

Министерство образования и науки Российской Федерации
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(государственный университет)
ФАКУЛЬТЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ
КАФЕДРА ФИЗИКИ И ТЕХНОЛОГИИ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

На правах рукописи

УДК 534.2, 549.6

ФАХРТДИНОВ РАШИД РАШИДОВИЧ

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: СИНТЕЗ,
СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Магистерская диссертация

Направление подготовки 010900 «Прикладные математика и физика»

Магистерская программа 010943 «Физика и технология нанoeлектронных приборов»

Заведующий кафедрой

В.В. Аристов

Научный руководитель

Д.В. Рошупкин

Студент

Р.Р. Фахртдинов

г. Черноголовка

2011

Содержание.

Введение.....	3
1. Синтез и структурное совершенство КТГС.	
1.1. Метод вытягивания из расплава (метод Чохральского).....	8
1.2. Приготовление исходной шихты.....	13
1.3. Выращивание кристаллов.....	13
1.4. Исследование структурного совершенства.	
1.4.1 Метод порошковой дифрактометрии.....	17
1.4.2. Результаты порошковой дифрактометрии.....	19
1.4.3. Рентгеновская топография.....	21
1.4.4. Результаты рентгеновской топографии X-среза КТГС.....	24
2. Акустические свойства кристалла КТГС.	
2.1. Приготовление структур резонаторов на ВШП.....	25
2.2. Метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии.....	27
2.3. Акустические свойства Y- среза.....	30
2.4. Акустические свойства X- среза.....	36
Заключение.....	40
Литература.....	41

Введение.

Долгое время среди пьезоэлектрических монокристаллов основным материалом в пьезоэлектронной технике являлся синтетический кварц. Это объясняется, прежде всего, его уникальными свойствами, обеспечивающими сочетание пьезоактивности и высокой температурной стабильности характеристик, а также промышленной доступностью и малой стоимостью. Основное применение кварца – это пьезотехника, акустоэлектронные и акустооптические устройства. Кварц, в частности, необходим для изготовления современных и перспективных типов резонаторов (миниатюрных и микроминиатюрных), которые используются в высокостабильных и прецизионных генераторах, СВЧ и перестраиваемых генераторах, широкополосных высокочастотных фильтрах.

Однако быстрое развитие в последние годы телекоммуникационных систем, работающих с цифровыми сигналами в режиме реального времени и основанных на применении акустоэлектронных устройств на базе поверхностных и объемных акустических волн, требует поиска и применения новых пьезоэлектрических кристаллов с совершенной структурой и хорошими пьезоэлектрическими свойствами.

Достигнутый в настоящее время уровень химической чистоты и структурного совершенства выращиваемых высококачественных монокристаллов кварца обеспечивает высокую добротность ($Q_{ir} \sim 2,5 \cdot 10^6$), низкое сопротивление, воспроизводимость параметров и характеристик, возможность миниатюризации с сохранением высокой стабильности частоты и параметров кварцевых резонаторов и устройств на их основе, отвечающих высоким эксплуатационным требованиям к механическим, климатическим и радиационным воздействиям. Концентрация различных дефектов в кварцевых монокристаллах определяет добротность, другие параметры и характеристики резонаторов, а также стабильность и воспроизводимость основных технологических процессов, и выход годных изделий.

Существенным недостатком кварца является относительно малое значение коэффициента электромеханической связи ($K_{эмс}$), поэтому традиционно применяемые при разработках и производстве монокристаллы α -кварца не всегда позволяют создать новые типы резонаторов и фильтров на объемных акустических волнах. Например, диапазон перестройки кварцевых резонаторов на АТ-среде (термостабильная ориентация) для управляемых напряжением генераторов не превышает 0,25% от частоты, а относительная ширина полосы пропускания классического монолитного

фильтра на том же срезе не превышает 0,3% от номинальной частоты. Для изготовления широкополосных фильтров необходимо применять дополнительные элементы (расширительные катушки индуктивности) при применении кварца, что приводит к значительному увеличению габаритно-весовых показателей изделия, либо применять пьезоэлектрический материал с более высоким значением $K_{эмс}$.

Одним из таких пьезоэлектрических материалов является танталат лития $LiTaO_3$, позволяющий реализовать широкие полосы пропускания фильтров (до 4% от номинальной частоты) и обеспечивающий большой диапазон перестройки резонаторов. Однако в силу низкого значения добротности и неудовлетворительного значения температурной стабильности резонаторов на основе этого материала их применение ограничено: в частности, невозможно реализовать монолитные фильтры с высокими требованиями к крутизне частотной характеристики затухания.

В связи с этим начались исследования по поиску и синтезу материалов, имеющих температурную стабильность не хуже, чем у кварца, но превосходящим его по другим характеристикам. Такие материалы иначе называются «кварцеподобные».

Работа по синтезу материалов, сходных с кварцем, привела к появлению таких материалов, как уже упомянутый танталат лития $LiTaO_3$ (1966 г.), а также берлинит $AlPO_4$ и фресноит $Ba_2Si_2TiO_8$ (1976 г.), тетраборат лития $Li_2B_4O_7$ (1983 г.). Эти 4 кристалла обладают двумя замечательными свойствами: они имеют кристаллографические ориентации с нулевым (при $\sim 20^\circ C$) температурным коэффициентом частоты (**ТКЧ**) упругих колебаний, и $K_{эмс}$, определяющий ширину полосы пропускания пьезоэлектрического фильтра, у этих кристаллов выше, чем у кварца. Настоящим прорывом в этом направлении стало появление в 1982-1983 гг. кристаллов лантан-галлиевого силиката – лангасита. Перспективный пьезоэлектрический кристалл лангасит ($La_3Ga_5SiO_{14}$) относится к группе кристаллов кальций-галлогерманатов ($Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$). В данной группе можно синтезировать более 350 кристаллов.

Кристаллы семейства лангасита являются сегодня наиболее перспективными материалами акустоэлектроники. Возможность получения крупных монокристаллов методом Чохральского и ценные электроакустические характеристики определили перспективы применения лангасита в современных устройствах наряду с кварцем. Такая же, как у кварца, точечная группа симметрии лангасита допускает наличие температурных коэффициентов материальных констант с противоположными знаками, что обуславливает существование термостабильных ориентаций – срезов с нулевыми значениями **ТКЧ** первого порядка, что является необходимым условием при

использовании кристалла в термостабильных фильтрах и резонаторах. Занимая промежуточное положение по величине $K_{эмс}$ и ТКЧ между кварцем и сильными пьезоэлектриками типа танталата лития и ниобата лития, колебательные структуры на монокристаллах лангасита имеют к тому же довольно высокую добротность, что позволяют реализовать «среднеполосные» фильтры в монокристалльном исполнении. Отсутствие фазовых переходов вплоть до температуры плавления ($T_{пл} = 1470$ °С), пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических эффектов (точечная группа симметрии 32) открывает широкие возможности для высокотемпературных применений монокристаллов лангасита для изготовления датчиков давления и температуры.

Лангасит обладает также рядом свойств, делающих его достаточно технологичным материалом в условиях промышленного производства. У монокристаллов лангасита отсутствуют энантиоморфные модификации (пространственная группа симметрии R321), что особенно важно при первоначальной ориентировке кристалла. Являясь достаточно мягким материалом (твердость по Моосу 5,0–5,5), лантан-галлиевый силикат легко подвергается химическому и ионно-плазменному травлению. Это особенно важно при формировании обратных мезоструктур (ОМС) для высокочастотных акустоэлектронных устройств.

В таблице 1 представлены основные пьезоэлектрические свойства различных кристаллов для объемных волн. Из этой таблицы видно, что по величине $K_{эмс}$ и ТКЧ кристаллы ЛГС занимают промежуточное место между кристаллами кварца и сильными пьезоэлектриками.

Таблица 1. Сравнительные характеристики пьезоэлектрических кристаллов.

Характеристики\Кристалл	Кварц, SiO ₂	Лангасит, La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	Тетраборат лития, Li ₂ B ₂ O ₃	Танталат лития, LiTaO ₃
Коэффициент электромеханической связи $K_{эмс}^2$, % (ОАВ)	7,0	15,8	24,0	47,0
Резонансный промежуток Δf , %	0,25	0,90	4,00	7,00
Добротность Q , $\times 10^3$	100	50	10	2
Темп. коэф. частоты, TFC, $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	0,5	1,6	6,0	4,0

Фильтры на поверхностных акустических волнах (ПАВ) и объемных акустических волнах (ОАВ), изготовленные на подложках из лангасита, имеют хорошие температурно-частотные характеристики и обладают высокой конкурентоспособностью по сравнению с аналогичными фильтрами на основе кварца. Как видно из таб. 2, меньшее значение скорости акустических волн обеспечивает

меньшие габаритные фильтров при тех же или лучших технических характеристиках, , что отвечает требованиям современной электроники и экономит материал.

Применение кристаллов лангасита для создания фильтров на поверхностных акустических волнах имеет высокую перспективу в связи бурными темпами развития мобильной телефонии, в частности для разработки телефонов новых стандартов (W-CDMA), для новых систем цифрового телевидения.

В таблице 2 представлены основные сравнительные характеристики лангасита для поверхностных волн.

Таблица 2. Сравнительные характеристики поверхностных волн в кварце и лангасите (ЛГС).

Характеристики\Кристалл	Кварц, SiO ₂	Лангасит, La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	
		(0°, 140°, 22.5°)	(0°, 140°, 25°)
V _{эф} , м/с (скорость ПАВ)	(0°, 132.75°, 0°) 3157	2742	2736
K ² _{эмс} , % (ПАВ)	0,14	0,32	0,38
α ₂ , × 10 ⁻⁸ /°C ²	-3,2	-7,8	-6,8
T _{Т0} , °C (темп. коэф.)	25	25	23
E (отн. диэл. постоянная)	4,92	-	27
M, градусы (угол потока энергии)	0	52	51

В конце 90-х годов были получены новые кристаллы со свойствами, подобными свойствам лангасита. Это его изоморфы – лангатат (La₃Ga_{5,5}Ta_{0,5}O₁₄) и ланганит (La₃Ga_{5,5}Nb_{0,5}O₁₄). В силу своих физических свойств сегодня в мире продолжается активный поиск новых материалов семейства лантангаллиевого силиката. Основной интерес представляют кристаллы, в которых высокие значения K_{эмс} и малое затухание акустических волн сочетается с существованием термостабильных срезов.

Объект исследования данной работы – кристалл КТГС (Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄) является представителем семейства лангасита, и интерес к нему вызван тем, что данный кристалл, по теоретическим оценкам, обладают лучшими значениями пьезоэлектрических констант, чем кристаллы лангасита и лангатата.

Актуальность рассматриваемой в дипломной работе задачи - синтез, исследование структурного совершенства и акустических свойств Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄ – обусловлена важностью изучения новых пьезоэлектрических материалов с принципиально широким спектром применения – от акустоэлектронных устройств на поверхностных и объемных акустических волнах и датчиков физических величин (датчики ускорения, температуры, вязкости, гидростатического давления и т.д.), которые могут

функционировать в широком температурном диапазоне до элементов рентгеновской оптики (кристаллы-монокроматоры для рентгеновского и синхротронного излучения, акустооптические модуляторы для управления пространственно-временной структурой дифрагированного рентгеновского излучения).

В данной работе рассмотрены условия синтеза и проведено исследование структурного совершенства, и акустических свойств перспективного материала акустоэлектроники $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

В силу симметрии (КТГС принадлежит к классу симметрии 32) третья строка матрицы пьезомодулей кристалла равна нулю. Третьей строке соответствует ось Z. Следовательно в Z-срезе поверхностная акустическая волна посредством пьезоэффекта не возбуждается. Исследование акустических свойств кристалла КТГС, следовательно, проводилось в двух оставшихся срезах X- и Y-.

Цели и задачи работы:

- определение параметров элементарной ячейки кристалла КТГС методом рентгеноструктурного анализа
- исследование структурного совершенства кристалла методом рентгеновской топографии
- исследование дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированном кристалле КТГС: определение скорости ПАВ, угла сноса акустической энергии.

Научное и практическое значение работы заключается в том, что полученные результаты (скорости ПАВ в X- и Y- срезах кристалла КТГС, отсутствие сноса потока акустической энергии) будут использованы при разработке акустоэлектронных устройств на ПАВ и ОАВ на основе КТГС.

1. Синтез и структурное совершенство КТГС.

1.1. Выращивание монокристаллов диэлектрических веществ. Метод вытягивания из расплава (метод Чохральского).

Все технологические методы выращивания монокристаллов из расплавов можно разделить на две группы:

- а) тигельные методы;
- б) бестигельные методы.

