

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



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»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
Марченков Никита Владимирович

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Актуальность работы	4
Научная новизна	7
Практическая значимость	7
Основные положения, выносимые на защиту	8
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК	14
1.1. Современные тенденции и применение пьезоэлектрических материалов ..	14
1.2. Современные монокристаллические пьезоэлектрические материалы	16
1.3. Методы измерения пьезоэлектрических свойств и контроля структурных неоднородностей	20
1.3.1. Традиционные, нерентгеновские методы измерения пьезоэлектрических констант	20
1.3.2. Рентгенодифракционные методы исследования структурных неоднородностей и пьезоэлектрических свойств кристаллов	27
1.4. Методика дифракции на углы, близкие к обратным	33
Глава 2. РЕАЛИЗАЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ НА УГЛЫ РАССЕЯНИЯ, БЛИЗКИЕ К ОБРАТНЫМ	41
2.1. Синхротронная станция «EXAFS-D» КИСИ	47
2.2. Рентгенофлуоресцентный анализ на станции «EXAFS-D» КИСИ	54
2.3. Анализ погрешностей	57
2.4. Дополнительные методы исследования кристаллов	60
2.4.1. Методика рентгеновской топографии	60
2.4.2. Методика картирования элементного состава методом микро-РФЛА	61

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МОНОКРИСТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА.....	64
3.1. Картирование локального относительного состава, относительного межплоскостного расстояния и пьезоэлектрического модуля d_{11} монокристалла лангасита	66
3.2. Картирование локального относительного состава, относительного межплоскостного расстояния и пьезоэлектрического модуля d_{11} монокристалла лангата.....	76
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СМЕШАННЫЙ КРИСТАЛЛ $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$	87
4.1. Картирование локального относительного состава, относительного межплоскостного расстояния и пьезоэлектрического модуля d_{22} смешанного кристалла $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	101

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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 тангалата, 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: квазистатическими, электронной и 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 постоянной решетки, 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 межплоскостных расстояний 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 высокочувствительная 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 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 автора

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 и обоснованность положений, выносимых на защиту, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных результатов, согласием с результатами численного моделирования, а также согласием с данными, представленными в литературе и на этапах апробации в высокорейтинговых журналах.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. XVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, Москва 2019 (устный доклад).
2. 54-я Школа Физики конденсированного состояния, Санкт-Петербург 2020 (стендовый доклад).
3. Международная онлайн-конференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества», Екатеринбург 2020 (устный доклад).
4. Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва 2020 (устный доклад)
5. Российская научно-техническая конференция с международным участием «Инновационные технологии в электронике и приборостроении», Москва 2021 (устный доклад).
6. Национальной научно-технической конференции с международным участием «Перспективные материалы и технологии», Москва 2022 (устный и стендовый доклад).

7. Международной конференции молодых исследователей и специалистов «Синхротронные и нейтронные методы исследования конденсированных фаз», Москва 2022 (устный доклад).

Публикации по теме диссертации

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).**

Научные статьи, опубликованные в журналах Web Of Science, Scopus и РИНЦ:

1. **P. V. Gureva**, N. V. Marchenkov, A. N. Artemev, N. A. Artemiev, A. D. Belyaev, A. A. Demkiv and V. A. Shishkov, Measurement of single-crystal piezo modulus by the method of diffraction of synchrotron radiation at angles near π // J. Appl. Cryst. – 2020. – V. 53. – P. 734-740.
2. **П. В. Гурьева**, Н. В. Марченков, А. Н. Артемьев, Н. А. Артемьев, А. Д. Беляев, А. А. Демкив, В. А. Шишков, Спектрометр для исследований кристаллов методом дифракции синхротронного излучения на углы, близкие к обратным // Приборы и техника эксперимента. – 2021. – № 2. – С. 132-138.
3. **P. V. Gureva**, N. V. Marchenkov, G. M. Kuz'micheva, A. N. Artemev & A. A. Demkiv, Synchrotron Study of the Effect of Tantalum Variation on the Piezoelectric Modulus d_{11} in Langatate Crystal // Crystallography. – 2022. – №6. – P. 845–850.
4. **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 // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т.36. – №7(256). – С. 60-62. (РИНЦ)
5. **Polina Gureva**, Anton Kulikov, Anatoli Mololkin, Rashid Fakhrtidinov, Alex Artemev, Andrey Demkiv, Yury Pisarevsky and Nikita Marchenkov, Local

variations of piezoelectric properties of $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ crystal // J. Appl. Cryst. – 2023. – 56. – P. 539-544.

Иные публикации:

6. **Гурьева П.В.**, Измерение пьезоэлектрического модуля лангасита методом дифракции на углы, близкие к обратным // XVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, 2-5 декабря 2019, Москва, Сборник аннотаций работ, стр. 121.
7. **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 // 54-я Школа Физики конденсированного состояния, 16-21 марта 2020, Санкт-Петербург, Сборник аннотаций работ, стр. 200.
8. **П. В. Гурьева**, Н. В. Марченков, А. Н. Артемьев, Н. А. Артемьев, А. Д. Беляев, А. А. Демкив, В. А. Шишков, Метод дифракции на углы, близкие к обратным для изучения пьезоэффекта // Международная онлайн-конференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества», 17-19 августа 2020, Екатеринбург, Сборник аннотаций работ, стр. 174-175.
9. **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", 23-27 ноября 2020, Москва, Сборник аннотаций работ, стр. 879-881.
10. **П. В. Гурьева**, Н. В. Марченков, А. Н. Артемьев, Н. А. Артемьев, А. Д. Беляев, А. А. Демкив, В. А. Шишков, 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», 05-12 апреля 2021, Москва, Сборник аннотаций работ, стр. 550-553.

11. **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», 18 октября 2022 г. Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, г. Москва.

Структура и объем диссертации

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

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 були. 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.

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, при приложении внешнего электрического поля, а также результаты рентгеновской топографии и рентгенфлуоресцентного анализа.

В четвертой главе представлены исследования по изучению зависимости пьезоэлектрического модуля d_{22} от соотношения концентрации Ta:Nb в кристалле смешанного состава ниобата-танталата лития ($\text{LiNb}_{91.13}\text{Ta}_{0.87}\text{O}_3$) при приложении внешнего электрического поля.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК

1.1. Современные тенденции и применение пьезоэлектрических материалов

Пьезоэлектрики это материалы, генерирующие на поверхности электрический заряд пропорциональный приложенной механической силе или производящие смещение при прохождении напряжения через них. Эти два свойства называются прямым и обратным пьезоэлектрическим эффектом [1–3]. Прямой пьезоэлектрический эффект [4, 5] был открыт в кристаллах хрустала, турмалина и сегнетовой соли в 1880 г. Жаком и Пьером Кюри, а в 1881 г. экспериментально подтверждён обратный пьезоэлектрический эффект. На прямом пьезоэлектрическом эффекте работают датчики давления, силы, вибрации и акселерометры, на обратном актюаторы, датчики на поверхностных акустических и волнах и ультразвуковые датчики [1, 6–8].

Пьезоэлектрические материалы широко используются в различных областях, например, аэрокосмических системах (виброизоляция и оптическое позиционирование) [9, 10], автоматизации производства (датчики перемещений) [11–13] и биомедицине (ультразвуковые преобразователи) [14].

С ростом сфер применения датчиков на прямом и обратном пьезоэлектрическом эффекте повышаются требования к условиям их эксплуатации: минимальный расход энергетических и материальных ресурсов, стойкость к внешним тепловым и механическим нагрузкам, влиянию магнитных и электрических полей и др. Так например, в сканирующем туннельном микроскопе зачастую рабочие температуры составляют порядка единиц Кельвина и требуются большие механические деформации или высокая локальность при микро позиционировании зонда [15–17]. Для этих целей нужны пьезоэлектрические материалы с большими значениями пьезоэлектрических коэффициентов, но для большинства материалов при низких температурах они сильно уменьшаются. Кроме того, на точность и величину деформации также влияет подаваемое на пьезоматериал напряжение [18, 19].

