

На правах рукописи



Гурьева Полина Викторовна

**СИНХРОТРОННАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ ДИАГНОСТИКА
ЛОКАЛЬНЫХ ВАРИАЦИЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КРИСТАЛЛОВ $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ И $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$
В ГЕОМЕТРИИ ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ**

Специальность 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в отделе синхротронных экспериментальных станций Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований (ККСНИ) федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»).

Научный руководитель: **Марченков Никита Владимирович**
кандидат физико-математических наук, руководитель
ККСНИ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва.

Официальные оппоненты: **Орешко Алексей Павлович**
доктор физико-математических наук, доцент,
заведующий кафедрой физики твердого тела
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
г. Москва;
Солдатов Александр Владимирович
доктор физико-математических наук, профессор,
научный руководитель направления «Науки о
материалах и синхротронно-нейтронные исследования»
международного исследовательского института
интеллектуальных материалов Южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва.

Защита состоится 15 февраля 2024 г., начало в 15.00, на заседании диссертационного совета 02.1.003.01 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 02.1.003.01
кандидат физико-математических наук



В.А. Демин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Развитие электроники и фотоники сопровождается усложнением структуры материалов в наномасштабном диапазоне за счет создания разного рода центров (примесных, вакансий и т.п.). При этом из-за особенностей технологии часто возникают паразитные дефекты, влияющие на параметры приборов и их изменения в процессе эксплуатации.

Эти обстоятельства обуславливают необходимость развития адекватных методик, позволяющих измерять структурные и физические свойства материалов с высокой точностью при достаточной локализации.

Часть важных функциональных характеристик материалов не проявляется в пассивном режиме, но проявляется при внешних воздействиях. Для широкого класса устройств применяются материалы основным эффектом, определяющим функциональные характеристики, является пьезоэлектрический эффект, поэтому весьма востребованным является получение распределения структурных и физических свойств этих материалов во внешнем электрическом поле.

Среди известных пьезоэлектрических материалов широко используются в акустоэлектронике, пьезотехнике и фотонике кристаллы семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (ЛГС), и $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (ЛГТ), ниобата и танталата лития. На данный момент синтезировано более 200 соединений семейства лангаситов с различными легирующими примесями и обладающими высокой температурной стабильностью и отсутствием фазовых переходов вплоть до температуры плавления. Для ЛГС и ЛГТ характерна разупорядоченность структуры, связанная с расположением двух катионов в одном и том же положении элементарной ячейки, для лангасита Ga^{3+} и Si^{4+} и Ga^{3+} и Ta^{5+} для лангатата, что обуславливает вариацию свойств.

Применение кристаллов ниобата и танталата лития, обладающих большими значениями пьезоэлектрических констант, в современных акустоэлектронных устройствах ограничено термической неустойчивостью кристалла ниобата лития и низкой температурой Кюри у танталата лития. Планируется компенсировать эти недостатки применением комбинированным соединением твердого раствора

$\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$. В настоящее время получение стехиометрических кристаллов в промышленных масштабах ограничено ввиду малых размеров кристаллов и высокой стоимости, а неконгруэнтные кристаллы ниобата-танталата лития характеризуются полидоменной структурой, наличием макро- и микродефектов и вариацией соотношения изоморфных катионов Ta:Nb.

Определение неоднородности параметров проводится различными методами: электронной микроскопии, атомной силовой микроскопии и др. Среди известных методов особое положение занимают рентгенодифракционные методы, позволяющие изучать атомное строение кристаллов, включая влияние температурных, механических, электромагнитных воздействий на исследуемые объекты. Однако поскольку перечисленные внешние воздействия вызывают слабые смещения атомов из регулярного положения в кристаллической структуре по сравнению с разрешением современных лабораторных рентгеновских установок, то возникает потребность в более ярких источниках, обеспечивающих высокую монохроматичность излучения. На сегодняшний день синхротронные источники излучения на много порядков превосходят лабораторные источники и тем самым позволяют регистрировать с высокой точностью малые изменения в атомном строении кристаллов. С ростом интенсивности источников также появляются новые, прецизионные методики изучения кристаллической структуры веществ.

Преимуществами применения рентгенодифракционных методов для изучения влияния внешних воздействий на кристалл является их неразрушающий характер, пространственная локальность и высокая чувствительность к деформациям кристаллической решетки. Использование синхротронного излучения, за счет высокой яркости, позволяет улучшить пространственное разрешение и дает возможность в широком диапазоне с высокой точностью перестраивать энергию излучения по сравнению с лабораторными рентгеновскими источниками. Возможность управления энергией используемого излучения позволяет реализовать геометрию эксперимента, в которой угол Брэгга может приближаться к 90° . Ключевой ее особенностью является резкое повышение чувствительности дифракционной картины к малейшим изменениям кристаллической структуры.

Данное обстоятельство позволяет с высокой точностью определять относительное изменение межплоскостного расстояния, вызываемое, к примеру, воздействием на образец электрического поля. Такой подход позволяет осуществлять количественную и локальную диагностику функциональных свойств материала – определять пьезоэлектрические модули кристалла, причем получать эту информацию прямым методом, основываясь на данных о деформации на уровне элементарной ячейки.

Целью настоящей работы являлось создание комплексного подхода к изучению распределения локальных значений пьезоэлектрических параметров планарных систем, включающего методы рентгеновской дифрактометрии на углы рассеяния, близкие к обратным, рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской топографии, позволяющие определить взаимосвязи локальных значений пьезоэлектрического модуля с вариацией состава сильных пьезоэлектрических монокристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$.

В соответствии с поставленной целью **в работе решались следующие задачи:**

1. Развитие высокочувствительной прецизионной методики рентгеновской дифрактометрии на углы рассеяния, близкие к обратным для исследования пространственного распределения деформаций решетки в монокристаллах, в том числе в условиях внешнего электрического поля.

2. Исследование локальной неоднородности межплоскостного расстояния и элементного состава монокристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$ и их корреляции с морфологией роста кристаллов.

3. Проведение рентгенодифракционных измерений характеристик кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$ при воздействии внешнего электрического поля и получение на этой основе пространственного распределения пьезоэлектрических модулей этих кристаллов.

Научная новизна

1. Впервые при исследовании пьезоэлектрических параметров применена

высококочувствительна методика рентгеновской дифрактометрии на углы рассеяния, близкие к обратным.

2. Проведены рентгенодифракционные и рентгенофлуоресцентные исследования дефектной структуры кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$ в условиях внешнего электрического поля.

3. Рентгенодифракционным методом обнаружены полосы роста в кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, и $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$. Получены зависимости вариации межплоскостного расстояния и состава в них.

4. При воздействии постоянного внешнего электрического поля выявлена локальная вариация пьезоэлектрических свойств (модулей d_{11} и d_{22}), в зависимости от соотношений концентраций Ga:Ta и Ta:Nb в кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, и $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$.

Практическая значимость

1. На экспериментальной станции «EXAFS-D» Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований реализована методика рентгеновской дифрактометрии на углы рассеяния, близкие к обратным, которая позволяет регистрировать малые изменения межплоскостного расстояния монокристаллов при внешних воздействиях (электрическое поле, температура и т.д.) вплоть до $\Delta d/d = 3 \times 10^{-7}$ с высокой локальностью, порядка сотен микрон.