Выбор того или иного метода зависит в первую очередь от физических и физико-химических свойств материалов. Общим для этих методов является то, что во всех случаях направленная кристаллизация обеспечивается созданием и поддержанием температурного градиента и механическим перемещением границы раздела кристалл — расплав через зону температурного градиента.

Выращивание монокристаллов германия, кремния и ряда других веществ методом вытягивания из расплавов (рис. 1.1.1) является в настоящее время наиболее распространенным при промышленном производстве больших монокристаллов с контролируемыми и воспроизводимыми свойствами.

На рис. 1.1.2. представлены основные элементы устройства для вытягивания монокристаллов по Чохральскому. Процесс проводится в герметической камере, в атмосфере инертного газа или в вакууме. Камера снабжена смотровым окном для визуального наблюдения за процессом. Все исполнительные механизмы расположены вне камеры.

Материал *М* помещается в тигель *А*, насаженный на конец водоохлаждаемого штока *Б-1*. Шток *Б-1* выводится из камеры через уплотнения Вильсона и при помощи электропривода, расположенного вне камеры, приводится во вращение со строго

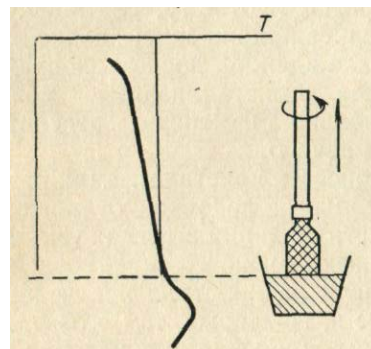


Рис. 1.1.1. Тигельный метод выращивания: метод Чохральского монокристаллов из расплавов

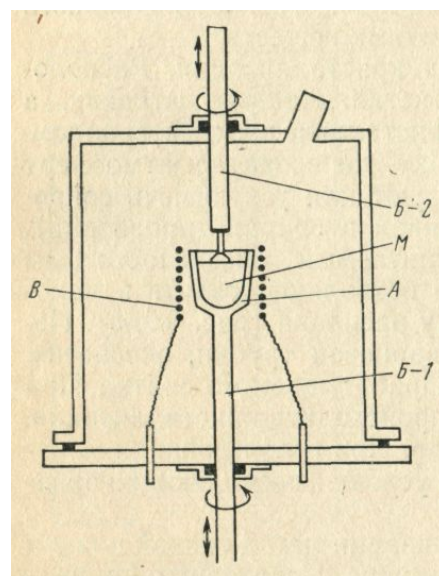


Рис. 1.1.2. Схема установки для выращивания монокристаллов методом Чохральского.

постоянной скоростью. Шток **Б-1** можно также перемещать вверх или вниз для подбора оптимального положения тигля с расплавом по отношению к нагревательному элементу **В**. В качестве нагревательного элемента обычно используют печь сопротивления (например, графитовые нагреватели) или источник индукционного высокочастотного нагрева. Через уплотнения Вильсона, расположенные на верхнем фланце камеры соосно с нижним штоком, в камеру вводится водоохлаждаемый шток **Б-2**. На нижнем конце штока **Б-2** при помощи цангового крепления фиксируется монокристаллическая затравка кристаллизуемого материала. При помощи соответствующих электроприводов шток **Б-2** может перемещаться вверх и вниз с любой заданной скоростью и вращаться с постоянной скоростью (5—100 об/мин).

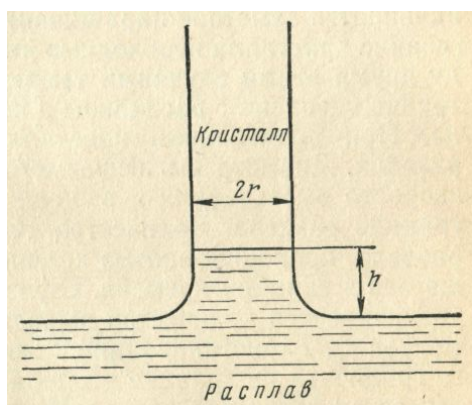


Рис. 1.1.3. Положение границы раздела при выращивании кристаллов по методу Чохральского.

Процесс проводится следующим образом. Тщательно протравленный, промытый и высушенный материал загружается в тигель; камера герметизируется и откачивается до получения вакуума или продувается чистым инертным газом. Тигель устанавливается на нужной высоте и приводится во вращение с постоянной скоростью (около 10 об/мин). При постепенном повышении мощности, подаваемой

на нагреватель, материал доводится до плавления и выдерживается некоторое время в перегретом состоянии. Небольшой перегрев материала необходим для очистки расплава от нерастворимых примесей, главным образом окислов, которые неизбежно покрывают поверхность загруженного материала. В случае германия и кремния окислы GeO_2 и SiO_2 , взаимодействуя с расплавом, удаляются за короткое время в виде летучих субокислов, которые осаждаются на всех холодных частях камеры. Чтобы избежать осаждения летучих соединений и примесей на монокристаллическую затравку, целесообразно во время предварительного нагрева расплава подвести затравку в горячую зону к зеркалу расплава. Когда зеркало расплава очистится, включается система автоматического регулирования температуры, которая доводит температуру расплава до значения, немного превышающего температуру плавления материала. Затравка медленно подводится к зеркалу расплава до установления с ним контакта, и шток **Б-2** мгновенно останавливается (момент контакта можно наблюдать визуально или фиксировать при помощи автоматического устройства). Расположение тигля по отношению к нагревателю, конфигурация нагревателя и вращение тигля должны

обеспечить в расплаве соответствующее распределение температуры, при котором наиболее холодная точка будет находиться в центре зеркала расплава. Температура этой точки должна несколько превышать температуру плавления материала. Температура стенок тигля в течение всего процесса должна быть выше температуры плавления (во избежание паразитной кристаллизации на стенках тигля). При установлении контакта между перегретым расплавом и затравкой последняя оплавляется и граница раздела расплав — затравка оказывается расположенной над поверхностью зеркала расплава (рис. 6.8). Высота расположения границы раздела зависит от степени перегрева расплава и условий теплоотвода через затравку к водоохлаждаемому штоку. Наибольшая высота цилиндрического столба жидкости достигается тогда, когда его вес равен величине сил поверхностного натяжения, действующих на границе раздела:

$$2\pi r\sigma = h\rho_{\text{ж}}\pi r^2 g,$$

где: σ — поверхностное натяжение;

r — радиус столба жидкости;

h — высота столба жидкости;

$\rho_{\text{ж}}$ — удельный вес жидкости;

g — ускорение силы тяжести.

Если расплав оказывается сильно перегретым, то через короткий промежуток времени происходит разрыв столба; если же температура расплава слишком низка, то в расплаве вокруг затравки создается область переохлаждения и при неподвижном штоке начинается заметное наращивание кристалла на затравку. Вытягивание кристалла необходимо начинать при промежуточной между двумя этими случаями температуре расплава, т.е. когда затравка сцеплена с расплавом и не происходит еще роста кристалла. При вытягивании кристаллизация происходит у границы раздела. Диаметр вытягиваемого слитка зависит от воздействия скорости вытягивания и величины температурного градиента на границе раздела. Количество тепла, выделяющегося у границы раздела, пропорционально количеству материала, кристаллизующегося в единицу времени. С увеличением скорости вытягивания увеличивается количество выделяемой в единицу времени скрытой теплоты кристаллизации и снижается величина температурного градиента на границе раздела. При этом граница раздела подымается выше над зеркалом расплава и диаметр слитка самопроизвольно уменьшается, в связи с чем уменьшается выделение теплоты кристаллизации и соответственно устанавливается значение градиента температуры, отвечающее новым

условиям роста. При постоянных условиях теплоотвода и скорости вытягивания повышение мощности нагрева вызывает уменьшение диаметра слитка, а понижение — его увеличение.

Очевидно, что любые изменения теплового баланса на границе раздела нарушают установившиеся условия роста и должны сопровождаться возникновением различных структурных нарушений. При выращивании легированных кристаллов неконтролируемые изменения условий выращивания вызывают неравномерности распределения примесей на границе раздела, что также способствует возникновению структурных нарушений.

Выращивание монокристаллов, обладающих высоким структурным совершенством, возможно при учете большого числа факторов, относящихся как к выбору и подготовке заправки, так и к проведению процесса вытягивания. Обязательным условием для выращивания монокристаллов высокого качества является высокая стабильность скорости вытягивания, скоростей вращения нижнего и верхнего штоков и постоянство мощности, подводимой к источнику нагрева тигля. Можно указать следующие примерные допуски на механические и температурные режимы:

<i>Скорость вращения нижнего штока Б-1.....</i>	<i>10—15 об/мин±5%</i>
<i>Точность фиксации высоты тигля по отношению к нагревателю при постоянной массе материала.....</i>	<i>±1 мм</i>
<i>Скорость вращения верхнего штока Б-2.....</i>	<i>40—60 об/мин±3%</i>
<i>Скорость вытягивания штока Б-2.....</i>	<i>0,5—2,5 мм/мин</i>
<i>Допустимые колебания средней скорости вытягивания.....</i>	<i>±0,05 мм/мин</i>
<i>Мгновенные изменения скорости вытягивания, т. е. происходящие на пути длиной порядка 10 мк.....</i>	<i>не более 100%</i>
<i>Соосность штоков.....</i>	<i>0,1 мм</i>
<i>Биение на концах штоков.....</i>	<i>10—20 мк</i>
<i>Точность поддержания температуры, приблизительно равной температуре плавления вещества.....</i>	<i>±0,5°(желательно ±0,2—0,1°)</i>

Колебания скорости потока инертного газа, продуваемого через рабочую камеру, не должны вызывать изменений температуры, превышающих указанную точность стабилизации.

Основными преимуществами метода Чохральского по сравнению с другими методами выращивания монокристаллов являются следующие. Кристалл формируется в свободном пространстве, не испытывая никаких механических воздействий со стороны тигля; размеры растущего кристалла можно произвольно изменять в пределах

конструкции установки. Распределение температур в расплаве и на границе раздела можно изменять по желанию оператора (например, изменением положения тигля по отношению к нагревателю, установкой различных экранов, дополнительных печей и т.д.). Скорость вытягивания и скорость вращения кристалла и тигля определяются оператором, который имеет возможность визуально наблюдать за процессом роста. Это позволяет сопоставлять результаты исследования выращенных кристаллов с точно фиксированными условиями выращивания и находить, таким образом, оптимальные условия. Так, например, было установлено, что по форме фронта кристаллизации можно судить о взаимосвязи термических и динамических факторов. Исследования изменений формы фронта кристаллизации вдоль выращиваемого слитка показали, что как распределение дислокаций по объему кристалла, так и распределение примесей по сечениям кристалла, перпендикулярным к оси роста, находятся в непосредственной связи с формой фронта.

Форма фронта кристаллизации определяется условиями теплоотвода через растущий кристалл. При выращивании кристалла в вакууме тепло, передаваемое из расплава в кристалл, отводится от границы раздела в результате теплопроводности и излучения с поверхности кристалла. Радиальное и осевое рассеяния тепловой энергии обуславливают между центральной частью кристалла и его периферией значительный температурный градиент. Наличие температурного градиента в кристалле вызывает искривление фронта кристаллизации, что оказывает непосредственное влияние на процесс кристаллизации. Но существование в кристалле значительных температурных градиентов в радиальном направлении вызывает появление сравнительно высоких механических напряжений, обусловленных температурной зависимостью коэффициентов линейного расширения. Если кристалл в пределах температурной области пластичен, то при превышении предела упругости происходит его пластическая деформация, т.е. создаются большие концентрации дислокаций и других несовершенств.

Отработку режимов вытягивания можно считать законченной только тогда, когда подобраны условия, обеспечивающие создание и поддержание плоского фронта кристаллизации в течение всего или большей части процесса выращивания. Это можно достигнуть, главным образом, путем подбора высоты расположения зеркала расплава по отношению к верхнему краю нагревательного элемента и подбора соответствующих тепловых экранов, позволяющих уменьшить теплоотвод излучением с поверхности кристалла.

1.2. Приготовление исходной шихты.