Потребность современной микроэлектроники в разработке изделий с проектными нормами 16–14 нм и меньше [20] столкнулась с необходимостью в новых материалах и методах контроля свойств. Переход в нанометровый диапазон осложнён не только технологией изготовления подобных устройств, но и с размерной зависимостью свойств материалов в данном диапазоне. В последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к пьезоэлектрическим наноматериалам [21]. К настоящему времени созданы пьезоэлектрические наноматериалы различных конфигураций и размеров, например: одномерные пьезоэлектрические нанопроволоки, наноленты и нанотрубки и двумерные пьезоэлектрические нанопленки. Создание пьезоэлектрических наноматериалов откроет возможности их применения в качестве структурных и функциональных элементов в ряде устройств [22–25], например, пьезоэлектрических нанорезонаторов, наносенсоров, наноактуаторов и наногенераторов. Также большие надежды возлагаются на монокристаллические функциональные материалы. Важную роль в изменении свойств новых монокристаллических материалов играет поверхностная энергия кристалла. Переход к наноразмерным функциональным элементам требует разработки новых технологий их получения и исследований анизотропии их поверхностных свойств, которая зависит от симметрии кристалла и величины удельной поверхностной энергии. Кроме того, на пьезоэлектрические свойства материала при переходе на нано масштабный уровень может влиять температура и ориентация кристалла. Однако учет анизотропии поверхностных свойств при разработке устройств не проводится ввиду отсутствия полного понимания роли поверхностной энергии и сложности ее измерения. Поверхностные свойства монокристаллических материалов имеют определяющее значение в технологии микроэлектроники и наноматериалов. До настоящего времени не установлено однозначной взаимосвязи кристаллической структуры и анизотропии физико-химических свойств их поверхности. В этой связи изучение и определение взаимосвязи поверхностных свойств монокристаллов с их структурой является важной задачей.

Отдельный тренд в последнее время наблюдается в создании и изучении интеллектуальных пьезоэлектрических материалов. В последние годы отмечается прогресс в применении пьезоэлектрических материалов в биомедицинских устройствах благодаря их биосовместимости и биоразлагаемости. Постоянно исследуются такие медицинские устройства, как актюаторы и сенсоры, устройства сбора энергии и активные каркасы для инжиниринга нервной ткани. Датчики и актюаторы из пьезоэлектрических материалов могут преобразовывать скорость потока, давление и т.д. для получения или потребления энергии. В данных работах [26, 27] речь идет об использовании интеллектуальных материалов для проектирования медицинских устройств и о более глубоком понимании пьезоэлектрического эффекта в медицинской сфере.

1.2 Современные монокристаллические пьезоэлектрические материалы

В современной микроэлектронике одним из основных функциональных материалов с пьезоэффектом помимо пьезокерамики являются монокристаллы кварца, ниобата и танталата лития, также за последние 40 лет был синтезирован большой класс кристаллов семейства лангасита, модификация и изучение которых происходит по сей день. Ввиду миниатюризации современных устройств и дальнейший переход в наномасштаб возникает потребность в синтезе новых материалов, а также изучении локальных вариаций функциональных параметров.

Монокристаллы природного и синтетического **кварца (SiO_2)** относятся к числу наиболее твердых минералов (твердость по шкале Мооса – 7). Плотность составляет 2.6–2.65 г/см³, температура плавления – 1750°C, обладает высокой химической стойкостью. В зависимости от среза скорость ПАВ может достигать 3000 м/с при КЭМС равным 0.1–0.2% [28] и 7 % для ОАВ. Кварц, имеет высокостабильные температурно-частотные характеристики, высокую добротность 2.5×10^6 , что позволяет создавать резонаторы с большим диапазоном частот (от сотен герц до МГц). Подложки из кварца используются в высокостабильных и прецизионных генераторах, СВЧ и перестраиваемых генераторах, широкополосных и высокочастотных фильтрах.

К недостаткам кварца относится фазовый переход при температуре 573°C , при котором низкотемпературный α -кварц (тригональная сингония, класс симметрии 32) превращается в высокотемпературную β -модификацию (гексагональная сингония, класс симметрии 622) с потерей пьезоэлектрических свойств. [4, 28, 29]. Кроме того, наличие примесей, в особенности Al, в активной области снижает и искажает частотные характеристики резонаторов, особенно при воздействии облучения, а также приводит к ускоренному старению.

Монокристаллы **ниобата лития (LiNbO_3)** принадлежат тригональной сингонии с ромбоэдрической или гексагональной элементарной ячейкой [30]. Монокристаллы обладают твердостью по шкале Мооса – 5–5.5 [31], плотность составляет 4.7 г/см^3 . Они широко применяются в различных устройствах благодаря пьезоэлектрическим, пироэлектрическим, электрооптическим, фотоупругим и диэлектрическим свойствам [30, 32–34]. Применение в качестве подложек монокристаллов **ниобата лития** позволяет реализовывать широкополосные фильтры (КЭМС для ПАВ (4–5 %), скорость ПАВ 3500–4000 м/с в зависимости от среза) [35, 36] и обеспечивает большой диапазон перестройки частот. Температура Кюри составляет 1260°C . Отличающийся от нуля ТКЧ делает невозможным его применение для устройств с повышенными требованиями к температурной стабильности.

Монокристаллы **танталата лития (LiTaO_3)** занимают промежуточное положение между ниобатом лития и кварцем. Обладают высокой пьезоэлектрической активностью. Механически прочный монокристалл (твердость по шкале Мооса – 6.7) [31], плотность составляет 7.3 г/см^3 , температура плавления – 1560°C . Скорости ПАВ составляют 3200–3300 м/с в зависимости от выбранного среза и направления распространения, КЭМС для ПАВ – 0.72%. Несмотря на высокие температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$ для LiNbO_3 и $\sim 650^{\circ}\text{C}$ для LiTaO_3), у танталата лития наблюдается еще и пироэлектрический эффект. Наряду с низкими значениями добротности и неудовлетворительными значениями температурной стабильности применение монокристаллов ниобата и танталата лития в качестве монокристаллов

фильтров с высокими требованиями к частотным характеристикам затухания является невозможным.

В последнее время повышенное внимание уделяется выращиванию и исследованию сегнетоэлектрических кристаллов сложных растворов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ [37–39]. Данный факт обусловлен с одной стороны большим спектром применения кристаллов краевых 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 .

Уникальные свойства пьезоэлектрических монокристаллов **лантангаллиевого силиката (лангасит, ЛГС, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)**, впервые синтезированного в России в начале 1980 г. [40, 41], позволяют создавать новые типы пьезоэлектронных устройств и расширить области их использования в радиоэлектронной технике [42]. Химически стойкие монокристаллы по твердости близки к кварцу (твердость по шкале Мооса – 6.5), плотность 5.75 г/см^3 . Отсутствие фазовых переходов до температуры плавления 1470°C [43], пироэлектрических и сегнетоэлектрических эффектов открывает возможности для высокотемпературных применений.

Кристаллы семейства лангасита относятся к тригональной сингонии к классу симметрии 32 (пространственная группа $P321$). Семейство лангасита содержит более 60 кристаллов, принадлежащих к тому же классу симметрии (классу 32), что и кварц, но в отличие от кварца, который формирует каркасную структуру (пространственная группа $P3_121$ или $P3_221$), все кристаллы семейства лангасита имеют слоистую структуру [40, 44].

В настоящее время продолжается изучение свойств уже известных кристаллов этого семейства и синтез новых кристаллов. Среди новых материалов лидируют, с точки зрения частоты применения, лангасит и два его изоморфа – лангатат (ЛГТ - $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$) [45–47], катангасит (КТГС - $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) [44].

Монокристаллы лангасита по величине пьезоэлектрических коэффициентов занимают промежуточное положение между кварцем и танталатом лития,

обладают высокой добротностью и превышают в три- в четыре раза превышают кварц по значениям КЭМС и ПАВ, что позволяет изготавливать стабильные широкополосные фильтры.

Кристаллы лангасита применяют для изготовления фильтров, используемых в мобильных системах связи, датчиков температуры, работающих на поверхностных акустических волнах. На основе кристаллов лангасита созданы датчики давления, вибрации, веса, работающие на прямом пьезоэффекте.

Одним из недостатков структуры кристаллов лангасита и лангасата является некоторая разупорядоченность, возникающая из-за того, что два из катионов в каждом составе (ЛГС, ЛГТ) могут занимать одно и то же положение в элементарных ячейках кристаллической структуры. В ЛГС это Ga^{3+} и Si^{4+} , в ЛГТ – Ga^{3+} и Ta^{5+} . Это является причиной беспорядочно распределенного искажения структуры, что приводит к изменению свойств [48–50].