2. Разработана аппаратно-методическая база, предназначенная для локальных измерений пьезоэлектрических свойств локальных областей кристаллов и элементного состава методами рентгеновской дифрактометрии на углы рассеяния, близкие к обратным и рентгенофлуоресцентного анализа. Комплексное применение методик позволят изучать влияние состава на пьезоэлектрические свойства кристаллов с высокой точностью, не хуже 1-2%.

3. Показано наличие вариации структуры и свойств во взаимно перпендикулярных направлениях кристаллов лангасита, лангатата и смешанного раствора ниобата-танталата лития, как по оси роста, так и по фронту кристаллизации.

4. Полученные результаты демонстрируют корреляцию свойств и состава и могут быть применены для отработки технологий роста и дизайна кристаллов с варьируемыми характеристиками. Полученные результаты могут стать основой при разработке активных элементов на их основе с заданными распределениями состава и свойств по объему кристалла.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Развита аппаратно-методический комплекс на источнике синхротронного излучения с использованием методик рентгеновской дифрактометрии на углы рассеяния, близкие к обратным, и рентгенофлуоресцентного анализа, позволяющих проводить исследования локального распределения деформаций решетки без поля и при приложении внешнего электрического поля для определения связи локальных значений пьезоэлектрических коэффициентов с концентрацией элементов в кристаллах.

2. Величины локального распределения относительного изменения межплоскостного расстояния в кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$.

3. Результаты распределения дефектов структуры кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$, полученные методом рентгеновской топографии.

4. Результаты определения параметров локального распределения пьезоэлектрических коэффициентов и элементного состава кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$.

5. Распределение пьезоэлектрических коэффициентов (d_{11} и d_{22}) в кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$ в зависимости от вариации концентрации тантала.

Личный вклад

Научные и практические результаты, обобщенные в диссертационной работе Гурьевой П. В. получены ею лично, либо при ее непосредственном участии. В ходе представленных в работе исследований автор участвовал в выборе методов и стратегий проведения экспериментов, лично проводил все рентгеновские измерения и обработку данных. Гурьева П.В. принимала активное участие в анализе, обработке

и интерпретации полученных результатов, а также проводила вместе с соавторами подготовку материалов к публикации.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных в работе результатов и обоснованность положений, выносимых на защиту, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных результатов, согласием с результатами численного моделирования, а также наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях и докладов на различных национальных и международных конференциях.

Апробация работы

Материалы, представленные в диссертационной работе, докладывались на 6 национальных и международных конференциях.

Публикации

Основные результаты по материалам диссертации изложены в 10 печатных работах, включая 4 статьи проиндексированных в Web Of Science и Scopus, 1 статью из списка РИНЦ и 5 тезисов докладов на Российских и международных конференциях. **Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант №19-32-90136).**

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и библиографии, общий объем диссертации 116 страниц, включая 35 рисунков и 10 таблиц. Библиография включает 138 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, обосновывается научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена обзору современных тенденций в развитии микро и наноэлектроники и проблематике перехода к планарным системам и дальнейшей миниатюризации устройств. Приведен обзор современных пьезоэлектрических

кристаллов их структуры и ее влияния на пьезоэлектрические свойства. На основании литературных данных показано, что для кристаллов семейств лангасита и смешанного раствора ниобата-танталата лития наблюдается существенная вариация свойств в пределах одной ростовой булы.

Рассмотрены основные методики по измерению пьезоэлектрических констант и их ограничения. Зачастую исследование пьезоэлектрических свойств кристаллов осуществляется квазистатическими методами, которые характеризуются большими, по сравнению с рентгенодифракционными методами ошибками и не дает информации о локальном распределении свойств и связи со структурой. Проведен обзор современных методов рентгеновской дифрактометрии при исследовании пьезоэлектрических кристаллов. Рассмотрен метод дифракции, на углы близкие к обратным, демонстрирующий высокую чувствительность к изменению межплоскостного расстояния, что актуально при исследовании вариации структуры и пьезоэлектрических свойств кристалла. Обозначены актуальные направления исследований.

Во второй главе рассмотрены теоретические аспекты перехода к обратным углам, демонстрирующие повышение чувствительности метода. Описана разработка аппаратной-методической базы для проведения исследований кристаллов под воздействием внешнего электрического поля с высокой точностью на Курчатовском источнике синхротронного излучения.

Синхротронная станция «EXAFS-D» Курчатовского источника синхротронного излучения (КИСИ) является специализированной экспериментальной установкой для исследования кристаллических и аморфных материалов методами рентгеновской дифракции и спектроскопии.

Возможность управления энергией при использовании синхротронного излучения (СИ) позволяет реализовать геометрию эксперимента, в которой угол Брэгга может приближаться к 90° . Ключевой особенностью является резкое повышение чувствительности дифракционной картины к малым ($\Delta d/d \sim 10^{-5} - 10^{-6}$) изменениям кристаллической решетки. Данное обстоятельство позволяет с высокой точностью определять относительное изменение межплоскостного расстояния,

вызываемое, к примеру, воздействием на образец электрическим полем или тепловой нагрузкой [1, 2].

На рисунке 1 показаны зависимости углового смещения кривой дифракционного отражения (КДО) от угла дифракции (2θ) по мере приближения к геометрии обратного рассеяния при относительном изменении межплоскостного расстояния равного $\Delta d/d = 10^{-5}$.

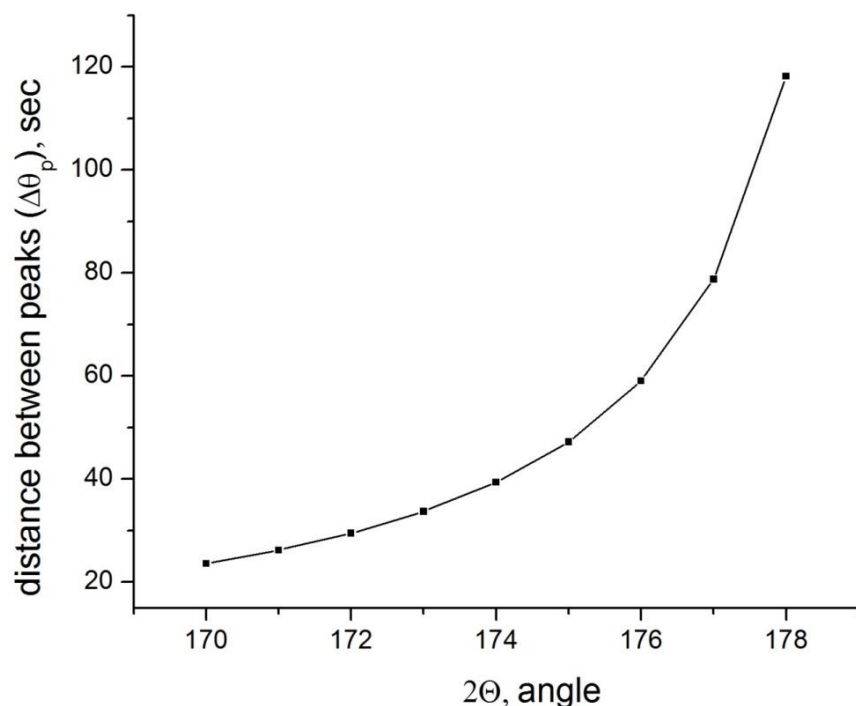


Рисунок 1. Изменение угла Брэгга пьезокристалла при искажении постоянной решетки (расчет) при внешнем воздействии на $\Delta d/d = 10^{-5}$.