Исходная шихта для выращивания кристаллов галлосиликата тантала-кальция (КГТС) была получена методом твердофазного синтеза (ТФС). Исходными компонентами служили карбонат кальция, пентаоксид тантала, оксид галлия, а также диоксид кремния. Все оксиды соответствовали квалификации ОСЧ (особо чистый) и имели чистоту не хуже 99,99 %. Карбонат кальция прокачивали при температуре 300 °С в течении 6 часов. На скорость разложения карбонатов решающее влияние оказывает температура. Разложение CaCO_3 начинается при 600° С, но реакция не идет до конца и протекает медленно. При температуре 700 °С происходит разложение карбоната кальция: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Полное разложение CaCO_3 происходит примерно при температуре 900 °С. От предварительно прокаленных исходных компонентов были взяты навески в соответствии со стехиометрическим составом по формуле соединения $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Гомогенизация исходной смеси осуществлялась в установках виброкипящего слоя в течение 4 часов. Прессование брикетов проводили с использованием пресс-форм, изготовленных из оргстекла при давлении до 2,5 атм. Синтез осуществляли в высокотемпературной печи Carbolite 16/35 при температуре 1200 °С в течении 8 часов. Полнота процесса контролировалась методом РФА (рентгенофазовый анализ). Конечный продукт представлял собой таблетки плотностью близкой по значению к плотности кристалла. Исследования полученной шихты методом РФА показало наличие основной фазы КГТС не менее 95 % от исходной массы.

1.3. Выращивание кристаллов.

В основу процесса выращивания кристаллов КГТС был положен метод Чохральского с индукционным способом нагрева тигля. Для выращивания кристаллов КГТС была использована модернизированная установка Кристал-3м (рис. 1.3.1) с автоматизированным комплексом управления Vega (рис. 1.3.2) и силовым высокочастотным IGBT-генератором ГИН-08-50-01. Основные параметры установки приведены в таблице 1.3.1. В качестве тигельного материала был выбран иридий. Тигель имел цилиндрическую форму с диаметром равным высоте.



Рис. 1.3.1. Внешний вид установки выращивания кристаллов «Кристалл-3м»



Рис. 1.3.2. Модернизированная система управления установки выращивания кристаллов.

Таблица 1.3.1. Основные параметры установки Кристал-3м.

Параметр	Величина
Диаметр рабочей камеры	600 мм
Высота рабочей камеры	1200 мм
Ход рабочего штока	500 мм
Тип нагрева	индукционный, низкочастотный
Среда выращивания	контролируемая, при давлении от нормального до избыточного ($3,92 \times 10^4$ Па)
Мощность генератора	50 кВт
Система управления	РС-совместимый промышленный компьютер
Размеры выращиваемых кристаллов:	
алюмоиттриевого граната	76 мм
ниобата лития	100 мм
Габаритные размеры:	
занимаемая площадь	25 м ²
масса	3500 кг

Защитная атмосфера на основе чистого аргона не позволяет подавить термическое разложение с испарением с поверхности расплава окислов галлия. Это в свою очередь приводит к потере стехиометрии расплава. Поэтому расплавление исходной шихты и рост кристаллов проводили в защитной атмосфере аргона с добавлением 0,5 % об. кислорода.

Затравочные кристаллы были ориентированы вдоль кристаллографической оси [11.0]. Скорость вытягивания кристалла составляла до 2 мм/час при частоте вращения затравки 10...40 об/мин.

После выращивания кристаллы были подвержены высокотемпературному воздушному отжигу при 1100 °С в течение 2 суток. Отжиг приводил к изменению окраски кристаллов от слабо-розовой до светло-желтой, как показано на рис. 1.3.3.

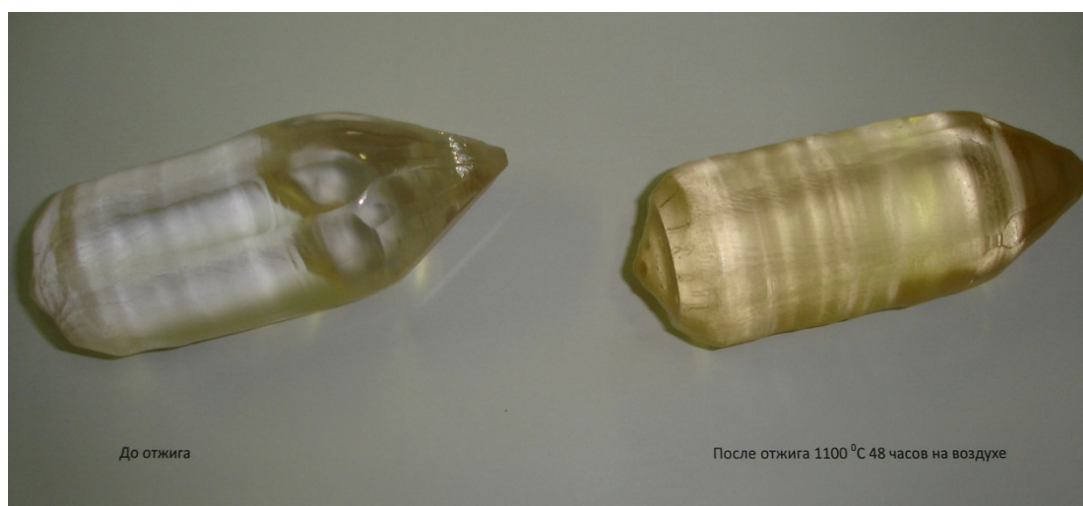


Рис. 1.3.3. Влияние отжига на окрашивание кристаллов КГТС.

Необходимо отметить, что суммарные потери за счет испарения расплава в течении всего процесса выращивания составили не более 0,002 масс.%, что существенно ниже чем при выращивании кристаллов лангасита в аналогичных условиях. Причинами такого снижения удельных потерь, по-видимому, являются как более низкая температура плавления КГТС в сравнении с ЛГТ, так и существенно меньшая концентрация галлия в расплаве.

На рис. 1.3.4 представлен типичный кристалл КГТС, выращенный вдоль кристаллографической оси [11.0]. Масса кристалла составляла 460 гр, при диаметре цилиндрической части 38...41 мм и общей длине кристалла 100 мм. Кристалл имел светло-розовую окраску. Кристалл был прозрачен по всему объему, однородным по окрашиванию, не имел трещин, других видимых дефектов, а также центров рассеяния при наблюдении в луче He-Ne лазера.



Рис. 1.3.4. Кристалл КГТС, выращенный вдоль кристаллографической оси [11.0]

1.4. Исследование структурного совершенства.

1.4.1. Метод порошковой дифрактометрии.

Метод порошковой дифрактометрии, иначе известный как метод Дебая–Шеррера – это метод исследования мелкокристаллических (поликристаллических) материалов с помощью дифракции рентгеновских лучей.

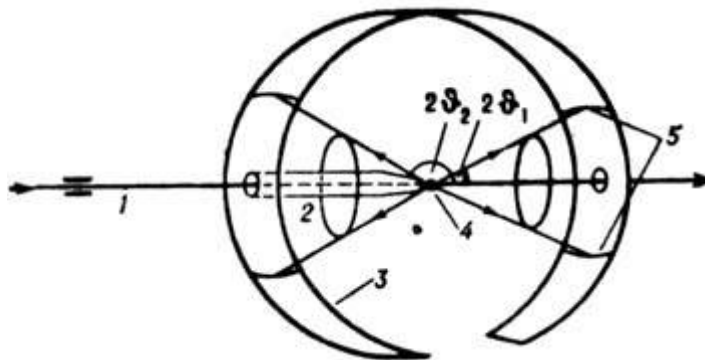


Рис. 1.4.1. Классическая схема метода Дебая - Шеррера: 1 - первичный луч; 2 - коллиматор; 3 - рентгеновская плёнка в цилиндрической кассете; 4 - образец в форме столбика или проволоки, расположенный на оси кассеты; 5 - дифракционные линии на плёнке; ϑ_1 , ϑ_2 - углы Брэгга.

Коллимированный пучок монохроматического рентгеновского излучения (обычно *K*-серия характеристического рентгеновского излучения) падает на поликристаллический образец малого объёма (рис. 1.4.1). Дифрагированное излучение распространяется вдоль образующих соосных конусов, вершины которых расположены в образце, а ось совпадает с направлением первичного пучка. Дифрагированное излучение регистрируется на рентгеновской фотоплёнке или ионизационным методом (в последнем случае дебаеграмма называется дифрактограммой). Дифракционная линия (линия пересечения дифракционного конуса с фотоплёнкой) возникает при отражении излучения от одной из систем атомных плоскостей. Кассеты для фотоплёнки могут быть цилиндрическими с осью, перпендикулярной первичному пучку (собственно дебаевская рентгеновская камера), или плоскими, когда нет необходимости регистрировать все дифракционные линии. Если кристаллики, составляющие образец, относительно велики, то для получения равномерного распределения дифрагированного излучения по всей поверхности конуса и, следовательно, равномерного почернения линий на дебаеграмме образец вращают вокруг оси кассеты с небольшой угловой скоростью.

Угол между образующей какого-либо конуса, например i -го, и направлением первичного пучка равен $2\nu_i$, угол ϑ_i (брэгговский угол) связан условием Брэгга-Вульфа с межплоскостным расстоянием системы атомных плоскостей, дающих данное отражение. Определяя по дебаеграмме углы ϑ_i , можно вычислить межплоскостные расстояния в кристаллической решётке образца. Эти данные в сочетании с измерением интенсивностей дифракционных линий позволяют определить размеры элементарной ячейки, тип решётки, точечную и иногда пространственную группу симметрии кристалла. В простых случаях удаётся установить и координаты атомов в элементарной ячейке. Фотометрическое исследование профиля дифракционной линии позволяет установить распределение кристаллитов в образце по размерам и возникший по тем или иным причинам разброс значений параметра решётки в них.

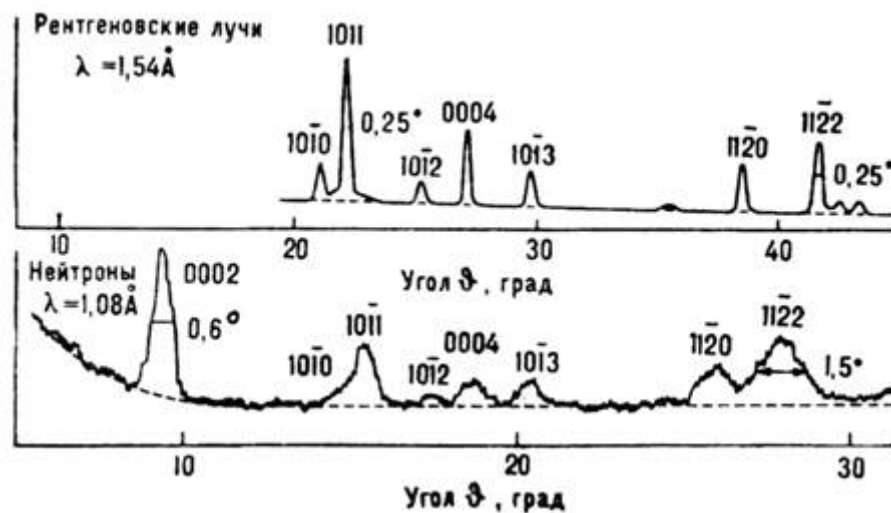


Рис. 1.4.2. Дифрактограммы порошка графита (вверху – рентгеновская дифрактограмма, внизу – нейтронограмма). Цифры у дифракционных максимумов указывают миллеровские индексы отражения.

Порошковой дифрактометрии метод применяется в технике, физике, химии, минералогии. С его помощью исследуют фазовый состав образцов, структурные изменения, происходящие в них под влиянием старения, термической и механической обработки, кинетику рекристаллизации и возврата металлов, перестройку решётки под влиянием ионизирующего излучения. Этот метод позволяет исследовать текстуру пластически деформированных образцов, а с помощью прецизионных измерений положений дифракционных линий можно установить присутствие остаточных упругих напряжений.

1.4.2. Результаты порошковой дифрактометрии.

Для интерпретации результатов порошковой дифрактометрии и определения параметров элементарной ячейки был использован метод рентгеновского фазового анализа. На рис. 1.4.3 представлена дифрактограмма кристалла КТГС.