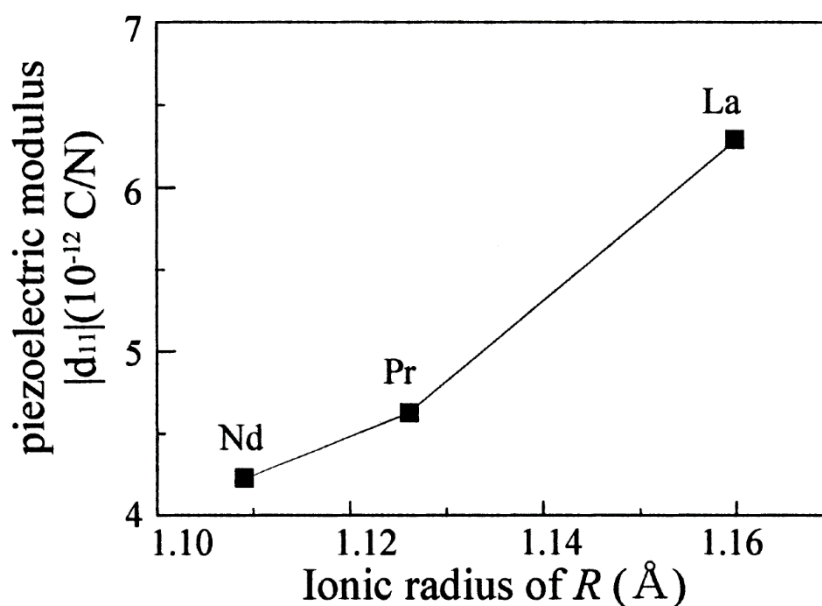


Рисунок 1. Отношение пьезоэлектрического модуля d_{11} и ионного радиуса редкоземельного иона (Ca, La, Pr, Nd) кристалла семейства лангасита ($\text{R}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) [49].

Анализ литературных данных показал, что пьезоэлектрическая активность многокомпонентных кристаллов зависит от их структуры. Структура определяется чистотой исходных компонентов, условиями выращивания и постростовой обработкой [51]. Анализ роли отдельных катионов в формировании

пьезоэлектрических свойств кристаллов семейства лангасита показал, что существует зависимость пьезоэлектрических коэффициентов от типа и положения катионов в додекаэдрической позиции и требует прецизионных измерений по исследованию влияния внешних воздействий на изменения структуры кристаллов [52–54].

1.3. Методы измерения пьезоэлектрических свойств и контроля структурных неоднородностей

В литературе теория диэлектриков основывается на представлении о том, что при приложении электрического поля индуцируется или изменяется макроскопическая поляризация. Проявлением поляризации является появление поверхностного заряда, который может быть измерен в виде протекающего тока, если кристалл поместить между электродами. Очень часто эта поляризация описывается с помощью представлений о "молекулярном" твердом теле, где каждая "молекула" обладает собственным дипольным моментом. В микроскопическом масштабе (мкм-нм) необходимо учитывать такие явления, как миграция примесей, доменная структура и динамика доменных стенок (особенно в сегнетоэлектрических кристаллах).

В последнее время в связи с развитием стрейнтроники большой интерес вызывают возможности создания локальных деформаций [55–57]. Это обстоятельство ставит задачи развития методов локальных измерений пьезоэлектрических модулей. При этом особую важность имеет точность их измерения, поскольку именно они в первую очередь характеризуют пьезоэлектрические свойства материалов. Ввиду наличия разупорядоченности структуры кристаллов семейства лангаситов и ниобата, танталата лития подобные исследования весьма актуальны.

1.3.1 Традиционные, нерентгеновские методы измерения пьезоэлектрических констант

Пьезомодуль является важным электрофизическим параметром пьезоматериала, с помощью которого описывается взаимосвязь между

напряженностью электрического поля E , поляризацией P и механическим напряжением σ . Пьезоконстанты являются анизотропными (тензорными) величинами [58]. Связь компонент тензора напряжений и поляризации для нецентросимметричных кристаллов имеет линейный характер:

$$P_i = d_{ijk} * \sigma_{jk} \quad (1)$$

где P_i ($i=1, 2, 3$) – компоненты вектора поляризации, d_{ijk} – пьезомодуль. Максимальное число компонент тензора пьезомодуля составляет 18 из которых 6 компонент механического напряжения и 3 компоненты электрического. Общий вид тензора пьезомодуля имеет вид:

$$d_{ijk} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Зачастую при изготовлении пьезоэлементов используют пьезомодули d_{31} и d_{33} . Коэффициент d_{31} отвечает за возникновение заряда при приложении механической нагрузки перпендикулярно оси поляризации, d_{33} при деформации вдоль полярной оси.

Наличие симметрии в кристаллах разных сингоний может существенно изменить вид тензора пьезомодуля, так как часть компонент тензора обнуляются.

Для кристаллов пространственной группы симметрии R_{321} , тригональной сингонии матрица пьезомодулей выглядит следующим образом:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

В кристаллах семейства лангасита пьезоэффект наблюдается в X-срезе в направлении оси X, для Z-среза пьезоэффект отсутствует. Данный тензор имеет две независимые компоненты d_{11} и d_{14} .

Обратный пьезоэффект, вызываемый прикладываемым на кристалл внешним электрическим полем, связывает компоненты тензора через следующее уравнение:

$$r_{jk} = d_{ijk} \times E_i \quad (4)$$

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

Таким образом в определенных кристаллографических направлениях под воздействием электрического поля будет происходить деформация сжатия или растяжения. Эти деформации будут приводить к изменению межплоскостных расстояний в кристалле, которые могут быть измерены с использованием различных методов.

На данный момент разработан ряд методик по определению пьезоэлектрических констант, основанных на изучении прямого или обратного пьезоэффекта. Эти методы разделяют на статические, динамические и квазистатические [59]. К статическим относятся методы емкостного измерения обратного пьезоэффекта, интерферометр Майкельсона, квазистатический метод (прямой пьезоэффект). Статические и квазистатические методы обычно позволяют определять только пьезомодули d_{31} и d_{33} . Отличие перечисленных методов от динамических заключается в ограничении по частоте нагружения на исследуемые образцы до единиц герц. Динамические методы позволяют определять ряд пьезоэлектрических констант с достаточно высокой точностью и более высоких значениях частот нагружения (от десятков герц до мегагерц). Наибольшее распространение среди динамических методов получил метод резонанса и антирезонанса.

Емкостной метод измерения обратного пьезоэффекта

В данном методе исследуемый кристалл помещается между обкладок конденсатора, одна из которых закреплена жестко, а другая подвижна. При подаче внешнего электрического поля на кристалл, в результате обратного пьезоэлектрического эффекта, кристалл деформируется, в результате чего подвижная обкладка конденсатора перемещается. Вызванное перемещение приводит к изменению емкости конденсатора. Данный метод позволяет измерять как продольные, так и поперечные пьезоэлектрические константы.

Однако, поскольку, возникающие в кристалле деформации, при подаче внешнего электрического поля малы, для кварцевой пластины толщиной 1 мм составляет порядка 10^{-7} мм, данный метод имеет невысокую точность. Столь малые деформации связаны с высокой жесткостью кристаллов. Кроме того, налагаются ограничения на толщину исследуемых кристаллов и подаваемых величин напряжения. К недостаткам метода также относится нелинейная зависимость емкости конденсатора от приложенного давления [59].

Измерение обратного пьезоэффекта с использованием интерферометра Майкельсона

Интерферометрия — это область исследований, изучающая свойства интерферирующего света. Согласно закону суперпозиции, при интерференции двух лучей света амплитуда результирующего луча равна сумме амплитуд двух первоначальных лучей. Когда два луча интерферируют, разность фаз – вариация результирующих амплитуд, рассчитанная суперпозицией, приводит к чередованию областей конструктивной и деструктивной интерференции и называется интерференционными полосами.

В конце 80-х А. А. Майкельсон сконструировал установку, позволяющую измерять длину волны света. В его устройстве использовались два зеркала и полупрозрачное зеркало (лучевой делитель), которое разделяет свет на два луча, создавая интерференционные полосы. Поскольку источник света когерентный, фазовый сдвиг изменяется за счет изменения расстояний, которое проходит луч света. Изменяя расстояние одного луча, перемещая одно из зеркал вперед-назад, изменяется и фазовый сдвиг, в результате меняется место конструктивной и деструктивной интерференции. Каждому минимуму и максимуму соответствует изменение длины пути на половину длины волны. Точное расстояние, на которое смещаются полосы напрямую связано с изменением длины пути света. Достижимое при этом разрешение составляет половину длины волны используемого света, для лазера составляет порядка сотен нанометров. Однако интерферометр не позволяет измерять абсолютные длины пройденного светом пути, их разницу и направление движения.

Определение пьезоэлектрических констант оптическими методами обладает рядом преимуществ, во-первых, бесконтактный характер измерения, во-вторых, высокая чувствительность при смещении исследуемого кристалла, в-третьих, широкий диапазон частот вибраций и в-четвертых, определение абсолютных значений смещений исследуемого кристалла.

Определение пьезоэлектрического модуля с помощью интерферометра Майкельсона [60] осуществляется путем регистрации интерференционных картин при подаче к исследуемому кристаллу внешнего электрического поля, вызывающего механические напряжения. По изменению интенсивности и фазы световой волны интерференционных картин определяются значения пьезоэлектрических коэффициентов. Высокая чувствительность метода обуславливает повышенные требования к поверхности кристалла, вибрациям и шумам все это влияет на точность получаемых значений [61].