С целью исследования пьезоэлектрических кристаллов под воздействием внешнего электрического поля был разработан спектрометр (рисунок 2), для исследований методом дифракции рентгеновского излучения на углы, близкие к обратным. Конструкция станции «EXAFS-D» позволяет выносить детектор от образца на расстояние до 2 м, что соответствует углу дифракции 179.5° .

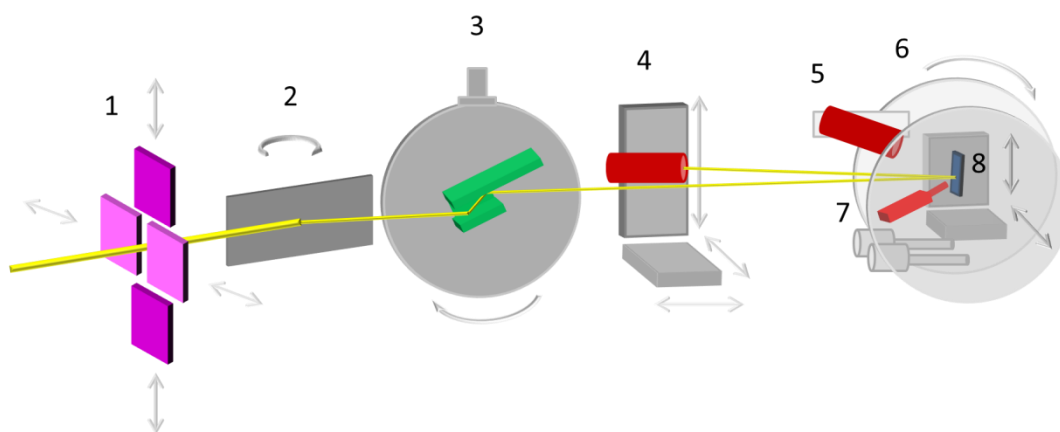


Рисунок 2. Рентгенооптическая схема спектрометра. 1 – рентгеновские щели пучка СИ, 2 – предварительный монохроматор Si(111), 3 – прорезной монохроматор Si(440), 4 – блок детектора сцинтилляционный (БДС, NaI) в положении регистрации дифрагированного излучения на углы, близкие к 180° , 5 – БДС на кронштейне оси 2θ дифрактометра, 6 – дифрактометр с червячным приводом, 7 – полупроводниковый детектор (ППД), 8 – образец, установленный на X-Z –подвижках.

Ввиду особенностей конструкции станции после монохроматора Si(111) с горизонтальной плоскостью дифракции, был установлен прорезной монохроматор Si(440) с вертикальной плоскостью дифракции, аналогично плоскости дифракции образца, что позволило уменьшить дисперсионный вклад и снизить тепловую нагрузку на исследуемый кристалл. Энергетическая ширина пучка после прорезного монохроматора составила $\Delta E/E \sim 10^{-5}$. Данная методика характеризуется высокой чувствительностью к деформации элементарной ячейки на уровне $\Delta d/d \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ [2].

Для изучения локальных характеристик образца в дифрактометр был внедрен узел взаимно перпендикулярных линейных подвижек. Диапазон сканирования составляет 10×10 мм². А для исследования локального состава образцов использовался полупроводниковый энергодисперсионный детектор (БДЕР-КИ-11К, Институт физико-технических проблем, Дубна). Энергетическое разрешение детектора составляет 200 эВ. Важно отметить, что флуоресцентные спектры

регистрируются одновременно с измерениями КДО. Все узлы спектрометра объединены в единую систему управления и автоматизированы.

Исследование методом рентгеновской дифракции на углах, близких к обратным при внешних воздействиях, зачастую требует перехода к дальним рефлексам, что сопровождается уменьшением интенсивности дифрагированного излучения, а, следовательно, уменьшению статистики. Для увеличения статистики исследуемых параметров был разработан алгоритм сбора данных, основанный на многопроходном цикле измерения КДО с чередующимся включением и отключением внешнего электрического поля. За счет усреднения получаемых данных относительная ошибка исследуемых параметров не превышала 2%. Пример многопроходного цикла измерения КДО под воздействием внешнего электрического поля представлен на рисунке 3.

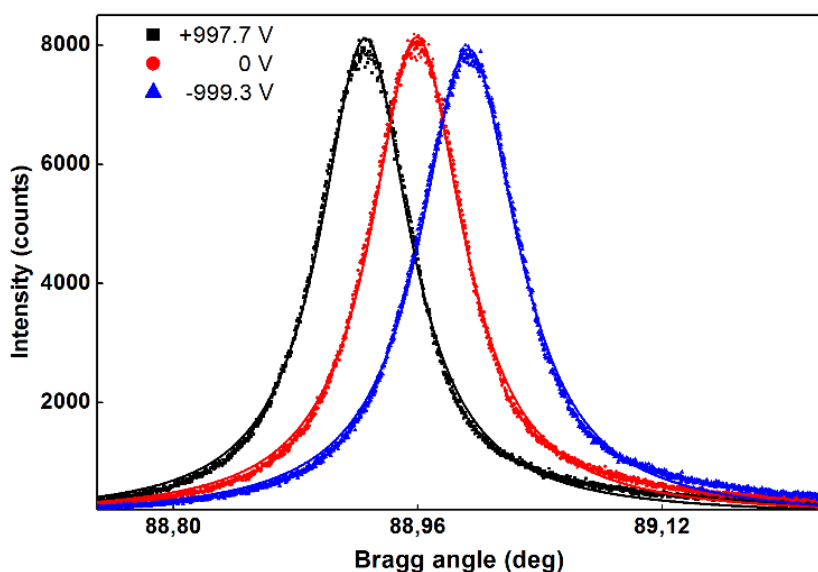


Рисунок 3. Пример многопроходного цикла измерений рефлекса 770 при воздействии внешнего электрического поля на кристалл лангасита.

В третьей главе представлены исследования по изучению зависимости пьезоэлектрического коэффициента d_{11} от состава в кристаллах лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (ЛГС) и лангатата $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (ЛГТ) методами рентгеновской дифракции на углы, близкие к обратным, рентгеновской топографии и рентгенофлуоресцентного анализа [1, 3]. Монокристаллы ЛГС и ЛГТ находят

широкое применение в различных областях электроники. Наличие термостабильных срезов, высокого пьезоэлектрического эффекта и отсутствия фазового перехода вплоть до температуры плавления делают эти кристаллы пригодными для применения в экстремальных условиях (высокие температуры и сильные электромагнитные поля). Измерение характеристик данных кристаллов, включая пьезоэффект, является важным этапом при разработке новых устройств. Однако поведение его структурных параметров и функциональных характеристик в условиях экстремальных воздействий до сих пор изучено слабо.

Одним из недостатков структуры кристаллов ЛГС и ЛГТ является некоторая разупорядоченность, возникающая из-за того, что два из катионов могут занимать одно и то же положение в элементарных ячейках кристаллической структуры, для ЛГС это Ga^{3+} и Si^{4+} , для ЛГТ – Ga^{3+} и Ta^{5+} и связано с условиями роста кристаллов. Подобная разупорядоченность является причиной беспорядочного искажения структуры, что приводит к изменению функциональных свойств.