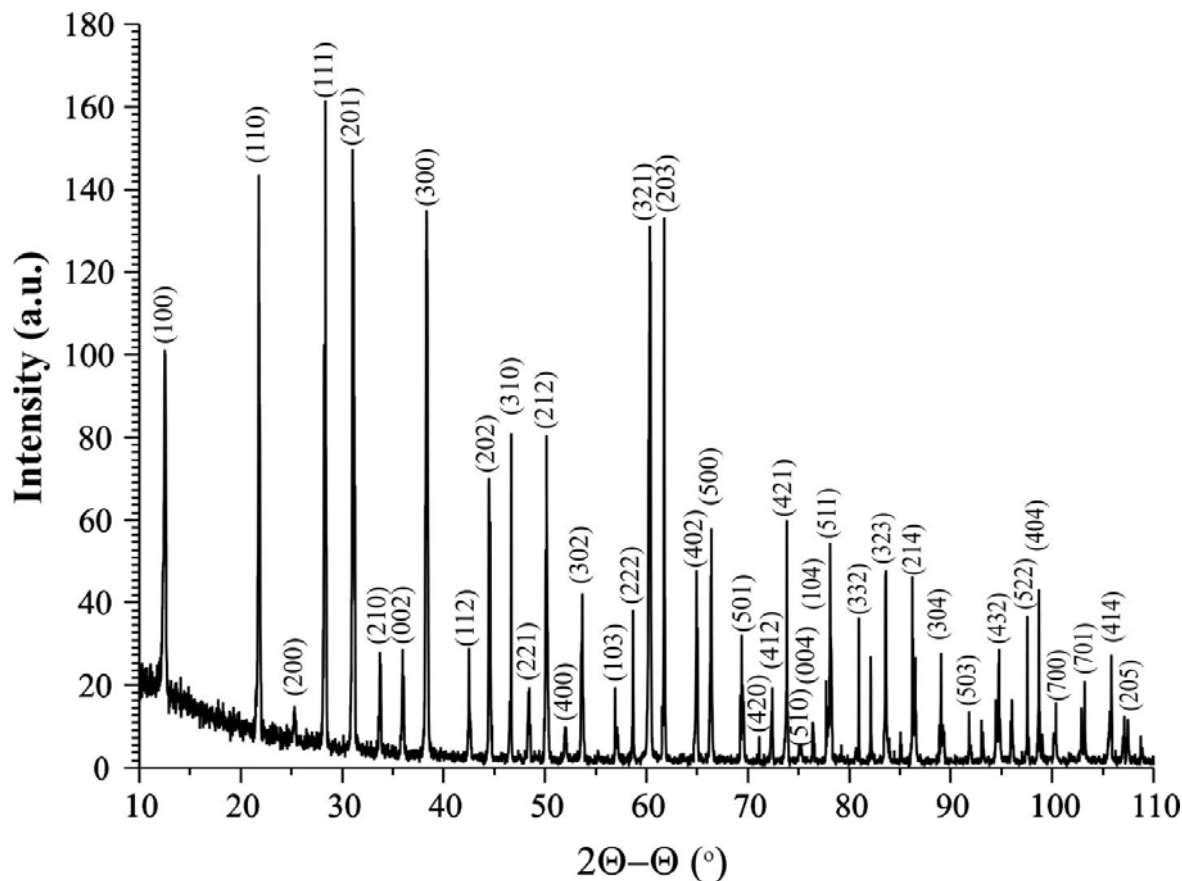


Рис. 1.4.3. Дифрактограмма кристалла КТГС.

На основе измерения позиций брэгговских пиков соответствующих отражений и закона Брэгга:

$$2d \cdot \sin \Theta_B = n \cdot \lambda, \quad (1.4.2.)$$

где d – межплоскостное расстояние, Θ_B – угол Брэгга для соответствующих плоскостей, λ – длина волны рентгеновского излучения, можно легко определить параметры элементарной ячейки. Данные, полученные из анализа дифрактограммы, указаны в таб. 1.4.1. Так как кристалл КТГС обладает пространственной группой симметрии 32, а элементарная ячейка является гексагональной, то параметры

элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = b = 2 \cdot d_{(110)} = 8.14860 \text{ \AA}$,
 $c = 2 \cdot d_{(110)} = 4.98822 \text{ \AA}$.

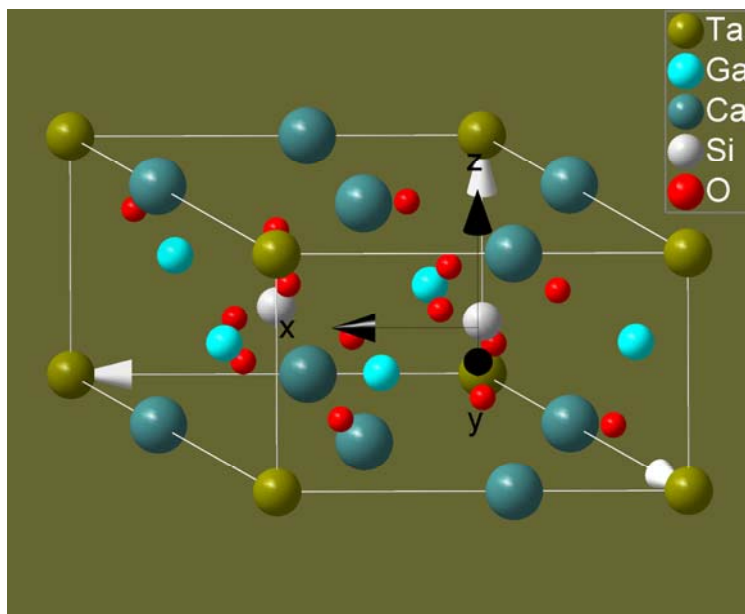


Рис. 1.4.4. Пространственная структура кристалла КТГС.

Таблица 1.4.1. Межплоскостные расстояния соответствующих отражений.

d (Å)	hkl
7.07460	100
4.07049	110
3.51328	200
3.14516	111
2.87790	201
2.65386	210
2.49590	002
2.34685	300
2.12585	112
2.03648	220
1.94519	310
1.87714	221
1.81689	212
1.75819	400
1.70597	302
1.53359	321
1.50055	203

1.4.3. Рентгеновская топография.

Рентгеновская топография – это совокупность рентгеновских дифракционных методов изучения различных дефектов строения в почти совершенных кристаллах. К таким дефектам относятся: блоки и границы структурных элементов, дефекты упаковки, дислокации, скопления атомов примесей, деформации. Осуществляя дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах различными методами «на просвет» и «на отражение» в специальных рентгеновских камерах, получают рентгенограмму — дифракционное изображение кристалла, называемое в структурном анализе топограммой. Физическую основу методов рентгеновской топографии составляет дифракционный контраст в изображении различных областей кристалла в пределах одного дифракционного пятна. Этот контраст формируется вследствие различий интенсивностей или направлений лучей от разных точек кристалла в соответствии с совершенством или ориентацией кристаллической решётки кристалла в этих точках. Эффект, вызываемый изменением хода лучей, позволяет оценивать размеры и дезориентации элементов субструктуры (фрагментов, блоков) в кристаллах, а различие в интенсивностях пучков используется для выявления дефектов упаковки, дислокаций, сегрегаций примесей и напряжений. Топографию отличают от других рентгеновских методов исследования кристаллов высокая разрешающая способность и чувствительность, а также возможность исследования объёмного расположения дефектов в сравнительно крупных по размеру почти совершенных кристаллах (до десятков см).

Целью всех топографических методов является получение картины распределения дефектов в кристалле. Считается, что рентгеновские изображения возникают при помощи двух механизмов.

Ориентационный контраст возникает, когда область кристалла разориентирована на величину, превышающую расходимость пучка (рис. 1.4.5). В этом случае для характеристической линии дифрагированная интенсивность от области *A* не регистрируется, когда брэгговское условие выполняется для остального кристалла. Поэтому на пленке появляется незачерненное пятно. Угол разориентации, спроектированный на плоскость падения, можно определить как угол, на который нужно повернуть образец, чтобы получить сильную интенсивность от области *A*. Это очень удобно делать в реальном времени, используя электронный детектор изображений, но при фотографическом способе регистрации измерение становится утомительным. Ориентационный контраст может возникать от присутствия двойников,

субзерен и электрических и магнитных доменов, и его можно интерпретировать простым геометрическим способом без детальных расчетов на основе динамической теории. Большая часть контраста в двухкристальной топографии относится именно к этому типу контраста вследствие очень малой расходимости пучка, падающего на образец.

Другой тип ориентационного контраста возникает, когда используется непрерывное излучение. Этот контраст часто встречается на топограммах, полученных в синхротронном излучении, но иногда его можно видеть на однокристалльных топограммах в лабораторных условиях. В этом случае две области *A* и *B* удовлетворяют условиям Брэгга для различных длин волн. Тогда дифрагированные пучки имеют разные направления в пространстве и могут либо перекрываться, либо расходиться в зависимости от относительной разориентации областей *A* и *B*. Простые изображения возникают там, где кристалл содержит дискретные блоки мозаики, но когда дисторсия решетки непрерывна, контраст может быть очень сложным и трудным для интерпретации.

Экстинкционный контраст — это второй основной механизм контраста. Здесь дисторсия решетки вокруг дефекта приводит к мощности рассеяния, отличной от мощности рассеяния окружающей матрицы. Во всех случаях контраст вызывается нарушением или изменением динамической дифракции в совершенном кристалле.



Рис. 1.4.5. Ориентационный контраст в условиях монохроматизированного коллимированного рентгеновского пучка. Дифракция в области *A* имеет место только для конкретного углового положения образца.

В классическом структурном анализе термин «экстинкция» использовался в том случае, когда наблюдаемая интегральная интенсивность была меньше, чем предсказанная кинематической теорией. Вокруг дефекта наблюдалось увеличение рассеяния, и этот «недостаток экстинкции» лег в основу термина. Точную природу изображений можно объяснить только на основе динамической теории дифракции.

Метод **топографии Ланга в секционном режиме** дает изображение сечения кристалла и как таковой позволяет экспериментатору исследовать трехмерное распределение дефектов. Перед монокристаллическим образцом пучок от пятна острофокусного или микрофокусного источника ограничивается лентообразным

пучком шириной ~ 10 мкм. Это формирует падающий пучок, ширина которого мала по сравнению с шириной основания веера Бормана, образованного крайними из дифрагированных и прошедших пучков с поверхностью кристалла. (Другими словами, ширина пучка должна быть много меньше, чем $t \sin 2\theta_B$, где t — толщина образца и θ_B — угол Брэгга.) Образец настраивают до тех пор, пока не получают сильный дифракционный пучок для характеристической K_{a1} -линии и для выбранных дифракционных плоскостей, и затем помещают фотопластинку позади образца. Из-за высокой коллимации одновременная дифракция K_{a1} - и K_{a2} -линий невозможна и поэтому нет проблемы раздвоения изображений. Дифрагированный пучок пропускается через щель, и это не позволяет прямо прошедшему пучку попасть на фотопластинку. Геометрическое расположение таково, что пластинку можно поместить в пределах 10 мм от образца. В этом случае для расстояния «источник—образец» 1 м и вертикальной проекции фокуса 0.3 мм геометрическое разрешение равно 3 мкм. Ланг использовал микрофокусный источник, чтобы улучшить его разрешение до 1 мкм.

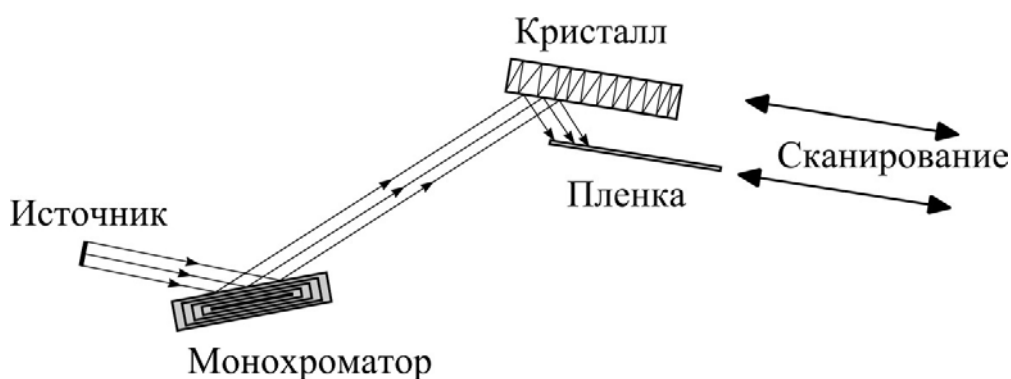


Рис. 1.4.6. Схема установки для проекционной топографии.
Для получения проекционных топограмм образец и пленка перемещаются поперек пучка. Отметим, что в секционной топографии используются очень узкие щели (~ 10 мкм), в то время как в проекционной топографии ширина их обычно составляет 0.25 мм.

Секционная топография дает изображение только узкой полосой в кристалле, и, для того чтобы получить изображение целого кристалла и при этом сохранить высокое пространственное разрешение, Ланг изобрел гониометр, в котором кристалл и пленка совершали одновременное возвратно-поступательное перемещение поперек пучка (рис. 1.4.6). Камеры Ланга представляют собой двукружные гониометры, оборудованные устройством для точного перемещения образца и кассеты и регулируемые (или взаимозаменяемые) щелями падающего пучка. Этот метод стал наиболее распространенным лабораторным методом рентгеновской топографии. Секционную и проекционную топографию можно осуществлять на одной и той же установке, однако при получении проекционных топограмм рекомендуется заменять очень узкие щели,

необходимые для секционной топографии, более широкими щелями. Это значительно уменьшает время экспозиции.