Квазистатический метод (метод Берлинкорта)

Суть метода лежит в воздействии на образец низкочастотной силы. Прикладываемая сила на обкладки электродов, между которых лежит исследуемый кристалл, способствует генерации заряда на его поверхности. Получение постоянной пьезоэлектрического заряда осуществляется путем сравнения с эталонным образцом с известным пьезоэлектрическим коэффициентом. Данный метод ограничен по частотному диапазону прикладываемой силы (от 10 Гц до 1 кГц), который обусловлен стабильностью заряда в течение измерения и отсутствием резонансного пика, наущающего диапазон измерений. К достоинствам метода относятся простота и прямота измерений пьезоэлектрического модуля, а недостаткам относятся неоднородность напряжения в образце и вклад поперечных деформаций [62].

Резонансно-антирезонансный метод

Данный метод позволяет получать полный набор пьезоэлектрических констант, в том числе упругие резонансы в сегнетофазе или парафазе в температурном диапазоне, вплоть до температуры фазового перехода. Для

измерения полного набора констант из образца изготавливаются три геометрических формы: круглая пластинка, короткий призматический брусок и длинный призматический брусок. В образце возбуждают различные моды колебаний и измеряют характерные частоты (резонанса и антирезонанса). По измеренным значениям частот, а также емкости образцов, вычисляют величины всех упругих пьезоэлектрических и диэлектрических констант. При этом в зависимости от формы образца возникают флуктуации свойств, связанные с разным уровнем поляризации и разбросом степени их структурной неоднородности. Таким образом рассчитанные константы индивидуальны для исследуемых пьезоэлементов. Точность определяемых констант составляет порядка единиц процента [63].

Метод резонанса-антирезонанса имеет ряд ограничений, в частности, нельзя измерять константы неполяризованных материалов, а также сегнетоэлектриков в параэлектрической фазе, ввиду невозможности возбуждения пьезоэлектрической моды колебаний. При высоких температурах резко увеличиваются погрешности измеряемых величин.

Перечисленные традиционные методы дают интегральные значения пьезоэлектрических констант, то есть рассматривается макроскопическая деформация исследуемых кристаллов и зачастую несет разрушающий характер воздействия. Также такие методы характеризуются высокой погрешностью (10–20%) измерений. Для исследования локальных изменений структуры кристаллов и их пьезоэлектрических свойств с высокой точностью применяют методы атомно-силовой микроскопии.

Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) в настоящее время является широко используемым методом в исследованиях поверхности твердого тела. Данный метод позволяет локально изучать различные физические свойства поверхностей, а также имеет возможность их модификации [64, 65]. В отличие от своего предшественника, сканирующего туннельного микроскопа, АСМ позволяет изучать топографию поверхности не только проводящих, но и диэлектрических

материалов. Кроме того, АСМ позволяет оценивать кристаллическое качество слоев по количеству углублений на их поверхности, так как их образование связано с выходом сквозных дислокаций. Также этот метод широко используется при визуализации ферроэлектрических доменов [66, 68]. Так в работе [68] были исследованы GaN пленки, выращенные на сапфире. С помощью АСМ на поверхности пленок GaN были обнаружены углубления, плотность которых была посчитана и соответствовала плотностям дислокаций, измеренным с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Таким образом, с помощью АСМ можно не только определять качество поверхности пленочных покрытий, но и оценивать кристаллическое совершенство. И при этом в отличие от ПЭМ, атомно-силовая микроскопия является неразрушающим методом контроля качества тонкопленочных покрытий.

Зонд (кантилевер) атомно-силового микроскопа представляет собой плоскую пружину длиной от 100 до 400 мкм, один конец которой жестко закреплен на основании-чипе, а на другом, свободном, конце находится сам зонд в виде острой иглы, длина которой составляет несколько микрометров, а радиус закругления не более 10 нм. Однако в настоящее время имеют промышленный выпуск зонды, радиус закругления которых составляет порядка 1 нм. Такие иглы представляют собой нанообъекты небольшой высоты (~20 нм), выращенные на острие классического зонда, и поэтому пригодны для работы только с объектами, которые имеют малоразвитый рельеф поверхности. Зонд АСМ, а именно радиус закругления острия, определяет и ограничивает латеральное (в плоскости XY) разрешение микроскопа. Кроме того, имеются ограничения по размерам исследуемых образцов, как правило составляет $10 \times 10 \text{ мм}^2$.

Большинство измерений пьезоэлектрических характеристик образцов основывалось на измерении фазы пьезоэлектрического отклика от поверхности под зондом, а не самой величины пьезомодуля. В работе [67] проводились измерения тонких пленок цирконата-титаната свинца (PZT), напряжение подавалось на проводящий зонд и слой электрода. В такой конфигурации сложно

точно измерить электрическое поле, однако измерения можно легко проводить непосредственно на пьезоэлектрическом материале. Кроме того, область пьезоэлектрического возбуждения ограничена диаметром зонда и окружающим материалом. Для измерения пьезоэлектрических констант [69] был усовершенствован метод измерения путем нанесения электрода на поверхность образца и изменении конфигурации зонда. Такая конфигурация позволила увеличить область подаваемого напряжения и уменьшить разрушение зонда, что приводит к ухудшению точности измерений. Однако при контактном измерении пьезоэлектрических констант на величину поля влияют эффекты электрострикции и электростатического взаимодействия зонда с возникающим электрическим полем на электроде. Разброс измеренных пьезоконстант составил порядка 5% в одной точке образца, что связано с макроскопической вариацией качества образца и нанесенного на него электрода.

Также к недостатку атомно-силовой микроскопии относится малая глубина сбора измеряемых констант, которая составляет десятки нанометров и как правило применяется для исследования тонких слоев, нежели объемных материалов. С развитием источников рентгеновского излучения получили большое развитие рентгеновские методы.

1.3.2. Рентгенодифракционные методы исследования структурных неоднородностей и пьезоэлектрических свойств кристаллов

Для наблюдения подобных изменений структуры на помощь приходят методы рентгеновской дифрактометрии. Они позволяют нивелировать недостатки не дифракционных методик. Имея неразрушающий и бесконтактный характер взаимодействия с образцом, рентгеновское излучение обладает высокой проникающей способностью. Реализация методов на современных лабораторных и синхротронных источниках (СИ) позволяет проводить *in situ* исследования с высокой пространственным разрешением, определяемым размерами сечения рентгеновского пучка, а также высокой чувствительностью к деформациям кристаллической решетки.

Кристаллическая решетка, будучи естественной дифракционной решеткой для электромагнитного излучения рентгеновского диапазона (вследствие соразмерности длины рентгеновской волны и межатомного расстояния в кристалле), при воздействии на нее рентгеновского излучения формирует контрастную дифракционную картину. Даже небольшие (доли процентов) изменения пространственной конфигурации атомов в кристалле приводят к существенному изменению этой дифракционной картины, что позволяет наблюдать малейшие деформации исследуемого образца.

Обратный пьезоэлектрический эффект приводит к изменению положений брэгговских углов дифракционных кривых, из которых можно определить пьезоэлектрический тензор. Кроме того, поляризуемость диэлектрика в основном приводит к изменению интенсивности кривых за счет относительных смещений атомов в элементарной ячейке и поляризации валентно-электронной плотности. Эти два эффекта иногда называют внешней и внутренней деформацией, соответственно и в простом приближении не имеет прямой корреляции [70]. Это означало бы, что электрическое поле вызывает внутреннюю деформацию только в пьезоэлектрических кристаллах, при этом полностью игнорировалось бы прямое влияние электрического поля на межатомные расстояния за счет прямой поляризации структуры, состоящей из заряженных атомов или молекул.

Для полярной связи дипольный момент зависит от ее длины. Поэтому в кристалле, находящемся под напряжением, дипольные моменты всех связей будут изменяться. Поляризация, вызванная напряжением, будет равна сумме моментов всех связей. Для centrosymmetric кристалла их сумма компенсируется. Для неcentrosymmetric кристалла это может быть не так, и сила суммарного индуцированного момента будет зависеть не только от поляризуемости отдельных связей, но и от их взаимной ориентации в кристалле. Для обратного пьезоэлектрического эффекта электрическое поле будет изменять расстояния между полярными связями. Однако в линейном приближении суммарный эффект для связей, связанных центром симметрии, будет компенсироваться

противоположными вкладами и, следовательно, в первом приближении не окажет влияния на макроскопическую (внешнюю) деформацию.