Для изучения корреляции вариации структуры и состава на пьезоэлектрические свойства были проведены серии измерений методами дифракции на углы, близкие к обратным, рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской топографии.

Исследование кристалла $La_3Ga_5SiO_{14}$ (ЛГС)

Результаты рентгенодифракционного сканирования при угле Брэгга 80.16° пьезоэлектрического коэффициента d_{11} вдоль центральной части кристалла по взаимно перпендикулярным направлениям показали наличие локальных колебаний относительного изменения межплоскостного расстояния и пьезоэлектрического модуля.

Величина сдвига дифракционной кривой при приложении внешнего электрического поля в среднем составило 83.38 угл. с. Данным сдвигам соответствует изменение межплоскостного расстояния $\Delta d/d = 8.58 \times 10^{-6}$ по Z-оси. По Y-оси сдвиг в среднем составил 84.75 угл. с., $\Delta d/d = 8.73 \times 10^{-6}$ с единичными дефектными зонами кристалла. На рисунках 4, 5 представлены значения вариации FWHM, пьезоэлектрического модуля и $\Delta d/d$ в зависимости от координаты на

кристалле. При воздействии внешнего электрического поля наблюдалось уменьшение полуширин (FWHM) КДО, что может говорить о компенсации локальных напряжений, связанных с дефектами структуры.

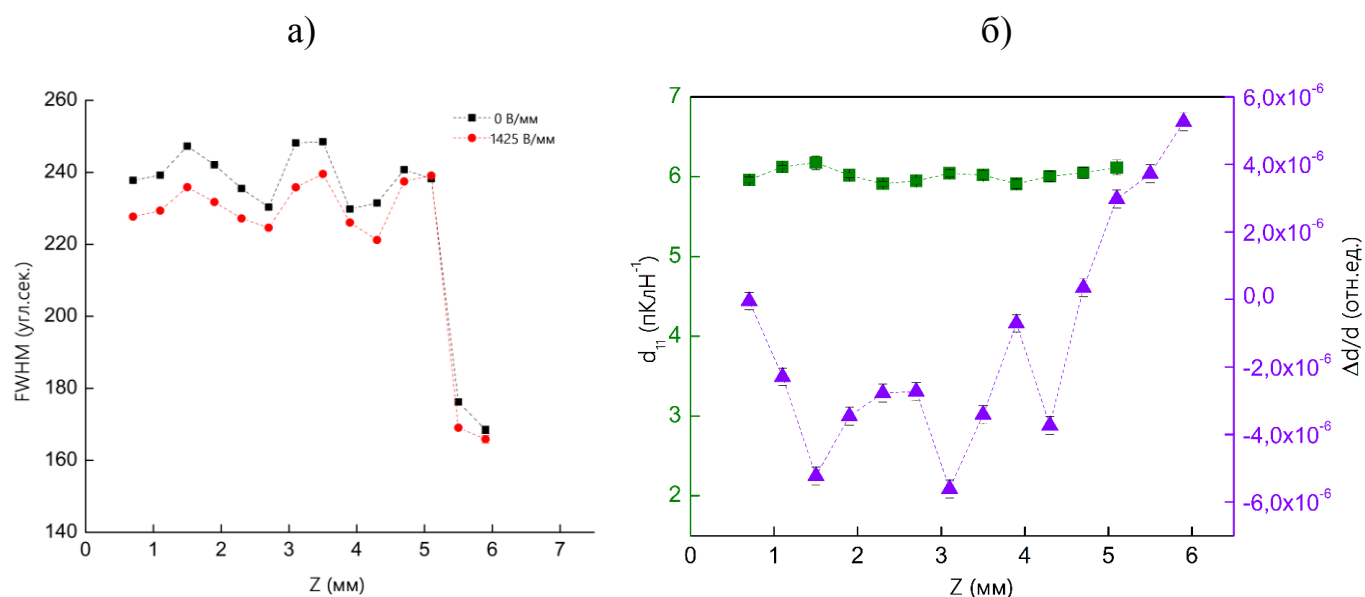


Рисунок 4. (а) вариация FWHM КДО при сканировании с подачей внешнего электрического поля; (б) пьезоэлектрического коэффициента d_{11} и $\Delta d/d$ вдоль оси сканирования Z.

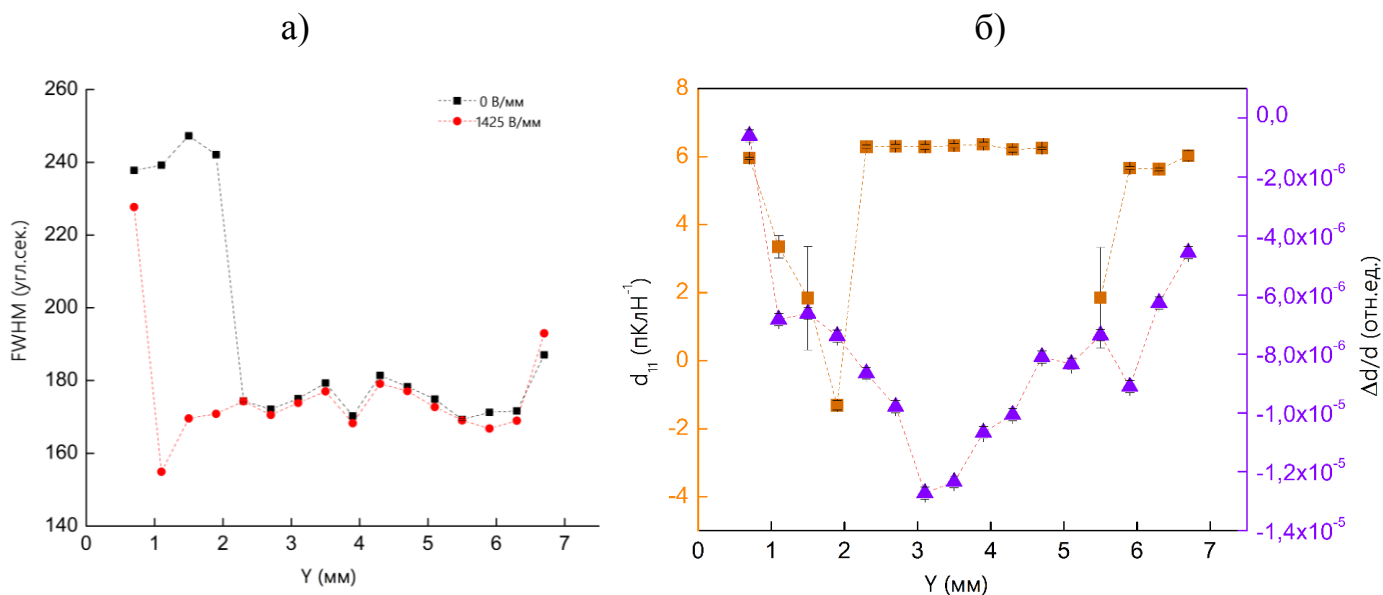


Рисунок 5. (а) вариация FWHM КДО при сканировании с подачей внешнего электрического поля; (б) пьезоэлектрического коэффициента d_{11} и $\Delta d/d$ вдоль оси сканирования Y.