1.4.4. Результаты рентгеновской топографии среза КТГС.

Рентгеновские топограммы снимались на $Mo K_{\alpha 1}$ излучении методом Ланга на отражение для рефлексов $hkl = 330$. Топограмма в отражении (33.0) хорошо выявляет полосы роста, перпендикулярные вектору дифракции.

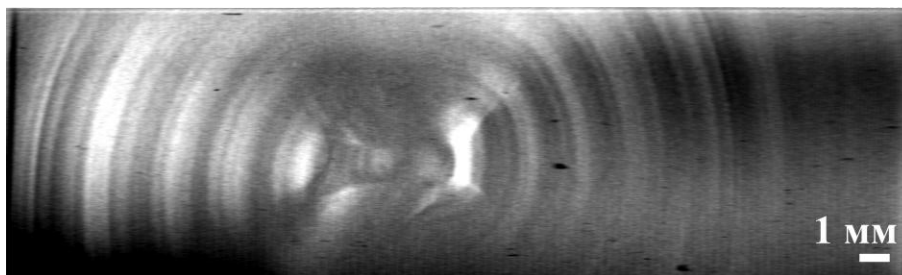


Рис. 1.4.7. Рентгеновская топограмма кристалла СТГС, выращенного вдоль оси роста $\{11.0\}$, отражение (33.0).

Полосы роста (или примесная полосчатость) – периодическое изменение концентрации примеси вдоль направления роста; кристаллические слои, или зоны, обогащенные примесью, чередуются со слоями с малым содержанием примеси. Ширина слоев обычно лежит в интервале 10-100 мкм.

В данном случае (рис. 1.4.7) к появлению примесной полосчатости приводит колебания температуры на границе фронта кристаллизации. Температурные колебания обусловлены работой источника нагрева тигля. При работе источника нагрева (генератора) происходит его периодическая перезарядка, в момент которой и происходит кратковременное понижение температуры.

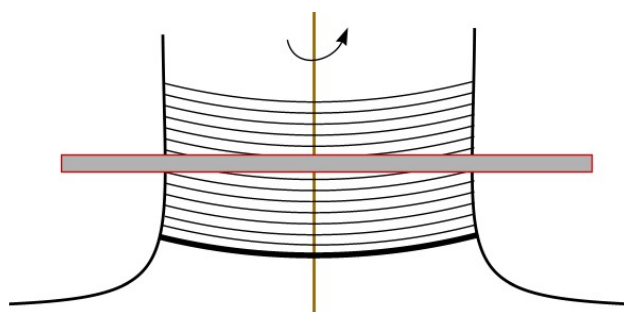


Рис. 1.4.8. Ориентация полос роста и X- среза КТГС.

Слои, обогащенные примесью, из-за вращения тигля и выпуклости фронта кристаллизации имеют форму усеченных сфер. Поэтому сечение плоскостью среза поверхностей с большим содержанием примеси имеет вид концентрических окружностей (рис. 1.4.8.).

Акустические свойства кристалла КТГС

2.1. Приготовление структур резонаторов на ВШП.

Для исследования акустических свойств X– и Y– среза кристалла КТГС на поверхности подложек соответствующего среза были изготовлены встречно-штыревые преобразователи (ВШП) и контактные площадки для возбуждения ПАВ.

Большинство акустоэлектронных устройств на ПАВ изготавливают с помощью планарной технологии, иллюстрируемой на рис. 2.1.1. Поверхность подложки, предварительно хорошо отполированная, так как качество обработки поверхности существенно влияет на процесс затухания ПАВ, покрывается радиационно-чувствительной полимерной пленкой (резистом) и экспонируется в соответствии с требуемым рисунком заданной топологии. После экспонирования, в процессе проявления удаляется либо проэкспонированный (позитивный резист), либо непроэкспонированный резист (негативный резист); при этом на поверхности подложки остается рельефный рисунок. Затем рисунок переносится на поверхность подложки путем травления в ней рельефной структуры, химическим легированием или с помощью нанесения металла в пустоты полимерного рельефного рисунка.

Конкурентоспособность современных акустоэлектронных устройств на ПАВ на фоне их функциональных аналогов, использующих другие физические принципы, во многом определяется диапазоном рабочих частот. Размеры элементов акустического тракта устройств на ПАВ на частотах более 1 ГГц составляет порядка единиц или долей микрона. Именно эти величины являются предельными и не позволяют использовать традиционный литографический процесс для изготовления структур ВШП устройств на ПАВ.

Применение метода рентгеновской литографии и электронно-лучевой литографии позволяет реализовать субмикронные размеры электродов ВШП, значительно расширяя диапазон акустоэлектронных устройств на ПАВ.

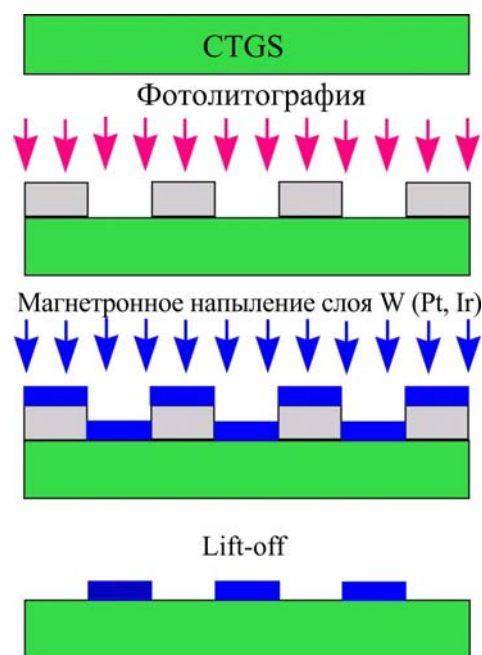


Рис. 2.1.1. Схема планарной технологии изготовления элементов устройств на ПАВ с помощью фотолитографии.

Метод электронно-лучевой литографии основан на том, что острорасфокусированный пучок электронов перемещается по поверхности подложки, покрытой электронночувствительным полимерным резистом, в соответствии с требуемым рисунком заданной топологии. Сканирующая электронно-лучевая литография может быть использована непосредственно как для экспонирования рисунков на поверхность подложки, так и для изготовления шаблонов, рисунки с которых на поверхность подложки могут быть перенесены с помощью фотолитографии или рентгеновской литографии.

На рис. 2.1.2 представлена схема планарной технологии сканирующей электронно-лучевой литографии. Если размеры топологии рисунка на подложке превышают размеры рабочего поля сканирования, то применяют поэлементное формирование изображения путем перемещения стола.

Основным преимуществом метода сканирующей электронно-лучевой литографии по сравнению с другими методами формирования топологических рисунков на поверхности подложки является высокое разрешение. В промышленных установках электронно-лучевой литографии в настоящее время диаметр электронного луча составляет ~ 0.01 мкм.

Однако наряду с вышеуказанными преимуществами метод сканирующей электронно-лучевой литографии обладает рядом существенных недостатков. Это, прежде всего, “эффект близости” и влияние материала пьезоэлектрических подложек, используемых для создания устройств на поверхностных акустических волнах, на процесс рассеяния электронов при электронно-лучевом экспонировании полимерных резистов.

Для изготовления полноценного акустоэлектронного устройства чаще всего, однако, применяется так называемая «гибридная» технология. Это когда одни элементы – ВШП – изготавливаются с помощью электронно-лучевой литографии, а

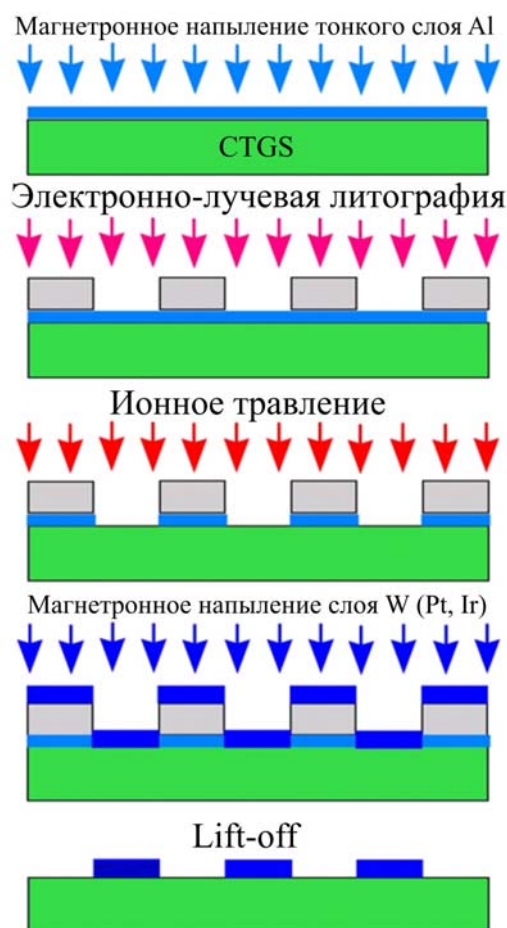


Рис. 2.1.2. Схема планарной технологии с применением электронно-лучевой литографии.

другие – контактные площадки – с помощью фотолитографии. Такой подход экономит время, при этом практически не уступая по качеству.

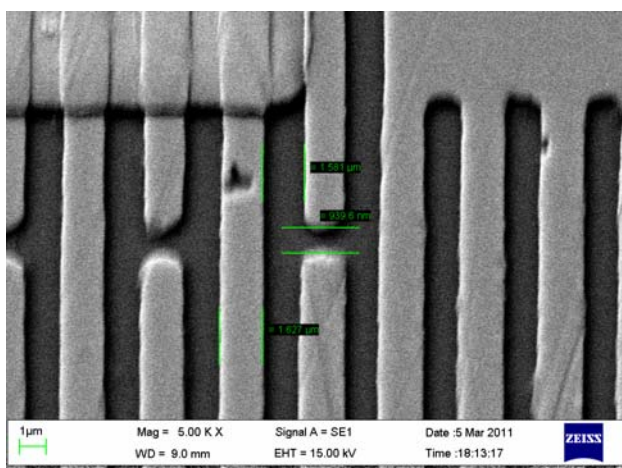


Рис. 2.1.3. Структура ВШП.

На рис. 2.1.3 представлена в увеличенном масштабе структура ВШП, изготовленная методом электронно-лучевой литографии. Период структуры – 4мк, что соответствует длине возбуждаемой акустической волны в 8 мк.

2.2. Метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии.

Рентгеновская дифрактометрия (рентгенодифракционный анализ, XRD - X-ray diffractometry) основана на способности рентгеновских лучей отражаться от плоских сеток, образованных атомами в кристаллической решетке материала. Это приводит к возникновению дифракционных отражений (дифракционных максимумов), каждое из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью. Возникновение дифракции происходит согласно закону Брэгга-Вульфа:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

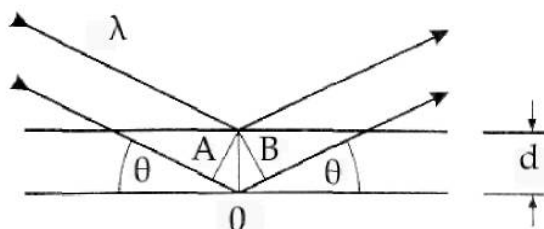


Рис. 2.2.1. Дифракция плоской волны.

где n – целое число, описывающее порядок дифракционного отражения, λ – длина волны, d – межплоскостное расстояние между отражающими плоскостями, θ – угол, который составляет падающий или дифрагированный луч с отражающей плоскостью.

Вывод закона Брэгга-Вульфа можно понять с помощью Рис. 2.2.1, на котором показана схема образования интерферирующих лучей. Сильное отражение получается

в случае, когда углы θ падения и отражения равны друг другу и разность хода АОВ между двумя лучами равна $n\lambda$, т.е. целому числу длин волн.

Важно отметить, что дифракционное отражение даже в случае дифракции плоской волны от идеального и неограниченного кристалла существует не в бесконечно узкой области углов, а захватывает конечный угловой диапазон. Величина этого диапазона называется шириной кривой качания.

Высокора разрешающая рентгеновская дифрактометрия (HRXRD) позволяет работать с пучками рентгеновских лучей, имеющих угловую ширину 1-20 угловых секунд - близкую к теоретической ширине кривой качания от совершенного кристалла. Этот метод используется для анализа структур, обладающих высоким структурным совершенством, например, эпитаксиальных гетероструктур на основе полупроводниковых соединений.

Установки для рентгеновской дифрактометрии называются рентгеновскими дифрактометрами. Основными составляющими частями дифрактометра являются:

- источник рентгеновского излучения
- гониометр
- детектор, регистрирующий дифрагированное излучение

В лабораторном источнике рентгеновского излучения электроны ускоряются напряжением около 45 кВ по направлению к твердой мишени, где они тормозятся в результате столкновения. Это приводит к образованию линейчатого (характеристического) спектра на фоне непрерывного (тормозного).