Измерению пьезоэлектрических констант на лабораторных рентгеновских источниках посвящено множество работ. Стремление к повышению точности измеряемых величин привело к разработке различных конфигураций рентгенооптических схем. Метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии при исследовании кристаллического совершенства материалов основывается на анализе кривых качания. Метод является интегральным и дает информацию о структурном совершенстве в целом. Многокомпонентные пьезоэлектрические кристаллы, например кристаллы ЛГС и ЛГТ, являются сложными объектами для рентгеновских исследований ввиду высокого линейного коэффициента поглощения, что приводит к малой глубине экстинкции рентгеновского излучения в кристалл [71]. Кроме того, сильное ослабление рентгеновского излучения требует большого времени для накопления интенсивности дифрагированного излучения. В описанной Овчаренко Т.Н. двухкристальной (Si (111)) рентгеновской схеме, реализованной на коммерческом рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotoflex RU-200 с медным вращающимся анодом была проведена оценка совершенства кристаллов ЛГТ, выращенных при различных условиях, с высоким удельным сопротивлением кристаллов.

В одной из пионерских работ по прямому измерению пьезоэлектрического коэффициента кристалла ниобата лития на лабораторном рентгеновском дифрактометре с серебряным аноде были измерены интегральные значения пьезомодулей d_{33} и d_{31} [72]. В работе было показано, что при воздействии внешнего электрического поля происходит перераспределение валентных электронов, которое значительно влияет на смещения рефлексов с меньшим индексом, поскольку они более чувствительны к их распределению и препятствует смещению ионов. Задача в изучении изменений структуры на микро и нано масштабном уровне остается открытой.

Некоторые группы использовали метод многоволновой и квазимноговолновой рентгеновской дифракции, который по своей природе очень

чувствителен к тонким изменениям геометрии решетки монокристаллов при внешних возмущениях. В работе [73] квазимноговолновая дифракция была реализована с использованием лабораторного источника SmartLab Rigaku с вращающимся молибденовым анодом. Также в работе методом высокоразрешающей дифрактометрии были измерены значения пьезомодуля d_{11} рефлекса 770 кристалла лангатата. Преимуществом применения квазимноговолновой дифракции можно отнести возможность измерять одновременно несколько пьезоэлектрических модулей от одного образца. Полученные точности составили 14.6% и 4.6% соответственно. Метод многоволновой дифракции был реализован на источнике синхротронного излучения [74]. Многоволновая дифракция возникает, когда падающий пучок одновременно удовлетворяет закону Брэгга для более чем одного набора плоскостей решетки в кристалле [75]. Этот универсальный метод был успешно использован для получения пьезоэлектрических тензоров [74–78].

Группой Благов А.Е., Марченков Н.В., Куликов А.Г. на лабораторном рентгеновском дифрактометре SmartLab Rigaku были также реализованы высокоразрешающая двухкристальная схема дифракции с использованием рентгеновской трубки с вращающимся молибденовым анодом и двухкристальным монохроматором Ge (220) [73] и метод время-разрешающего рентгендифракционного картирования [79, 80]. В работе [81] были проведены исследования изменения дефектной структуры кристаллов во внешнем электрическом поле. На кристалле тетрабората лития показана эволюция КДО в зависимости от величины электрического поля с необратимым искажением структуры, что объясняется авторами влиянием ионной проводимости за счет движения ионов лития при малых величинах полей и движением кислородных вакансий при больших полях с увеличением количества дефектов и деформации в приповерхностной зоне кристалла. Аналогичные исследования были проведены на кристалле парателлурита (α -TeO₂) [82]. Было обнаружено формирование экранирующего слоя вблизи поверхности кристалла при подаче внешнего электрического поля ионами кислорода и вакансиями. При высоких

электрических полях наблюдалось уширение и расщепление КДО, связанное возникновением механических напряжений в связи с пьезоэлектрическим эффектом и ответственными за ферроэлектрический α - β фазовый переход.

Методом времяразрешающей дифрактометрии рассматривалась динамика КДО кристалла лангасита во внешнем электрическом поле вблизи пробоя [79]. Было показано отсутствие эффекта уширения дифракционной кривой, а также отсутствие других значительных релаксационно-подобных изменений параметров КДО, присущих миграции носителей заряда (ионов или вакансий) под действием внешнего электрического поля. Также в работе был измерен пьезоэлектрический модуль d_{11} рефлекса 220. Точность измерения пьезомодуля составила 8.9%.

Группой Рощупкина Д.В. и Иржака Д.В. было проведено много работ на лабораторном рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex RU200 с использованием рентгеновской трубки с вращающимся медным анодом и однокристалльным монохроматором Si (111). В работах [83, 84] проводилось измерение вариации пьезоэлектрического модуля d_{333} кристалла танталата лития для рефлексов (006) и (0012) и ниобата лития (030). Было продемонстрировано, что на доменных границах происходило максимальное смещение КДО и связано с появлением рельефа на поверхности кристалла, обусловленного разным знаком пьезоэлектрического эффекта в доменах с противоположными направлениями векторов спонтанной поляризации. При этом высота рельефа зависела от величины прикладываемого напряжения. Для кристалла ниобата лития было обнаружено несимметричное искажение решетки при воздействии поля с отрицательным знаком. С использованием рентгеновской трубки с вращающимся серебряным анодом были измерены пьезомодули кристалла канигасита d_{11} и d_{14} рефлексов (110) и (110) погрешность измеренных величин составила 3% [85]. С целью повышения точности измерений ими были проведены измерения пьезоэлектрических констант d_{11} и d_{14} кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_{5.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$ (LGTA) и $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS) на трех-осевом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 DISCOVER с рентгеновской трубкой с вращающимся медным анодом. В качестве монохроматора и кристалла анализатора использовался двухкристалльный Ge (220)

[85]. Авторами сообщается о рекордной точности 0.0001% для кристалла LGTA, что вызывает сомнения. Позднее в работе [86] были измерены пьезоэлектрические константы d_{11} и d_{14} кристаллов $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ на том же дифрактометре и сообщалось уже о погрешностях от 0.87% до 1.53%. Также в данной работе была показана линейная зависимость относительного изменения межплоскостного расстояния от прикладываемого напряжения.

Одной из проблем при исследовании микроскопических структурных изменений, вызванных внешним электрическим полем, с помощью рентгеновской дифракции заключается в дороговизне и трудоемкости измерений. Поскольку внешнее электрическое поле значительно меньше внутреннего поля кристалла, то и изменения структурных факторов также малы. Поэтому для уменьшения статистической погрешности $\sigma = 2/\sqrt{N}$ интенсивности отражения (N - общее число фотонов, зарегистрированных детектором) и накопления количества фотонов, достаточного для обнаружения эффекта, требуется синхротронное излучение. Очевидно, что число отражений, которое можно измерить за приемлемое время работы синхротронного пучка, ограничено. Поэтому необходима оптимальная стратегия сбора данных, основанная на правильном выборе наиболее чувствительных к полю структурных факторов. Кроме того, использование синхротронного излучения за счет более высокой по сравнению с рентгеновскими трубками яркости позволяет существенно улучшить пространственное разрешение измерений. В работе [87] дифракция синхротронного излучения (HASYLAB/DESY, Германия) использовалась для изучения пьезоэлектрических свойств монокристалла трибората висмута BiB_3O_6 . Методы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и топографии (BESSY, Германия) были применены в исследованиях акустических [88] и пьезоэлектрических свойств кристаллов лангатата. Внутренние деформации в пьезоэлектрических кристаллах BiB_3O_6 , вызванные внешним электрическим полем в результате обратного пьезоэффекта, были изучены в работе [89] (HASYLAB/DESY, Германия). Метод времяразрешающей дифрактометрии был

реализован на станции (BM1A) синхротронного источника ESRF [90]. Реализация метода на источнике СИ позволила достичь временного разрешения в 100 нс. Была продемонстрирована динамика постоянной решетки и положения атомов в пьезоэлектрических кристаллах BiB_3O_6 и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, которая выражалась в отсутствии изменения интенсивности КДО, но происходило его смещение. Авторы выделяют две стадии влияния внешнего электрического поля на структуру кристаллов, первая отвечает за внутренние деформации, связанные с увлечением длин связей дипольного момента, а вторая отвечает за внешние деформации, изменяющие размер кристалла. При этом отсутствует влияние пьезоупругой деформации на положение атомов в элементарной ячейке. Таким образом, физической причиной макроскопической деформации является исключительно внутреннее механическое напряжение, возникающее при смещении атомов из своих регулярных позиций.

1.4. Методика дифракции на углы, близкие к обратным

Величина пьезоэлектрического модуля напрямую определяется в рентгенодифракционных экспериментах путем измерения углового сдвига кривой дифракционного отражения (КДО), следовательно, дальнейшее развитие данного направления связано с повышением углового разрешения и чувствительности дифракционной картины к изменению межплоскостного расстояния исследуемого кристалла. Также по КДО можно судит о совершенстве кристаллической структуры материалов. Если деформация однородна по всему образцу, то она будет проявляться в изменении параметров кристаллической решетки, поэтому будут наблюдаться небольшие изменения брэгговского угла. В случае неоднородной деформации собственные ширины дифракционных профилей будут увеличиваться.

