O. Plotitsyna, N. Sorokin // Appl. Phys. Lett. – 1992. – V. 60, № 19. – P. 2330-2331.
63. Roshchupkin D.V. Scanning electron microscopy observation of the interaction between the surface acoustic waves and regular domain structures in the LiNbO₃ crystals / D.V. Roshchupkin, Th. Fournier, M. Brunel, O. Plotitsyna, N. Sorokin // J. Scanning Microscopy. – 1992. – V. 6, № 4. – P. 993-996.
64. Roshchupkin D.V. Reflection of surface acoustic waves on domain walls in a LiNbO₃ crystal / D.V. Roshchupkin, M. Brunel, R. Tucoulou, E. Bigler E., N. Sorokin // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 64, № 2. – P. 164-165.
65. Roshchupkin D.V. Scanning electron microscopy observation of surface acoustic wave propagation in the LiNbO₃ crystals with regular domain structures / D.V. Roshchupkin, M. Brunel // IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 1994. – V. 41, № 4. – P. 512-517.

66. Bahadur H. Scanning electron microscopy of vibrating quartz crystals / H. Bahadur and R. Parshad // J. Scanning Electron Microscopy. – 1980. – V. 1. – P. 509-522.
67. Feuerbaum H.P. Visualization of traveling surface acoustic waves using a scanning electron microscope / H.P. Feuerbaum, G. Eberharter and G. Tobolka // J. Scanning Electron Microscopy. – 1980. – V. 1. P. 502-509.
68. Tucoulou R. X-ray Bragg diffraction of LiNbO₃ crystals excited by surface acoustic waves / R. Tucoulou, F. de Bergevin, O. Mathon and D. Roshchupkin // Physical Review B. – 2001. – V. 64. – 134108 (9 p.).
69. Roshchupkin D. X-ray diffraction by surface acoustic waves / D. Roshchupkin, L. Ortega, O. Plotitsyna, I. Zizak, S. Vadilonga, D. Irzhak and E. Emelin // J. Appl. Cryst. – 2021. – V. 54. – P. 180-194.
70. Roshchupkin D. Piezoelectric Ca₃NbGa₃Si₂O₁₄ crystal: crystal growth, piezoelectric and acoustic properties / D. Roshchupkin, L. Ortega, O. Plotitsyna, A. Erko, I. Zizak, S. Vadilonga, D. Irzhak, E. Emelin, O. Buzanov, W. Leitenberger // Appl. Phys. A – 2016. – V. 122. – P. 753.
71. Roshchupkin D. Piezoelectric La₃Ga_{5.3}Ta_{0.5}Al_{0.2}O₁₄ crystal: growth, crystal structure perfection, piezoelectric, and acoustic properties / D. Roshchupkin, L. Ortega, O. Plotitsyna, D. Irzhak, E. Emelin, R. Fahrtdinov, V. Alenkov & O. Buzanov // Appl. Phys. A – 2014. – V. 116. – P. 1477-1488.
72. 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, № 11. – P. 2081-2087.
73. Roshchupkin D. X-ray imaging of the surface acoustic wave propagation in La₃Ga₅SiO₁₄ crystal / D. Roshchupkin, L. Ortega, A. Snigirev, I. Snigireva // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103, № 15. – 154101 (3 p.).
74. Roshchupkin D. Surface acoustic wave propagation in graphene film / D. Roshchupkin, L. Ortega, I. Zizak, O. Plotitsyna, V. Matveev, O. Kononenko,

- E. Emelin, A. Erko, K. Tynyshtykbayev, D. Irzhak, Z. Insepov // *Journal of Applied Physics* – 2015. – V. 118. – 104901 (5 p.).
75. Qiao D. General Green's Functions for SAW Devices Analysis / D. Qiao, W. Liu, P. Smith // *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 1999. – V. 46. – P. 1242-1253.
76. Crean G. M. Average Rayleigh-wave velocity of a computer-simulated crystallographic plane / G. M. Crean, A. Waintal // *J. Appl. Cryst.* – 1986. – V. 19. – P. 181-187.
77. Tarasenko A. Theoretical and experimental revision of surface acoustic waves on the (100) plane of silicon / A. Tarasenko, R. Čtvrtlík, R. Kudělka // *Scientific Reports*. – 2021. – V. 11. – P. 2845.
78. Gomi M. High-coupling leaky surface acoustic waves on LiNbO₃ or LiTaO₃ thin plate bonded to high-velocity substrate / M. Gomi, T. Kataoka, J. Hayashi, S. Kakio // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2017. – V. 56. – 07JD13 (7 p.).
79. Caliendo C. Theoretical Analysis of SAW Propagation in 3C-SiC/c-AlN / C. Caliendo // *J. Crystals*. – 2016. – V. 6, № 3. – 25 (13 p.).
80. Lin C.-M. Surface acoustic wave devices on AlN/3C-SiC/Si multilayer structures / C.-M. Lin, Y.-Y. Chen, V.V. Felmetger, W.-C. Lien, T. Riekkinen, D. G. Senesky, A.P. Pisano // *J. Micromech. Microeng.* – 2013. – V. 23, № 2. – 025019 (8 p.).