Наиболее распространенным лабораторным источником рентгеновских лучей является рентгеновская трубка. Источником электронов является катод - вольфрамовая спираль, нагреваемая электрическим током. При повышении температуры нити накала количество электронов, испускаемых катодом, возрастает, т.е. сила тока трубки зависит от температуры нити накала (тока накала трубки).

Материал анода определяет длину волны рентгеновского излучения. Наибольшее распространение получили медные аноды в силу высокой интенсивности и удобной длины волны, которая сравнима с большинством межплоскостных расстояний. Кроме того, медную мишень легко охладить по причине ее высокой теплопроводности, и ее производительность ограничивается только отводом тепла.

Гониометр является основным узлом дифрактометра, на котором установлены детали (щели, монохроматор, держатель образцов), создающие оптимальную геометрию для получения и регистрации дифракционной картины. Гониометр служит для приведения в движение держателя образцов и поворота приемной щели детектора,

а так же для точного отсчета углов и расстояний. Ось гониометра ω отвечает повороту (качанию) образца, ось 2θ отвечает повороту детектора.

Помимо перечисленных составляющих дифрактометра, как правило, требуются дополнительные компоненты. В частности метод высокоразрешающей дифрактометрии подразумевает хорошую коллимацию и монохроматизацию рентгеновского пучка, для этого между источником и образцом и/или между образцом и детектором устанавливаются специальные оптические элементы. Простейшими оптическими элементами являются щели (системы щелей), ограничивающие угловую расходимость рентгеновского пучка.

Более сложные оптические элементы можно разделить на две группы: улучшающие качество пучка и увеличивающие его интенсивность. К первой относятся монохроматоры и анализаторы, уменьшающие угловую и/или спектральную расходимость рентгеновского пучка, падающего на образец и детектор соответственно. В частности, монохроматоры могут использоваться для того, чтобы исключить $K_{\alpha 2}$ -линию. В результате, использование излучения только $K_{\alpha 1}$ линии позволяет достигнуть спектральной расходимости $\delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$. Ко второй группе относятся параболические или эллиптические зеркала, собирающие фотоны первичного пучка и отражающие их по направлению к образцу.

Рентгеновская дифрактометрия позволяет анализировать поликристаллические и монокристаллические объекты, как в виде объемных материалов, так и в виде тонких пленок. Для каждого из этих двух типов материалов имеется определенный набор параметров, определяемых с помощью рентгенодифракционного анализа.

В поликристаллических объектах рентгеновская дифрактометрия позволяет определить:

1. фазы, составляющие смесь
2. параметры решетки отдельных соединений
3. размер областей когерентного рассеяния.

В монокристаллических образцах XRD дает возможность оценить следующие параметры:

1. ориентировка кристалла
2. параметр кристаллической решетки
3. толщины слоев
4. степень структурного совершенства (мозаичность, плотность дислокаций)
5. период сверхрешетки
6. состав твердого раствора

7. качество (гладкость) интерфейсов
8. напряжение решётки и степень релаксации.

Для оценки степени структурного совершенства используется *кривая качания*. Такие дефекты как мозаичность и дислокации приводят к дополнительному уширению кривой качания по сравнению с теоретической кривой качания от идеального кристалла. Кроме того, в величину полуширины экспериментальной кривой качания вносит вклад аппаратная функция дифрактометра.

Для определения параметров кристаллической решетки в направлении перпендикулярном поверхности (точнее, перпендикулярном кристаллографическим плоскостям, от которых происходит отражение) используется *дифракционная кривая (диффрактограмма)*.

Измерение кривой качания осуществляется в режиме ω -сканирования, при котором детектор устанавливается в положение угла близкое к углу ($2\theta_B$) брэгговского отражения от известного семейства плоскостей, а образец сканируется вблизи угла θ_B в небольшом интервале углов.

Измерение дифракционной кривой осуществляется в режиме θ - 2θ -сканирования, при котором скорость поворота детектора в два раза больше скорости поворота образца. Сканирование производится вокруг брэгговского отражения от определенного семейства плоскостей подложки в узком угловом диапазоне.

Помимо вышеперечисленных применений, высокоразрешающая дифракция рентгеновского излучения может быть использована для исследования распространения акустических волновых полей в кристаллах: определение акустических длин волн, измерение амплитуд и затуханий ультразвука, исследование процесса возбуждения и распространения акустического сигнала в слоистых структурах.

2.3. Акустические свойства Y- среза.

Дифракция рентгеновского излучения на кристаллах, промодулированных поверхностной акустической волной (ПАВ), приводит к появлению дифракционных спутников на кривой качания. Их угловое положение определяется длиной волны, а интенсивность – амплитудой ПАВ.

В настоящей главе рассматривается, как методом высокоразрешающей трехкристальной рентгеновской дифрактометрии на лабораторном источнике рентгеновского излучения с вращающимся медным анодом (Bruker D8 Discover,

излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) был исследован процесс дифракции рентгеновского излучения на Y -срезе кристалла КТГС, промодулированном ПАВ с длиной волны $\Lambda = 8 \text{ мкм}$.

Подложка из Y -среза кристалла КТГС ($15 \times 7 \times 1 \text{ мм}$) обработана методом химико-динамической полировки. На поверхности кристалла методом электронно-лучевой литографии для возбуждения ПАВ был сформирован алюминиевый ВШП с параметрами: апертура $W = 1 \text{ мм}$, длина волны ПАВ $\Lambda = 8 \text{ мкм}$, количество пар штырей 10.

Амплитуда ПАВ в кристалле КТГС может быть изменена от нуля до нескольких ангстрем за счет изменения амплитуды входного высокочастотного электрического сигнала на ВШП, причем данная зависимость имеет линейный характер. Распространение рэлеевских ПАВ на поверхности кристалла вызывает синусоидальную деформацию кристаллической решетки в объеме кристалла, которая затухает на глубине нескольких длин волн ПАВ. Амплитуда ПАВ затухает в объеме кристалла по экспоненциальному закону:

$$h = h_0 \exp(-\mu_{ac} y) \exp(iKy) \quad (2.2.1)$$

где h_0 – амплитуда ПАВ на поверхности кристалла, μ_{ac} – глубина проникновения ПАВ в объем кристалла, $K = 2\pi/\Lambda$ – волновое число ПАВ. Обычно принимается, что ПАВ проникает в объем кристалла на глубину порядка $1-2 \Lambda$

Так как скорость рентгеновских фотонов в 10^5 раз выше скорости распространения ПАВ, то последние являются для рентгеновского излучения стационарной дифракционной решеткой. Дифракция рентгеновского излучения на кристаллической решетке, периодически промодулированной ПАВ, приводит к появлению дифракционных сателлитов вокруг брэгговского дифракционного пика. В случае брэгговской геометрии и поперечных ПАВ, угловые положения дифракционных порядков могут быть определены из выражения:

$$\cos \theta_m = \cos \theta_0 + m(\lambda/\Lambda) \quad (2.3.2)$$

где λ – длина волны падающего рентгеновского излучения, θ_0 – угол падения рентгеновского излучения, θ_m – угол выхода m -го порядка дифракции по отношению к поверхности кристалла.

В случае измерения кривой качания при брэгговском положении детектора, угловая расходимость между дифракционными сателлитами $\Delta\theta_m$ может быть определена из (2.3.2), если учесть закон Брэгга $2d \cdot \sin \theta_B = m\lambda$ и $\Delta\theta_m \ll \theta_0$:

$$\Delta\theta_m = m\lambda/2\Lambda \sin\theta_{Br} = md/\Lambda \quad (2.3.3)$$

где d – межплоскостное расстояние.

При энергии рентгеновского излучения $E=8$ кэВ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) отражение 100 (соответствующее Y–срез кристалла) имеют следующие основные характеристики: $d_{100} = 7.0138 \text{ \AA}$, $\theta_{100} = 6.3053^\circ$, экстинкционная длина $\mu_{100} = 2.80$ мкм. Значение основных характеристик рефлексов влияет на процесс дифракции рентгеновского излучения на промодулированной кристаллической решетке. Это связано как с влиянием межплоскостных расстояний, так и с изменением области объема кристалла, в которой происходит взаимодействие рентгеновского излучения с кристаллической решеткой.

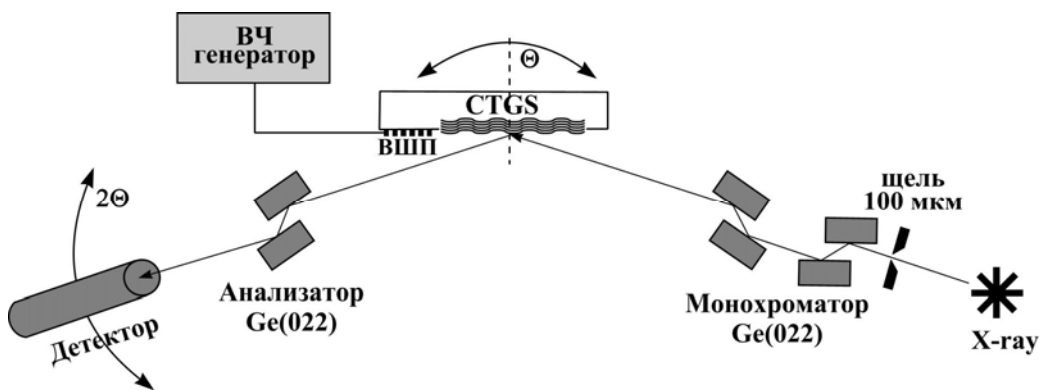


Рис. 2.3.2. Оптическая схема дифрактометра.

Дифракция рентгеновского излучения на Y–срезе кристалла КТГС, промодулированном ПАВ, была исследована в схеме высокоразрешающего трехкристального рентгеновского дифрактометра. На рис. 2.3.2 представлена схема трехкристального рентгеновского дифрактометра. Для монохроматизации рентгеновского излучения были использованы два монохроматора Ge(220) с двукратным отражением в схеме Бартера. После монохроматора рентгеновское излучение под углом Брэгга падает на исследуемый кристалл КТГС, промодулированный ПАВ. Дифрагированное рентгеновское излучение падает на кристалл-анализатор Ge(220) с двукратным отражением и затем регистрируется сцинтилляционным детектором.

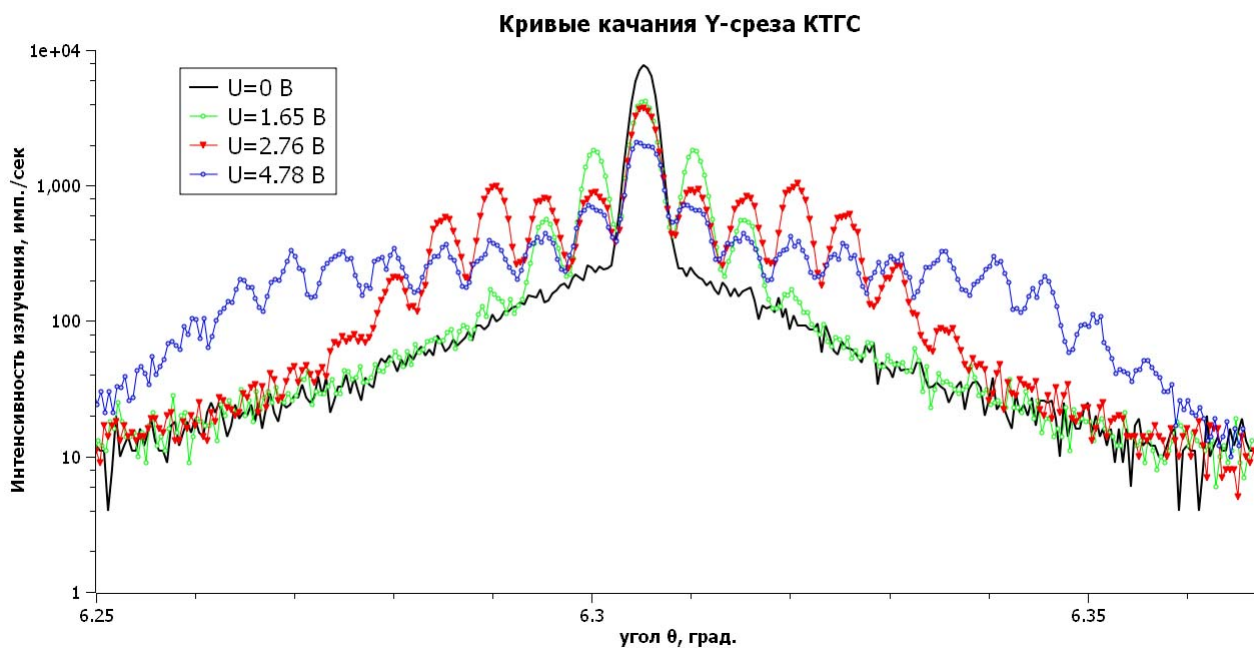


Рис. 2.3.3. Кривые качания кристалла КТГС (отражение 100), полученные в отсутствии возбуждения ПАВ и при различных амплитудах входного сигнала U на ВШП.