Преимуществом использования дифракции на углы, близкие к обратным, по сравнению с вышперечисленными методами, является сверхвысокая чувствительность дифракционной картины к малейшим искажениям кристаллической структуры.

В одной из первых работ по реализации метода был описан [91] двухкристальный дифрактометр с рентгеновской трубкой с Cr анодом (рисунок 2). В работе исследовалось совершенство кремниевых монокристаллов от рефлекса 333, авторами была достигнута точность угловых положений КДО порядка 5% при углах Брэгга 85.8° и 89.5° при величине изменения относительного межплоскостного расстояния $\Delta d/d = 10^{-5}$. Авторами отмечаются основные ограничения в достижении более высоких точностей при измерении деформаций решетки на уровне $\Delta d/d = 10^{-6} - 10^{-7}$ которые заключались в невозможности выбора длины волны соответствующей параметру решетки исследуемых кристаллов, а также невозможности перехода к более высоким порядкам, ввиду малой интенсивности источника.

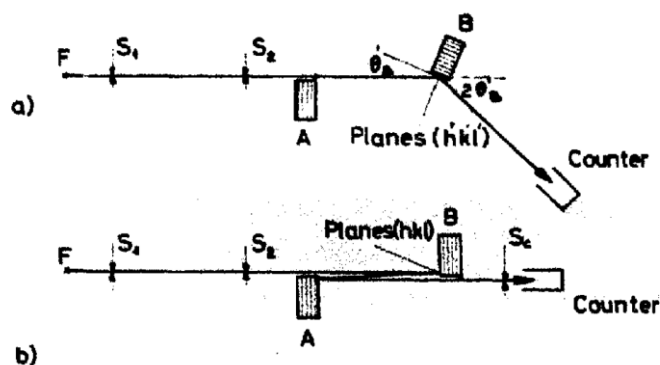


Рисунок 2. Схема установки обратного рассеяния (a) в положении настройки; (b) в положении измерения.

В работе [92] описывается высокоугловой двухкристальный рентгеновский дифрактометр с рентгеновской трубкой с вращающимся позолоченным анодом (рисунок 3). В работе исследовалось температурное влияние на кристаллическую решетку кристалла SrTiO_3 где была достигнута чувствительность к изменению кристаллической решетки вплоть до $\Delta d/d = 10^{-8}$ при угле Брэгга 89.5° .

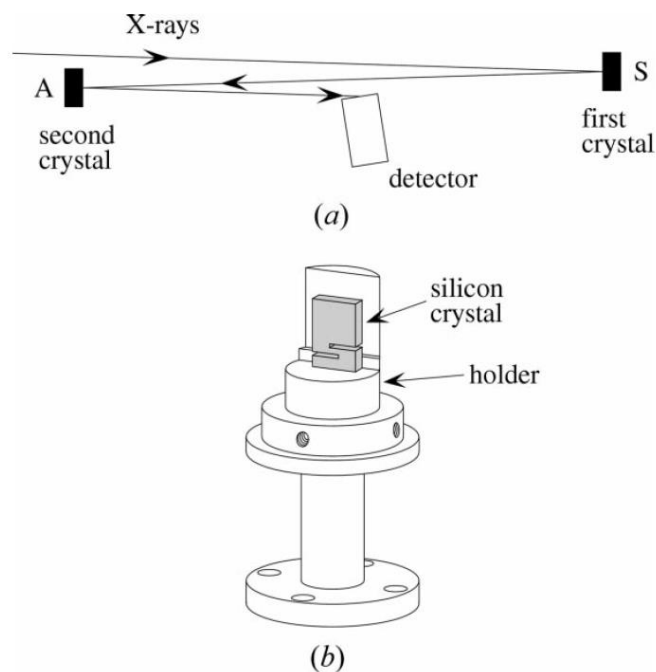


Рисунок 3. (а) Схема установки высокоугловой двухкристальной рентгеновской дифрактометрии при угле дифракции близкой к 90° ; (б) образцедержатель.

Решением ограничений высокоразрешающих измерений при углах дифракции, близких к обратным стали источники синхротронного излучения (СИ). Преимуществом СИ является широкий спектральный диапазон излучения от инфракрасной области до жесткой рентгеновской, высокая яркость и мощность источника, малое поперечное сечение и угловая расходимость пучка фотонов, поляризация. Реализация дифракционных методов на источнике СИ позволяет сократить время набора данных и дало возможность исследовать тонкие эффекты в изменении структуры. Высокий поток фотонов, высокая параллельность рентгеновского пучка и возможность выбора энергий также дают возможность разносить кристалл монохроматор и исследуемый кристалл на расстояния 10 метров и более, что позволяет приблизиться к углам дифракции $\sim 90^\circ$. Кроме того, данная геометрия позволяет регистрировать одновременно как прямой, так и дифрагированный пучок, что повышает точность в определении углового положения кристалла.

На экспериментальной станции высокоразрешающей дифракции (XRD2) бразильской лаборатории синхротронного излучения (LNLS) была реализована схема дифракции обратного рассеяния для изучения линейного теплового

расширения синтетических алмазов [93]. Схема спектрометра представлена на (рис 3), угол дифракции составил 89.5° для рефлекса 440. Ввиду плохого кристаллического качества кристалла ($\Delta d/d = 3 \times 10^{-3}$) достичь высоко разрешения не удалось. Стандартные рентгеновские методы измерения теплового расширения кристалла основаны на точном определении параметра решетки d при различных температурах. Разрешающая способность ограничена кристаллическим качеством образца, которое составляет порядка $10^{-7} - 10^{-8}$ для совершенных кристаллов, таких как Si и Ge. Доступные синтетические или природные монокристаллы алмаза не обладают такой степенью качества, и общее влияние дефектов приводит к уширению дифракционного профиля и ограничению разрешения при определении параметров решетки. Тем не менее, в условиях рентгеновской дифракции, близкой к обратному рассеянию, уширение кривой качания ввиду мозаичности значительно уменьшается вследствие уширения дифракционного профиля в данной геометрии. При этом дифракционные профили сохраняют высокую чувствительность к изменению параметра решетки с температурой даже в случае мозаичных кристаллов. Тем самым позволяя измерять линейный коэффициент теплового расширения с хорошим разрешением, даже в отсутствии точного измерения параметра решетки.

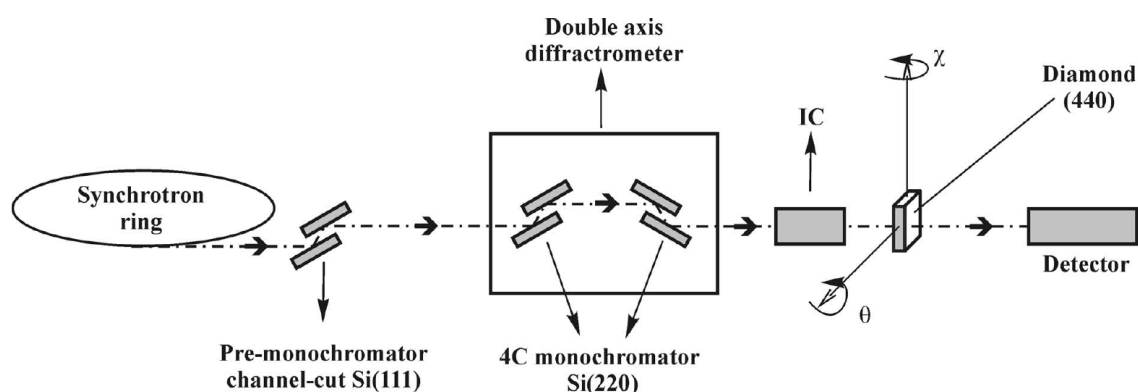


Рисунок 4. Схема установки для прецизионного измерения термического расширения с использованием рентгеновской обратной дифракции на пропускание на станции XRD2 на LNLС.

Не так давно на синхротронных источниках были разработаны спектрометры в геометрии Дебая-Шеррера при угле рассеяния (2θ), близком к

180° [94–96]. Как правило в такой геометрии эксперимент проводится на пропускание рентгеновского излучения и регистрации рассеяния в прямом направлении. В такой геометрии регистрируемые дифракционные кривые используются для определения фазового состава исследуемых объектов. В работе [94] использовался метод энергодисперсионной рентгеновской дифракции (EDXRD) для исследования горных пород, ископаемых и археологических объектов. Была продемонстрирована нечувствительность метода к морфологии и расстояния образец-детектор. Методика позволила проводить высококачественный рентгенодифракционный анализ без пробоподготовки, следовательно, является неразрушающей. Экспериментальная методика была реализована на станции B18 синхротронного источника Diamond Light Source в Оксфордшире (Великобритания). Представлены результаты, демонстрирующие идентификацию фаз, параметров элементарной ячейки и микроструктурной информации на образцах горных пород и других объектов.