Проводимый одновременно с дифракционными измерениями локальный рентгенофлуоресцентный элементный анализ полезной информации не дал, т.к. интересующую зависимость Ga/Si получить не удалось, а вариация отношения Ga/La ввиду близких значений также не показала связи между составом, вариацией относительного изменения межплоскостного расстояния и пьезоэлектрическим модулем. Проведенное рентгенофлуоресцентное картирование на установке ORBIS micro-XRF (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН) показало отсутствие вариации состава в кристалле, что может быть связано с недостаточной чувствительностью прибора.

Исследование кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (ЛГТ)

В ряде работ, посвященных изучению пьезоэлектрических свойств кристаллов лангатата (пр. гр. R321, $z = 1$) идеализированного состава $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, наблюдается заметный разброс значений измеренных пьезоэлектрических модулей. Данный факт может быть объяснен как отличием реальных составов кристаллов от стехиометрического ЛГТ, так и вариацией состава в направлении оси роста кристалла и в поперечном сечении образцов, изготовленных из одной ростовой були. На это указывает изменение параметров элементарной ячейки, которые являются индикаторами состава, в широком интервале значений: $a = \sim 8.202 - \sim 8.235 \text{ \AA}$, $c = \sim 5.114 - \sim 5.129 \text{ \AA}$. Основными факторами, влияющими на неоднородность состава кристалла, а, следовательно, кристаллическую структуру, являются состав исходной шихты, атмосфера роста и послеростовая обработка. Необходимо отметить, что состав исходной шихты (состав расплава) $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ отличается от реального состава кристалла. В подавляющем числе случаев именно составу шихты приписывают наблюдаемые свойства (например, пьезоэлектрические), в то время как определению корреляционной связи реальный состав – свойства уделяют существенно меньше внимания. Поэтому направленное получение кристаллов с необходимыми эксплуатационными характеристиками порой затруднено.

Для определения взаимосвязи локального элементного состава и величины пьезомодуля в каждой из исследуемых точек поверхности измеряли кривые дифракционного отражения 770 при угле Брэгга 88.97° , а также выход

флуоресцентного сигнала в диапазоне значений энергии 0–20 кэВ. В настоящей работе был проведен качественный элементный анализ.

На (рис. 6, а) представлены отношения площадей под пиками флуоресценции Ga:Ta (R_{GaTa}) в локальной области исследуемого образца. Согласно литературным данным в кристаллах ЛГТ (исходный кристаллохимический состав $\text{La}_3(\text{Ga}^{3+}_{0.5}\text{Ta}^{5+}_{0.5})(1)\text{Ga}_3(2)\text{Ga}_2(3)\text{O}_{14}$) могут образовываться вакансии в позиции La ($V_{\text{La}}^{n'}$) и кислорода ($V_{\text{O}}^{m\bullet}$), реже в позиции Ga(3) в тригонально-пирамидальной координации ($V_{\text{Ga}}^{p'}$), а также появляться антиструктурные дефекты: $(\text{Ga}_{\text{Ta}})^{s'}$ в позиции (1) ионов Ta^{5+} меньше, чем ионов Ga^{3+} , и $(\text{Ta}_{\text{Ga}})^{q\bullet}$ в позиции (1) ионов Ta^{5+} больше, чем ионов Ga^{3+} , т.е. соотношение Ga и Ta изменяется в пределах одной кристаллографической позиции.

Реальный кристаллохимический состав кристаллов ЛГТ с учетом всех возможных точечных дефектов может быть описан в общем виде как $(\text{La}_{3-x}\square_3)(\text{Ga}^{3+}_{0.5-y}\text{Ta}^{5+}_y)(1)\text{Ga}_3(2)(\text{Ga}_{2-z}\square_z)(3)(\text{O}_{14-v}\square_v)$, где \square - вакансии.

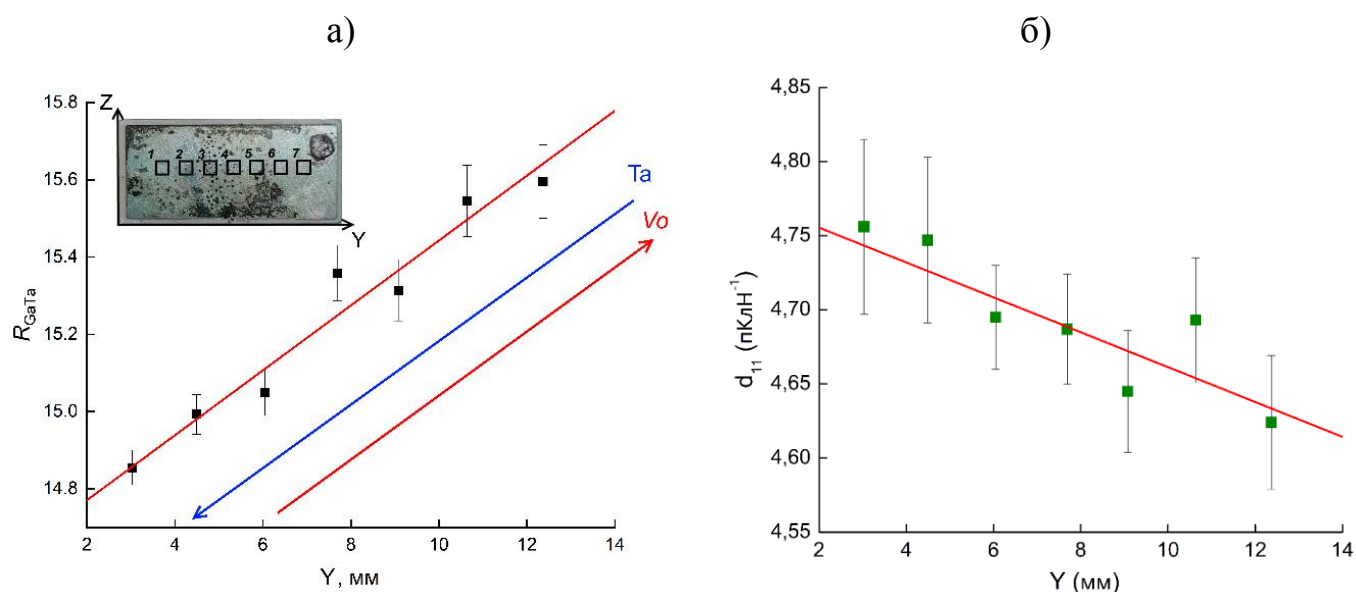
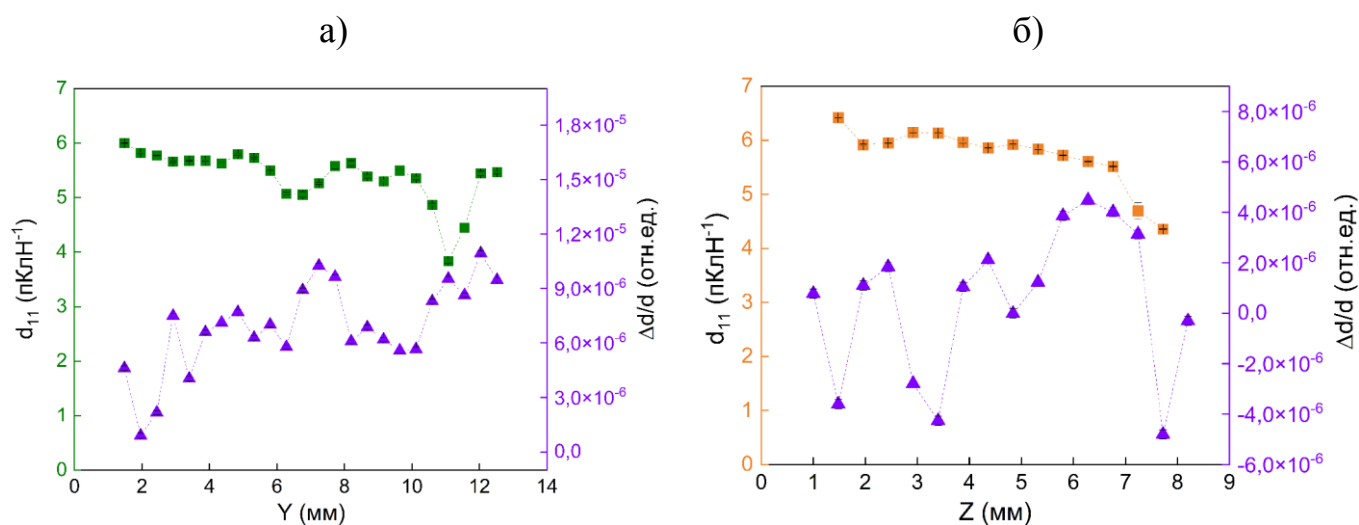