На рис. 2.3.3 приведены кривые качания Y -среза кристалла КТГС (отражение 100), полученные в отсутствие и при возбуждении ПАВ (амплитуда входного ВЧ сигнала на ВШП $U = 1.65$ В, $U = 2.76$ В и $U = 4.78$ В). Возбуждение ПАВ приводит к появлению на кривой качания дифракционных сателлитов. Угловая расхожимость между дифракционными сателлитами на кривой качания составляет $\Delta\theta = 0.005^\circ$, что соответствует расчетному значению, полученному из выражения (2.3.3). Анализ дифракционных спектров на основе определения частоты возбуждения ПАВ, при которой на кривой качания появляются дифракционные сателлиты, позволил однозначно определить резонансную частоту возбуждения ПАВ с длиной волны $\Lambda = 8$ мкм, которая составила $f_0 = 348,89$ МГц. Определив частоту возбуждения ПАВ мы однозначно определяем скорость распространения ПАВ в Y -срезе кристалла КТГС $V = f_0 \cdot \Lambda = 2791$ м/с. На рис. 2.3.3 видно, что с увеличением амплитуды входного высокочастотного сигнала U на ВШП увеличивается количество наблюдаемых дифракционных сателлитов на кривой качания.

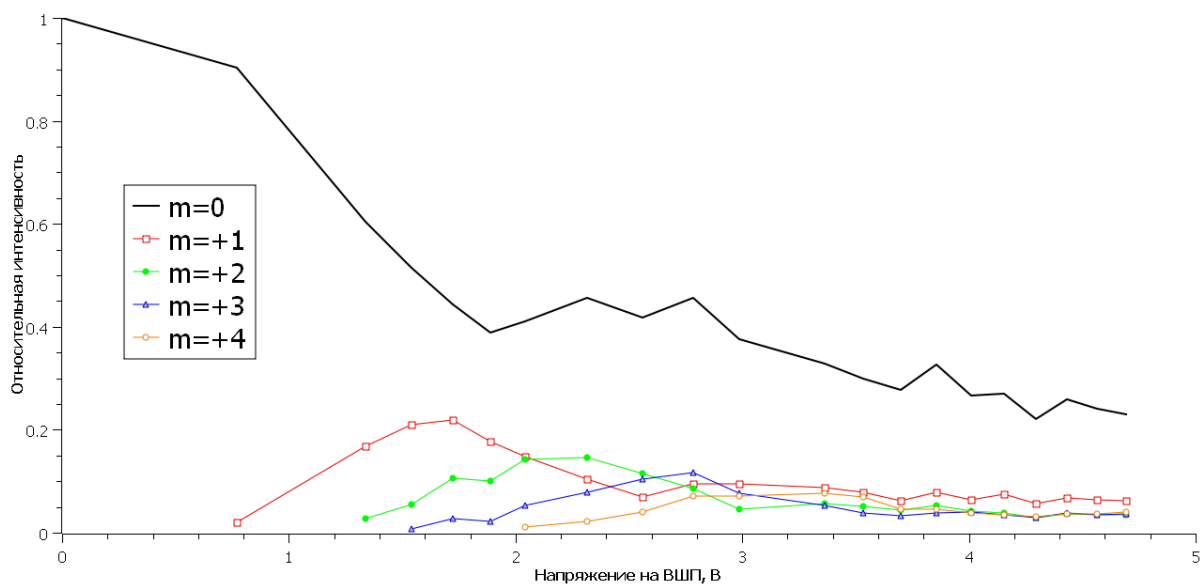


Рис. 2.3.4. Зависимости интенсивности сателлитов на кривой качания КТГС (отражение 100) в виде функции амплитуды входного сигнала на ВШП.

На рис. 2.3.4 представлены зависимости интенсивностей дифракционных сателлитов на кривой качания при изменении амплитуды входного сигнала на ВШП от 0 до 5 В. С ростом амплитуды ПАВ возрастает количество дифракционных сателлитов. Отметим также, что после появления дифракционного сателлита на кривой качания его интенсивность возрастает с ростом амплитуды ПАВ, достигает максимума и далее уменьшается по осциллирующему закону. При амплитуде входного сигнала на ВШП $U=1.72$ В интенсивность первого порядка дифракции достигает максимума и составляет $\sim 22\%$ от интенсивности брэгговского пика в отсутствии модуляции ПАВ. При амплитуде входного сигнала на ВШП $U = 2.07$ В интенсивность брэгговского пика совпадает с интенсивностью первого и второго дифракционных сателлитов и составляет $\sim 14\%$ от интенсивности брэгговского пика в отсутствии ПАВ.

На рис. 2.3.5 представлена трехмерная карта распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности, полученная при амплитуде входного сигнала на ВШП $U=3.78$ В. На карте можно наблюдать интенсивный нулевой брэгговский пик, вокруг которого расположены дифракционные сателлиты.

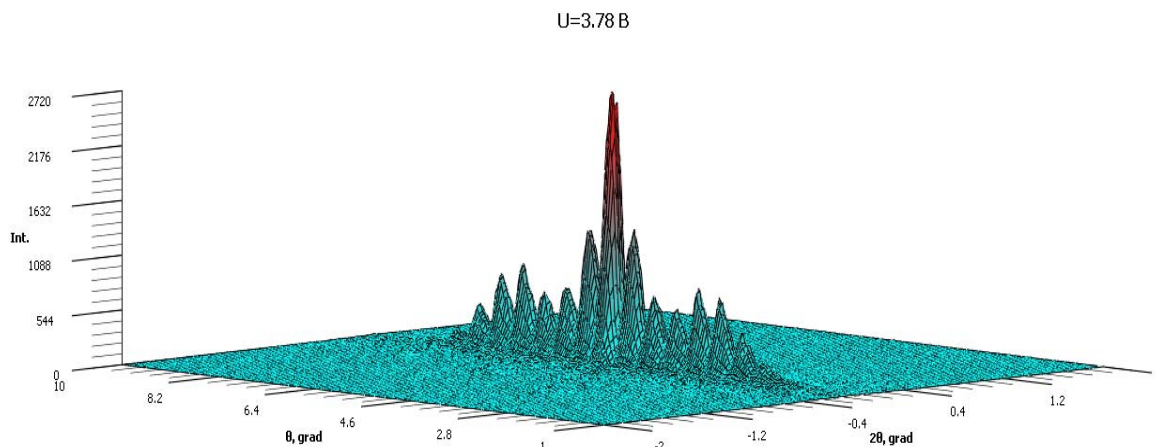


Рис. 2.3.5. Карта распределения дифрагированной интенсивности вблизи брэгговского пика 100 при амплитуде входного сигнала на ВШП $U=3.78$ В.

В отличие от кристаллов лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) и лангатата ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) в кристалле КТГС не удастся добиться погасания дифракционных сателлитов, что связано с тем, что глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл превышает глубину проникновения ПАВ. В данной ситуации имеет место процесс динамической дифракции, когда рентгеновской излучение дифрагирует как на акустически промодулированном приповерхностном слое кристалла, так и не на промодулированной области кристалла.

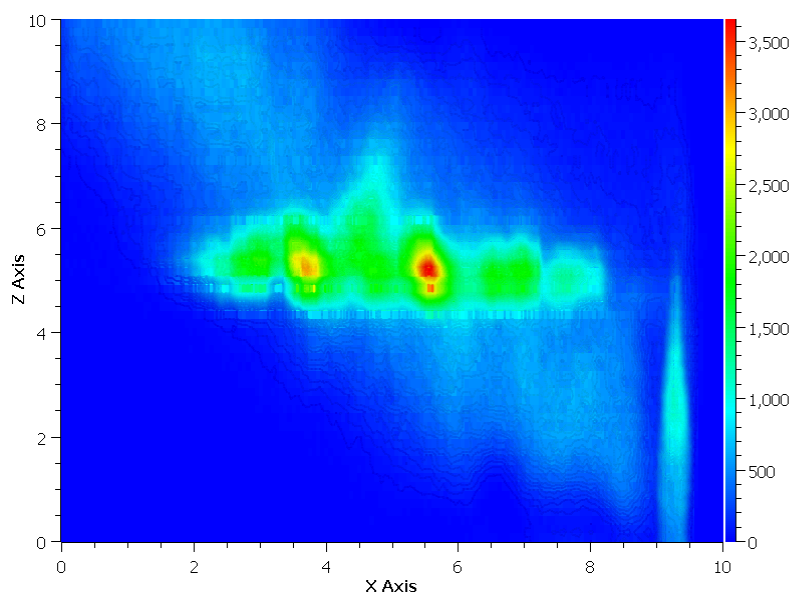


Рис. 2.3.6. Акустическое волновое поле на поверхности кристалла. Распределение интенсивности в $m=-2$ порядке дифракции по поверхности кристалла.

На рис. 2.3.6 представлена карта распределения по поверхности кристалла рентгеновской интенсивности, дифрагированной в $m = -2$ дифракционный сателлит

(рис. 2.3.5). Максимальная дифрагированная рентгеновская интенсивность (зеленый/красный цвет) соответствует распространению акустического волнового поля в Y -срезе кристалла КТГС вдоль оси X . На карте не наблюдается сноса потока акустической энергии (акустическая волна движется строго в направлении оси X , т.е. так, как ее направляет структура ВШП). Видимая на карте модуляция рентгеновской интенсивности вдоль оси X вызвана примесной полосатостью, чье влияние обуславливает нарушение кристаллической структуры и локальному изменению межплоскостного расстояния для данного отражения. Это, в свою очередь, приводит нарушению условий Брэгга и ослаблению интенсивности дифрагированного излучения.

2.4. Акустические свойства X -среза.

Аналогичные рентгеновские дифракционные исследования были выполнены и для X -среза кристалла КТГС.

Подложка из X -среза кристалла КТГС и ВШП структуры на его поверхности имели те же параметры что и для Y -среза. X -срез (отражение 110 кристалла) имеет следующие основные характеристики: $d_{110} = 4.058 \text{ \AA}$, $\theta_{110} = 10.9421^\circ$, экстинкционная длина $\mu_{110} = 4.84 \text{ мкм}$.

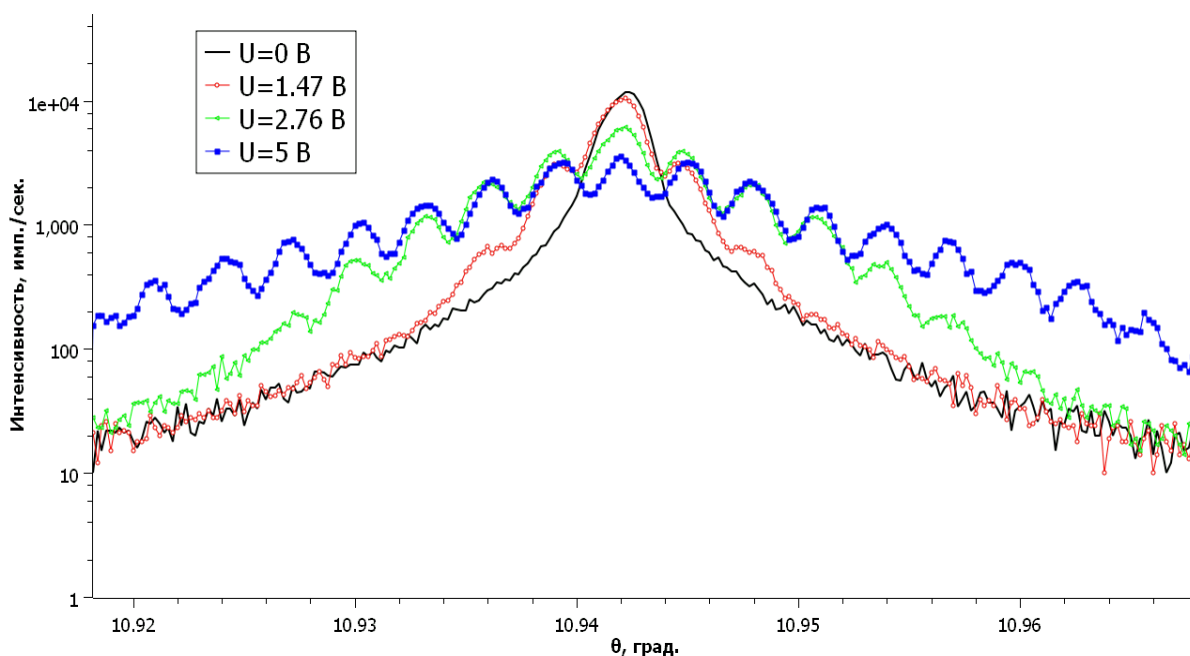


Рис. 2.4.1. Кривые качания X -среза кристалла КТГС (отражение 110), полученные в отсутствии возбуждения ПАВ и при различных амплитудах входного сигнала U на ВШП.