В работах [95-96] были рассмотрены возможности применения дифракции Дебая-Шеррера на углы рассеяния, близкие к 180° для исследования влияния напряжений на кристаллическую структуру материалов. Поскольку подобные изменения малы (изменение температуры образца на 1% приводит к изменению $\Delta d/d = 10^{-5}$) необходимо существенно повысить чувствительность традиционного метода (рисунок 5).

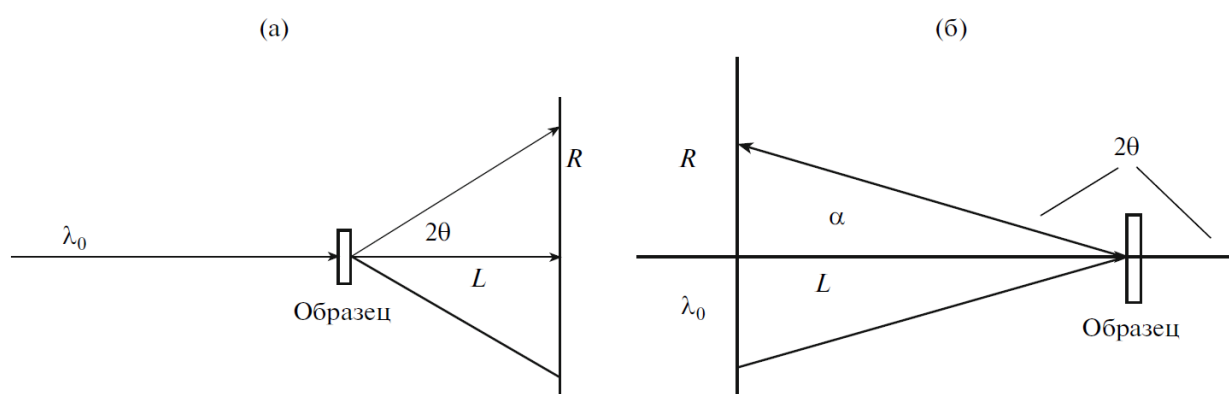


Рисунок 5. Схема дифракционного эксперимента Дебая-Шеррера: а – прямое рассеяние (вперед); б – обратное рассеяние (назад).

В работах были приведены расчеты для обеих геометрий дифракции, реализация метода на Курчатовском источнике синхротронного излучения и показано преимущество перехода к обратным углам рассеяния.

Реализация схемы обратной дифракции на синхротронном источнике и лазере на свободных электронах позволила расширить возможности по изучению динамики плотности конденсированных сред за счет повышения энергетического разрешения в экспериментах по неупругому рентгеновскому рассеянию.

В работе [97] был реализован двухкристальный спектрометр в лаборатории EMBL накопительного кольца DORIS. Угол Брэгга составил 89.84° . Чувствительность к изменению относительно межплоскостного расстояния в описанной геометрии составила $\Delta d/d = 5 \times 10^{-8}$, а энергетическое разрешение составило $\Delta E/E = 2.59 \times 10^{-7}$ и ограничено собственным энергетическим разрешением монохроматора, пропорционально межплоскостному расстоянию и атомному фактору рассеяния выбранного рефлекса. Дальнейшее улучшение разрешения по энергии было ограничено также интенсивностью источника излучения. Как упоминалось ранее при переходе на высокие порядки отражения интенсивность отраженного излучения падает. Для сохранения энергетического разрешения без потери интенсивности необходимо, чтобы расходимость пучка фотонов была сравнима с собственным углом приема кристалла монохроматора. В динамической теории дифракции рентгеновского излучения эта угловая величина описывается шириной дарвиновского стола и имеет вид $\omega_D = (\Delta E/E)_h \times \tan \Theta_B$. Тем самым при приближении к углу Брэгга близкому к 90° отражений высокого порядка позволить достичь расходимости, создаваемой одуляторными источниками и минимизирует потери интенсивности излучения. Повысить энергетическое разрешение удалось в работе [98] ESRF (Гренобль). Реализация обратной дифракции на ондуляторном излучении позволила достичь разрешения $\Delta E/E = -\Delta d/d = 2 \times 10^{-8}$ и открывает возможности проведения экспериментов по спектроскопии неупругого рассеяния рентгеновского излучения при изучении

слабо упорядоченных структур и жидкостей, которая ранее была доступна только нейтронным методам [99]. В работе [100] рассмотрена возможность реализации метода обратной дифракции на лазере на свободных электронах, что на порядки увеличит энергетическое разрешение метода.

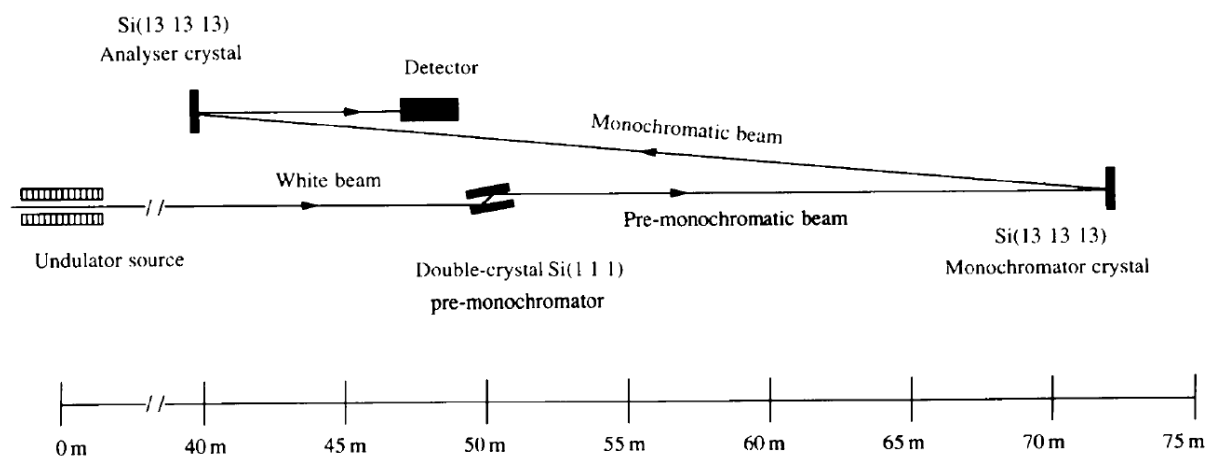


Рисунок 6. Схема экспериментальной установки. Вертикальные положения двухкристального монохроматора, монохроматора под углом дифракции $\Theta = 89.98^\circ$ и кристалла анализатора не соответствуют масштабной шкале вдоль траектории пучка.

На основе инструментов, описанных в работах [95-96] было предложено использование рентгеновской дифракции на углы Брэгга, близкие к 90° с целью достижения высокой чувствительности к изменению относительного межплоскостного расстояния при воздействии внешнего электрического поля на монокристаллы пьезоэлектриков, а также локального сканирования пьезоэлектрических свойств с высокой точностью.

Выводы к главе 1

Рост требований к условиям эксплуатации элементов современной микроэлектроники стимулирует синтез новых соединений. Кристаллические материалы сложных растворов характеризуются неоднородностью состава и структуры, которые негативно влияют на их эксплуатационные свойства. Переход к планарным структурам, а также миниатюризация элементов требует высокочувствительных и точных методов контроля структуры, состава и

электромеханических свойств для изучения их взаимосвязи с целью оптимизации процессов роста и постростовой обработки.

Среди большинства пьезоматериалов особый интерес вызывают кристаллы семейства лангасита и смешанного раствора ниобата и танталата лития. Для них характерна разупорядоченность структуры, что является причиной искажения структуры и приводит к изменению свойств. Ввиду перехода к планарным структурам изучение локальной вариации структуры и свойств таких кристаллов является важной задачей.

Одним из важных параметров элементов микроэлектроники является пьезоэффект. Традиционные, нерентгеновские методы контроля пьезоэлектрических свойств кристаллов не обеспечивают достаточной точности и дают интегральные значения пьезокоэффициентов. Высокую локальность обеспечивают методы атомно-силовой микроскопии, однако ввиду электрострикции и электростатического взаимодействия зонда с поверхностью исследуемых материалов, а также малой глубины сбора данных, погрешность измеряемых параметров велика. Поэтому широкое распространение получили методы рентгеновской диагностики.