Рисунок 6. а) Отношение площадей R_{GaTa} пиков флуоресценции при сканировании вдоль оси Y . Стрелками условно показано увеличение содержания Ta и количества вакансий кислорода V_{O} ; б) изменение величины пьезоэлектрического модуля d_{11} вдоль оси Y .

Как следует из рисунка 6, при переходе от точки 1 к точке 7 отношения R_{GaTa} увеличиваются, что можно объяснить уменьшением содержания тантала. Увеличение отношения R_{GaTa} наблюдается при переходе от центра к периферии кристалла, так как во время ростового процесса Ga_2O испаряется на периферии, что приводит к нестехиометрии кристалла.

Измерение пьезоэлектрического модуля d_{11} в тех же локальных областях показало, что его величина уменьшается при движении от точки 1 к точке 7 (рисунок 6, б). Сопоставление данных рентгенодифракционного и рентгенофлуоресцентного анализов позволяет предположить антибатную связь между R_{GaTa} и содержанием кислородных вакансий с величиной пьезомодуля d_{11} .

По результатам рентгеновской топографии, выполненное на лабораторном рентгеновском дифрактометре, было проведено дополнительное сканирование на синхротронной станции «EXAFS-D» методом рентгеновской дифракции при угле Брэгга 88.99° в зоне кристалла с выраженными полосами роста распределения относительного изменения межплоскостного расстояния и пьезоэлектрического модуля d_{11} . При воздействии внешнего постоянного электрического поля напряженностью 3507.7 В/мм наблюдалось уширение КДО. В обоих направлениях сканирования наблюдалась вариация $\Delta d/d$ и d_{11} , с уменьшением пьезоэлектрического модуля (рисунок 7, а, б).



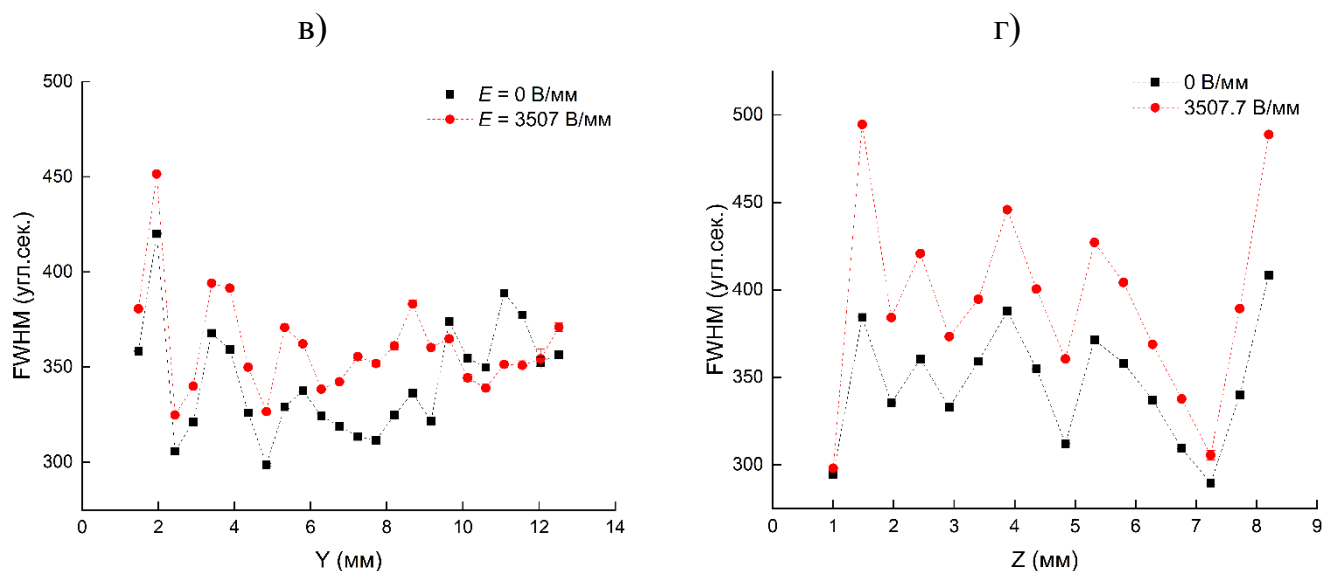


Рисунок 7. Зависимость d_{11} и $\Delta d/d$ вдоль сканирования а) по оси Y, б) по оси Z. Вариация FWHM КДО при сканировании при воздействии внешнего электрического поля: в) вдоль оси Y; г) вдоль оси Z.

В литературе известна связь пьезоэлектрического коэффициента $|d_{11}|$ с параметрами элементарной ячейки a и c , Å (увеличение $|d_{11}|$ с увеличением a , Å) и с межатомным расстоянием (увеличение $|d_{11}|$ с увеличением межатомного расстояния O(3)-O(3'') - общее ребро додекаэдра и октаэдра). Сопоставление данных позволяет предположить антибатную связь между R_{GaTa} и R_{LaTa} с величиной пьезомодуля d_{11} . На основе литературных данных также можно предположить, что на изменение пьезоэлектрического модуля, кроме изменения отношения Ga:Ta будет влиять концентрация кислородных вакансий, способствующая увеличению межплоскостного расстояния. Наблюдаемые концентрационные изменения происходят в областях с размерами несколько миллиметров.