На рис. 2.4.1 представлены кривые качания X -среза кристалла КТГС (отражение 110), полученные в отсутствии модуляции и при модуляции кристалла ПАВ (амплитуда

входного ВЧ сигнала на ВШП $U = 1.47$ В, $U = 2.76$ В и $U = 5$ В). Так же как и в случае Y- среза, была определена резонансная частота возбуждения ПАВ, которая составила $f_0 = 351.3$ МГц. Скорость распространения ПАВ в X- срезе кристалла КТГС составила $V = f_0 \cdot \Lambda = 2810$ м/с. На рис. 2.4.1 видно, что с увеличением амплитуды входного высокочастотного сигнала U на ВШП увеличивается количество наблюдаемых дифракционных сателлитов на кривой качания.

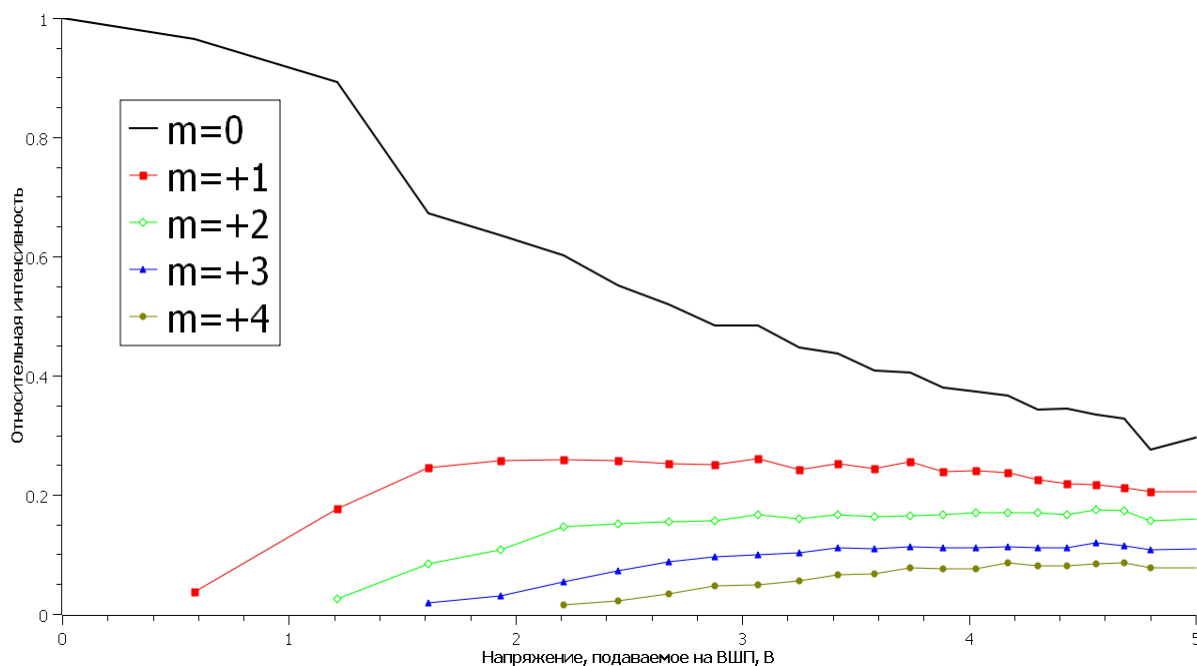


Рис. 2.4.2. Зависимости интенсивности сателлитов на кривой качания X-среза КТГС (отражение 110) от амплитуды входного сигнала на ВШП.

На рис. 2.4.2 приведены зависимости интенсивностей дифракционных сателлитов на кривой качания при изменении амплитуды входного сигнала на ВШП от 0 до 5 В. Отметим, что в отличие от Y- среза после появления дифракционного сателлита на кривой качания его интенсивность *медленно* возрастает с ростом амплитуды ПАВ, достигает максимума и далее уменьшается по *практически монотонному* закону. При амплитуде входного сигнала на ВШП $U = 2.2$ В интенсивность первого порядка дифракции достигает максимума и составляет $\sim 26\%$ от интенсивности брэгговского пика в отсутствии модуляции ПАВ.

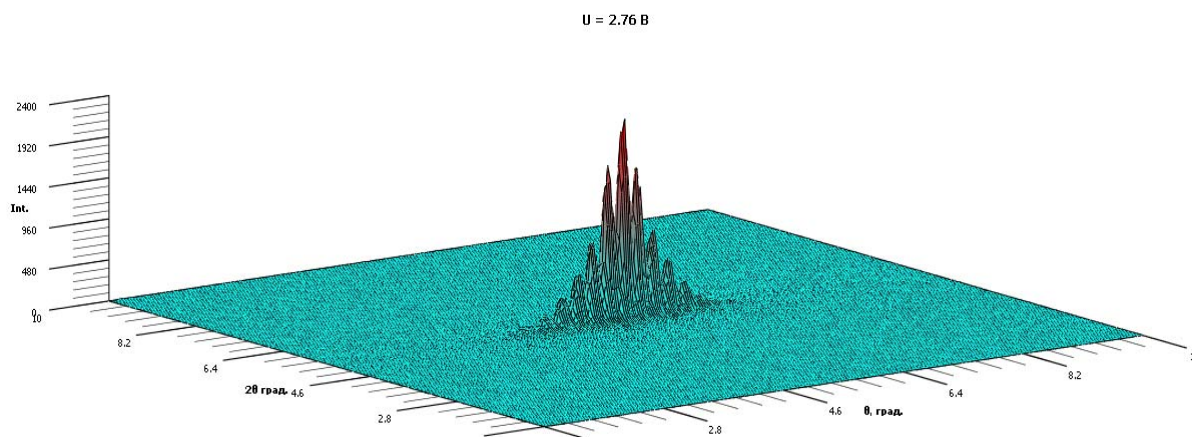


Рис. 2.4.3. Карта распределения дифрагированной интенсивности вблизи брэгговского пика (110) при амплитуде входного сигнала на ВШП $U=2.76$ В.

На рис. 2.4.3 представлена трехмерная карта распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности, полученная при амплитуде входного сигнала на ВШП $U=2.76$ В. На рис. 2.4.4 представлена карта распределения по поверхности кристалла рентгеновской интенсивности, дифрагированной в $m = -3$ дифракционный сателлит (рис. 2.4.3).

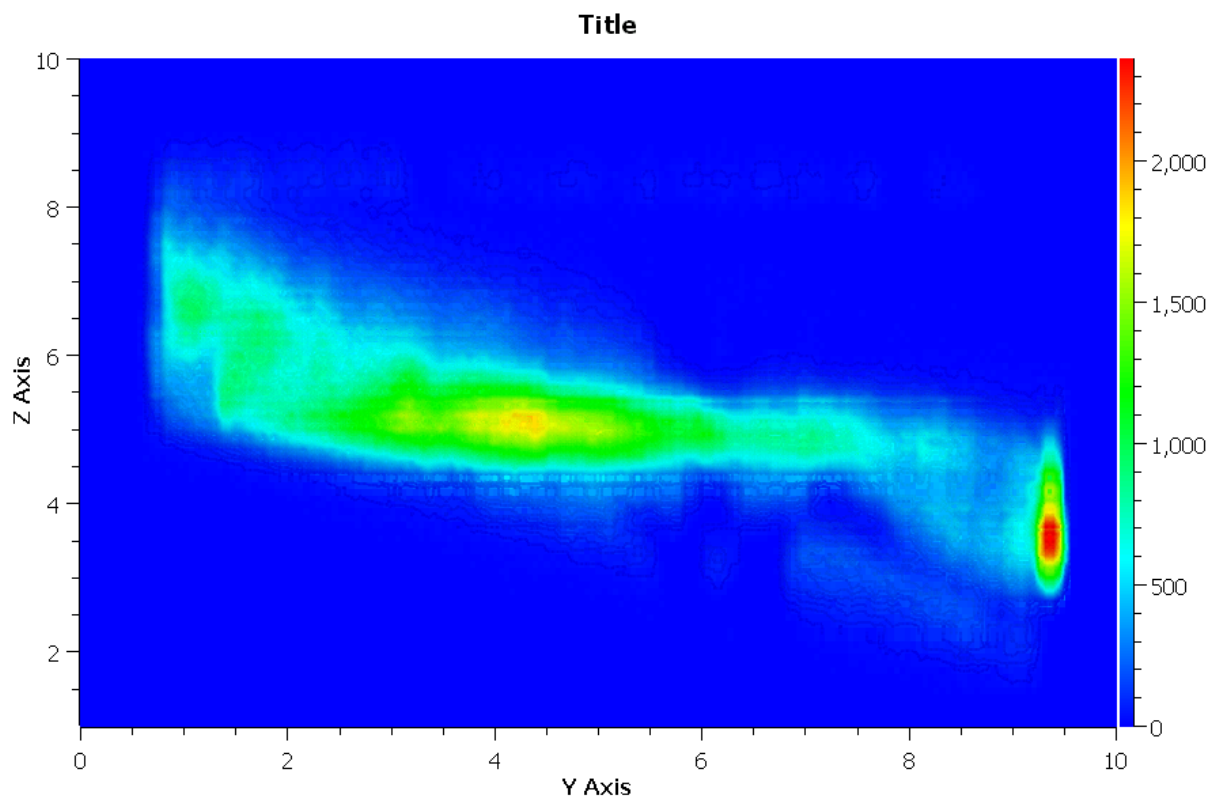


Рис. 2.4.4. Акустическое волновое поле на поверхности X- среза кристалла. Распределение интенсивности в $m=-3$ порядке дифракции по поверхности кристалла.

Максимальная дифрагированная рентгеновская интенсивность (желтый цвет) соответствует распространению акустического волнового поля в X– срезе кристалла

КТГС вдоль оси Y . Так же, как и в Y -срезе на карте не наблюдается сноса потока акустической энергии (направление волнового вектора ПАВ совпадает с направлением потока акустической энергии). На карте не так выражена примесная полосатость (полосы роста), что связано с изменением положения примесных слоев относительно плоскости среза.

Заключение.

В дипломной работе представлены результаты исследования нового перспективного пьезоэлектрического кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Синтез кристалла осуществлялся методом Чохральского. В ходе работы были получены следующие результаты:

- обнаружено, что основными дефектами, влияющими на функционирование акустоэлектронных устройств, являются полосы роста;
- измерены параметры элементарной ячейки кристалла методом рентгеновского фазового анализа: $a = b = 8.14860 \text{ \AA}$, $c = 4.9822 \text{ \AA}$;
- определены скорости распространения ПАВ в X- и Y- срезах кристалла КТГС: $V_Y = 2791 \text{ м/с}$, $V_X = 2810 \text{ м/с}$;
- измерены углы сноса потока акустической энергии в акустических срезах кристалла на основе анализа дифракционных спектров: $\varphi_x = 0^\circ$, $\varphi_y = 0^\circ$.

Литература:

1. Медведев С.А., Введение в технологию полупроводниковых материалов, изд. «ВЫСШАЯ ШКОЛА», Москва, 1970 г.
2. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., Современная кристаллография, т. 3. Образование кристаллов, изд. «Наука», Москва, 1980 г.
3. Боуэн Д.К., Таннер Б.К., Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография, изд. «Наука», Санкт-Петербург, 2002 г.
4. Рощупкин Д.В., Тукулу Р., Матон О., Дифракция рентгеновского излучения на 127° Y- срезе кристалла LiNbO_3 , промодулированном коротковолновой поверхностной акустической волной, журнал Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2002 г., №1, с. 10-16.
5. Рощупкин Д.В., Лангасит – материал акустоэлектроники XXI века: исследование структурного совершенства и акустических свойств, Наука – Производству, 2004 г., № 3 (71).
6. Балышева О.Л., Смирнов Ю.Г., Клюдзин В.В., База данных кварцеводобных материалов, Материалы Электронной Техники, № 4, 2008 г.
7. Кузьмичева Г.М., «Порошковая дифрактометрия в материаловедении». Часть II. Учебное пособие, Москва: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006 г.