В **четвертой главе** представлены исследования по изучению зависимости пьезоэлектрического модуля d_{22} от соотношения концентрации Ta:Nb в кристалле смешанного состава ниобата-танталата лития ($\text{LiNb}_{91.13}\text{Ta}_{0.87}\text{O}_3$) [4]. В последнее время повышенное внимание уделяется выращиванию и исследованию сегнетоэлектрических кристаллов сложных растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$. Данный факт обусловлен с одной стороны большим спектром применения кристаллов крайних соединений системы LiNbO_3 - LiTaO_3 , а с другой стороны – возможностью

варьировать акустические, пьезоэлектрические и оптические свойства кристаллов в зависимости от соотношения изоморфных катионов в диапазоне от LiTaO_3 до LiNbO_3 . В последнее время в связи с развитием стрейнтроники большой интерес вызывают возможности создания локальных деформаций. Это обстоятельство ставит задачи развития методов локальных измерений пьезоэлектрических свойств материалов. При этом особую важность имеет точность измерения пьезоэлектрических свойств. В большинстве случаев удовлетворительным считаются измерения с точностью около 10%.

На экспериментальной станции «EXAFS-D» было проведено картирование относительного изменения межплоскостного расстояния и пьезоэлектрического модуля d_{22} монокристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$. Картирование локального относительного состава проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на установке ORBIS micro-XRF (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН).

Кристалл относится к пространственной группе $R3c$. Параметры решетки для конгруэнтного ниобата лития составляют $a = 5.1483 \text{ \AA}$, $c = 13.8631 \text{ \AA}$, для танталата лития $a = 5,1543 \text{ \AA}$, $c = 13.7835 \text{ \AA}$. Образец был вырезан из верхней части булы с заведомо неоднородной формой фронта кристаллизации, что предполагает наличие полос роста и вариацию соотношения Ta:Nb. Образец представлял собой плоскопараллельную пластину Y -среза $[1-10]$ с поперечными размерами $6.4 \times 6.6 \text{ мм}^2$ и толщиной 285 мкм. Точность ориентации составляла ± 5 угловых минут.

Размер пучка с энергией $E = 8.48 \text{ кэВ}$ ($\lambda = 1.46 \text{ \AA}$) на образце составлял порядка $0.26 \times 0.26 \text{ мм}^2$. Угол Брэгга образца составлял $\Theta = 80.05^\circ$ в геометрии дифракции Брэгга.

Для определения вариации величины пьезоэлектрического коэффициента d_{22} проводилось измерение серий КДО рефлекса 6-60 при взаимно перпендикулярных сканированиях по поверхности кристалла вдоль направлений X и Z образца в заданных областях. По полученным экспериментальным данным были определены величины угловых смещений и полуширины (FWHM) КДО при внешнем электрическом поле напряженностью 1582.5 В/мм.

FWHM КДО вдоль по оси Z (направление роста кристалла) в среднем составила 32.33 ± 0.94 угл. с. Изредка встречались небольшие дефектные участки с полушириной $(50-56) \pm 0.94$ угл. с. Средняя полуширина КДО по оси сканирования X составила 33.36 ± 0.78 угл. с. и дефектные участки с полушириной $(40-53) \pm 0.78$ угл. с.

На рисунке 8 показана карта распределения интенсивности флуоресценции Ta, позволяющая получить распределение содержания тантала в образце. Эти распределения были получены для участков, на которых проводилось сканирование пьезоэлектрических констант (рисунок 9).

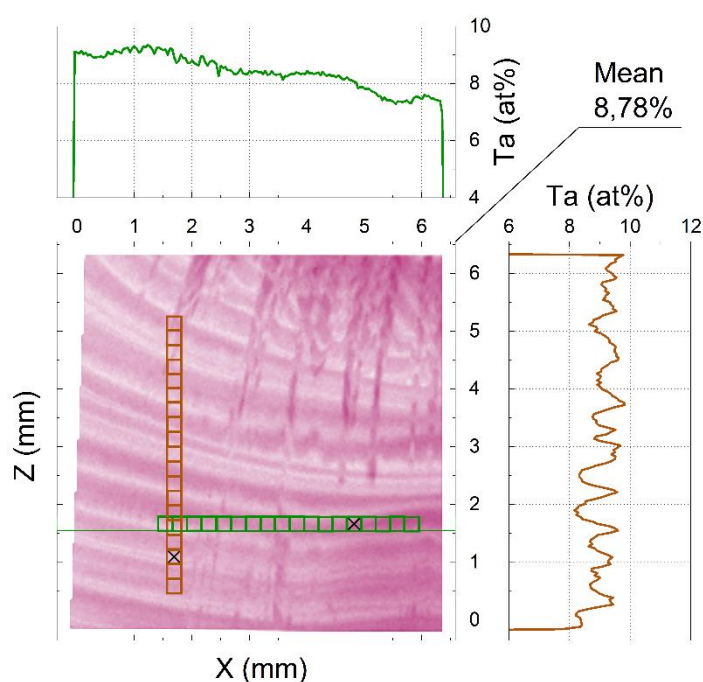


Рисунок 8. Двумерная карта распределения Ta по данным рентгенофлуоресцентного анализа. Выделенные цветом области соответствуют локальным сканированиям методом дифракции синхротронного излучения. Крестами обозначены области, в которых было перекопление СИ. Сверху и справа представлены профили распределения концентрации Ta вдоль соответствующих сечений.

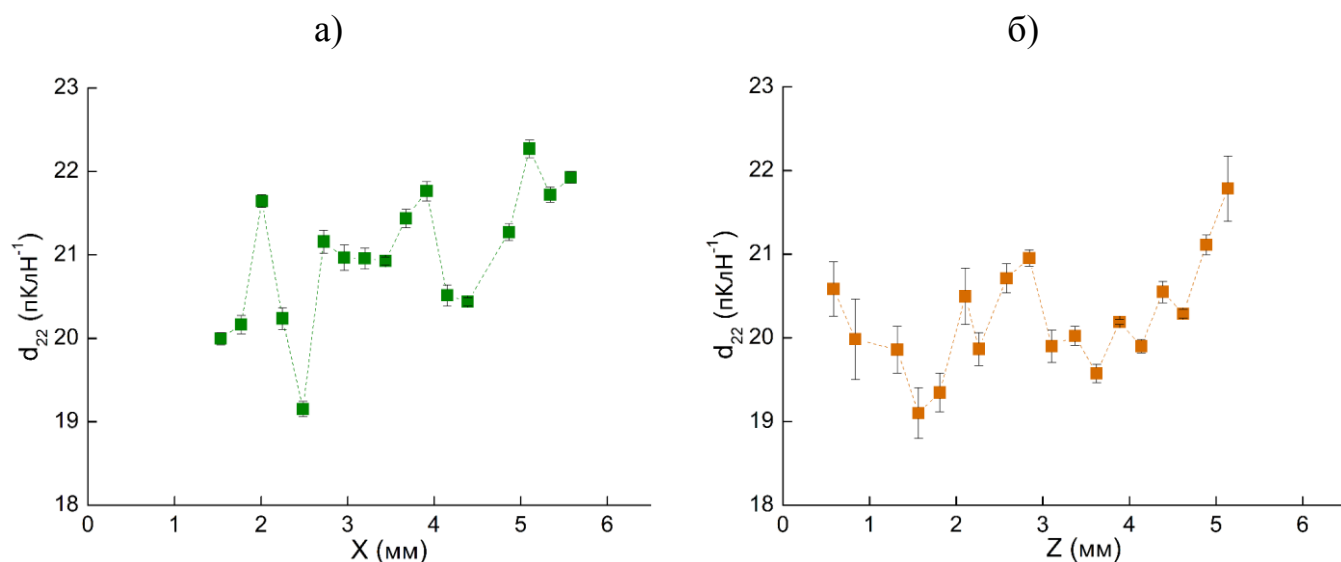


Рисунок 9. Вариация коэффициента d_{22} вдоль сканирования а) по оси X, б) по оси Z.

Сравнительный анализ данных, полученных методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) и рентгеновской дифракции на углы, близкие к обратным, показал наличие корреляции между ростом d_{22} и уменьшением концентрации Ta. Вариация пьезомодуля вдоль оси X составила от 19.15 ± 0.09 пКл/Н до 22.27 ± 0.11 пКл/Н, вдоль оси Z (направление роста) составила от 19.10 ± 0.30 пКл/Н до 21.79 ± 0.39 пКл/Н. Среднее значение пьезоэлектрического коэффициента по данным эксперимента составило $\langle d_{22} \rangle = 20.61 \pm 0.92$ пКл/Н.

Величина пьезоэлектрического модуля, полученная независимым квазистатическим методом интегрально по поверхности кристалла составила 19.8 ± 0.3 пКл/Н. Средние значения $\langle d_{22} \rangle$, полученные двумя методами, находятся в хорошем соответствии между собой.

При этом следует отметить, что в зонах кристалла с наблюдаемым отчетливым уширением КДО, связанным с возможным наличием дефектов и/или полос роста, не наблюдалось заметного изменения пьезоэлектрического коэффициента. Это может говорить, с одной стороны, о высокой степени униполярности доменов т.е. о высоком качестве монодоменизации. А с другой стороны, влияние соотношения между элементами Ta:Nb на пьезоэлектрические свойства дает больший вклад, чем влияние макродефектов, а именно остаточных доменных границ на дефектах. Наблюдаемое изменение FWHM под действием внешнего постоянного

электрического поля может указывать либо на локальную компенсацию напряжений, либо на их увеличение, которое происходит на границах полос роста. Кроме того, предположительно, распределение полей электрически-индуцированных деформаций на границах полос роста имеет сглаженный вид и не повторяет полностью локальную вариацию состава (концентрации Ta) исследуемого твердого раствора.

ВЫВОДЫ

1. На экспериментальной станции «EXAFS-D» Курчатовского источника синхротронного излучения реализован спектрометр для регистрации кривых дифракционного отражения при углах дифракции вплоть до $\Theta = 89.75^\circ$. Предельная чувствительность спектрометра составила $\Delta d/d = 1.9 \times 10^{-7}$. Точность определяемых параметров не хуже 1-2%.
2. Получено двумерное распределение межплоскостных расстояний кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, показавшее поле деформаций кристаллической решетки. Получено локальное распределение пьезоэлектрического коэффициента d_{11} и его связь с межплоскостным расстоянием.
3. Сканирование кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ показало корреляцию изменения межплоскостных расстояний и отношения Ga:Ta с вариациями величин пьезоэлектрического коэффициента d_{11} .
4. Получено локальное распределение пьезоэлектрического коэффициента d_{22} в кристалле $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$ и его корреляция с распределением концентрации тантала в исследуемых зонах сканирования.
5. Полученные распределения профилей кривых дифракционного отражения кристалла $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$, характеризующих дефектную структуру, показали отсутствие влияния на величину пьезоэлектрического коэффициента d_{22} .

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Gureva, P.V. Measurement of single-crystal piezo modulus by the method of diffraction of synchrotron radiation at angles near π / P.V. Gureva, N.V. Marchenkov, A.N. Artemev, N.A. Artemiev, A.D. Belyaev, A.A. Demkiv, V.A. Shishkov // J. Appl. Cryst. – 2020. – V. 53. – P. 734 – 740.
2. Гурьева, П.В. Спектрометр для исследований кристаллов методом дифракции синхротронного излучения на углы, близкие к обратным / П.В. Гурьева, Н.В. Марченков, А.Н. Артемьев, Н.А. Артемьев, А.Д. Беляев, А.А. Демкив, В.А. Шишков // Приборы и техника эксперимента. – 2021. – № 2. – С. 132 – 138.
3. Gureva, P.V. Synchrotron Study of the Effect of Tantalum Variation on the Piezoelectric Modulus d_{11} in Langatate Crysta / P.V. Gureva, N.V. Marchenkov, G.M. Kuz'micheva, A.N. Artemev, A.A. Demkiv // Crystallography Reports. – 2022. – V. 67. – №6. – P. 845 – 850.
4. Gureva, P. Local variations of piezoelectric properties of $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ crystal / P. Gureva, A. Kulikov, A. Mololkin, R. Fakhrtidinov, A. Artemev, A. Demkiv, Yu. Pisarevsky, N. Marchenkov // J. Appl. Cryst. – 2023. – V. 56. – P. 539 – 544.
5. Гурьева, П.В. Прецизионные измерения пьезоэлектрического модуля d_{22} в $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ методом дифракции синхротронного излучения на углы, близкие к обратным / П.В. Гурьева, А.Г. Куликов, А.А. Мололкин, А.Н. Артемьев, А.А. Демкив, Ю.В. Писаревский, Н.В. Марченков // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т.36. – №7(256). – С. 60 – 62.

Материалы конференций:

1. Гурьева П.В., Измерение пьезоэлектрического модуля лангасита методом дифракции на углы, близкие к обратным // XVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, Москва, 2019, Сборник аннотаций работ, стр. 121.
2. Гурьева П.В., Марченков Н.В., Артемьев А.Н., Артемьев Н.А., Беляев А.Д., Демкив А.А., Шишков В.А., Применение метода дифракции на углы, близкие к обратным для изучения пьезоэффекта // 54-я Школа Физики конденсированного состояния, Санкт-Петербург, 2020, Сборник аннотаций работ, стр. 200.

3. Гурьева П.В., Марченков Н.В., Артемьев А.Н., Артемьев Н.А., Беляев А.Д., Демкив А.А., Шишков В.А., Метод дифракции на углы, близкие к обратным для изучения пьезоэффекта // Международная онлайн-конференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества», Екатеринбург, 2020, Сборник аннотаций работ, стр. 174-175.
4. П.В. Гурьева, Н. В. Марченков, А. Н. Артемьев, Н. А. Артемьев, А. Д. Беляев, А. А. Демкив, В. А. Шишков, Применение метода дифракции на углы, близкие к обратным для изучения пьезоэффекта // Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 2020, Сборник аннотаций работ, стр. 879 -881.
5. Гурьева П.В., Марченков Н.В., Артемьев А.Н., Артемьев Н.А., Беляев А.Д., Демкив А.А., Шишков В.А., Измерение малых деформаций кристаллической решетки методом дифракции синхротронного излучения на углы, близкие к π // Российская научно-техническая конференция с международным участием «Инновационные технологии в электронике и приборостроении», Москва, 2021, Сборник аннотаций работ, стр. 550-553.
6. Гурьева П.В., Куликов А.Г., Мололкин А.А., Артемьев А.Н., Демкив А.А., Писаревский Ю.В., Марченков Н.В., Прецизионные измерения пьезоэлектрического модуля d_{22} в $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ методом дифракции синхротронного излучения на углы, близкие к обратным // «Синхротронные и нейтронные методы исследования конденсированных фаз», Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, г. Москва, 2022.