Ввиду слабого влияния внешнего электрического поля на кристаллическую структур материалов, существующие рентгendifракционные методы, реализованные на лабораторных источниках, не обеспечивают достаточной чувствительности к изменению кристаллической решетки. Реализация рентгеновских методик на источниках синхротронного излучения позволяют реализовывать сложные рентгенооптические схемы, такие как дифракция на обратные углы. Главным преимуществом метода является высокая чувствительность к относительному изменению межплоскостного расстояния на уровне 10^{-8} . Однако несмотря на имеющиеся достоинства метода в литературе работ по исследованию вариации состава и пьезоэлектрических свойств кристаллов не было обнаружено.

Глава 2. РЕАЛИЗАЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ НА УГЛЫ РАССЕЯНИЯ, БЛИЗКИЕ К ОБРАТНЫМ

Современные пьезоэлектрические материалы сложных составов обладают неоднородностью состава, в частности монокристаллы ниобата, танталата лития и большинство кристаллов семейства лангасита. В рассмотренных литературных источниках наблюдается расхождение измеренных пьезоэлектрических констант, что в первую очередь связано с методами роста кристаллов. Если рассматривать данные типы кристаллов применительно к микро и наноэлектронике однородность функциональных свойств становится крайне важной, а зачастую пьезоэлектрические параметры кристаллов измеряют интегрально. Использование кристаллических материалов с переходными локальными свойствами требует тщательного и глубокого изучения зависимостей состава, структуры и функциональных свойств для оптимизации процессов роста и постобработки подобных кристаллических структур. В этой связи развитие и модернизация методов контроля локальных параметров кристаллов с высокой точностью играет определяющую роль и как было рассмотрено ранее использование рентгенодифракционных методов на источниках синхротронного излучения обеспечивает требуемые потребности. В работах [101, 102] были описаны теоретические расчеты в приложении прецизионного определения кристаллических констант и описаны инструментальные возможности метода дифракции на углы Брэгга, близкие к 90° .

Ранее [95] были проведены оценки чувствительности метода дифракции Дебая-Шеррера в геометрии «обратного» рассеяния на Курчатовском источнике СИ для поликристаллических образцов в применении к измерению межплоскостного расстояния под воздействием механических нагрузок. В настоящей работе была осуществлена доработка метода и оценен потенциал применения данной методики для изучения монокристаллических образцов под внешним электрическим полем.

Как правило, подача внешнего электрического поля на пьезоэлектрик приводит к изменению относительного межплоскостного расстояния на уровне

$\Delta d/d \sim 10^{-5}$. Задача при данном подходе заключается в том, чтобы по угловому смещению кривой дифракционного отражения в соответствии с законом Вульфа-Брэгга прецизионно определить изменение относительного межплоскостного расстояния. Такой подход позволяет осуществлять количественную и локальную диагностику функциональных свойств материала – определять пьезомодули кристалла, причем получать эту информацию прямым методом, основываясь на данных о деформации на уровне элементарной ячейки.

Ниже приведены оценки чувствительности данного метода применительно к определению пьезоэлектрических констант монокристалла лантан-галлиевого силиката (ЛГС-лангасит), также они справедливы для всех пьезоэлектриков во внешнем электрическом поле [103].

Если продифференцировать уравнение Вульфа-Брэгга при фиксированной длине волны λ , получится выражение, связывающее угловой сдвиг дифракционной кривой с изменением межплоскостного расстояния соответствующей системы атомных плоскостей:

$$\Delta\theta_s = -\frac{\Delta d}{d} \times \text{tg}(\theta_p), \quad (5)$$

где $\Delta\theta_p$ – угол Брэгга исследуемого кристалла, $\Delta\theta_s$ – угловое смещение кривой дифракционного отражения (КДО) при изменении постоянной решетки $\Delta d/d$. На рисунке 7 показаны зависимости углового смещения КДО от угла дифракции θ по мере приближения к геометрии обратного рассеяния при различных фиксированных значениях изменения относительного межплоскостного расстояния ($\Delta d/d$) кристаллической решетки.

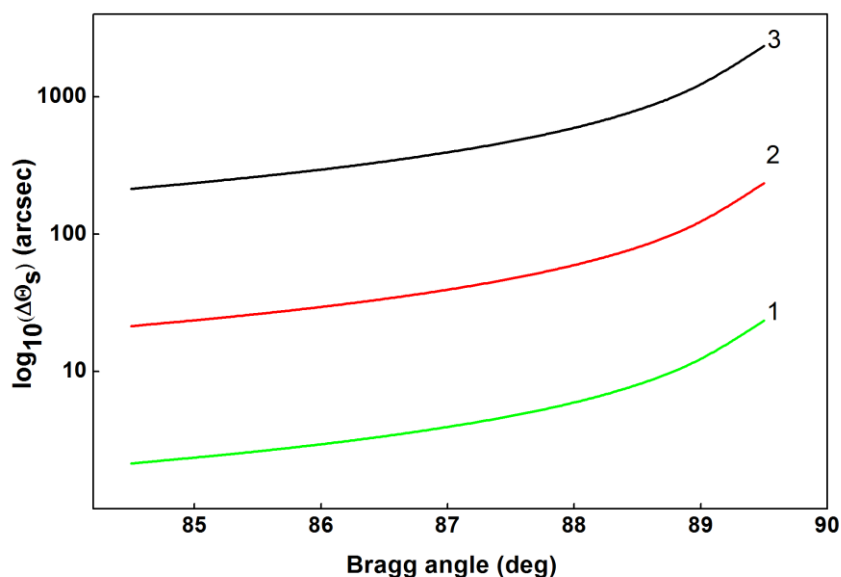


Рисунок 7. Смещение угла Брэгга монокристалла на больших углах дифракции Θ при изменении относительного межплоскостного расстояния – 1) $\Delta d/d = 10^{-6}$, 2) $\Delta d/d = 10^{-5}$, 3) $\Delta d/d = 10^{-4}$.

Важно учитывать, что при переходе в область углов дифракции, близких к обратным, при фиксированном отражении от монохроматора будет увеличиваться не только чувствительность углового положения дифракционной кривой к изменению межплоскостного расстояния, но и ширина кривой дифракционного отражения.

Для расчета уширения КДО исследуемого кристалла, обусловленного конечной степенью монохроматизации падающего на него пучка, необходимо в первую очередь определить параметры излучения, падающего на образец после монохроматора. Продифференцировав уравнение Вульфа-Брэгга для отражения от монохроматора при фиксированном межплоскостном расстоянии, и, разделив результат на исходное уравнение Вульфа-Брэгга, получаем соотношение между спектральной шириной монохроматизированного пучка $\Delta\lambda_m$ и угловой расходимостью пучка после отражения от монохроматора $\Delta\theta_m$, выражение (6):

$$\Delta\lambda_m = \lambda_m \times \Delta\theta_m \times \operatorname{ctg}\theta_m \quad (6)$$

где индекс m относится к монохроматору, $\Delta\lambda_m$ - спектральная ширина излучения после монохроматора, λ_m - длина волны, соответствующая центру спектральной линии излучения из монохроматора, $\Delta\theta_m$ - угловая расходимость

пучка, отраженного от монохроматора в плоскости дифракции, θ_m – угол Брэгга монохроматора. Например, для рентгенооптической схемы с использованием монохроматора Si (111) величина спектральной расходимости составляет $\Delta\lambda_m/\lambda_m \sim 10^{-4}$.

Если уравнение Вульфа-Брэгга для образца продифференцировать при $d=\text{const}$, где $\Delta\theta_w$ характеризует уширение кривой дифракционного отражения, получится выражение (7):

$$2d \times \cos\theta \times \Delta\theta_w = \Delta\lambda_m \quad (7)$$

Подставив в (7) выражение для $\Delta\lambda_m$ из (6), получим выражение:

$$2d \times \cos\theta \times \Delta\theta_w = \lambda_m \times \Delta\theta_m \times \text{ctg}\theta_m, \quad (8)$$

Расходимость пучка после монохроматора определялась по следующему уравнению:

$$\Delta\theta_m = (\text{sours}_v + \text{slit}_v)/L \quad (9)$$

где sours_v – вертикальный размер источника рентгеновского излучения, slit_v – вертикальный размер щелей и $L=22000$ мм – расстояние от источника до щелей. В схеме станции после рентгеновских щелей установлен монохроматор Si (111) с горизонтальной плоскостью дифракции белого пучка СИ. Тогда в нашем случае вертикальная расходимость при размере щелей 0.5 мм составляет 8.64×10^{-5} радиан, а при размере щели 0.25 мкм (минимальный размер после рентгеновских щелей) составляет 7.5×10^{-5} радиан.

Искомая полная ширина на полувысоте (FWHM – full width at half maximum) КДО образца определяется выражениями:

а) для перпендикулярных плоскостей дисперсии монохроматора (Si (111)) и образца:

$$\Delta\theta_w = \frac{\lambda_m \times \Delta\theta_m \times \text{ctg}\theta_m}{2d \times \cos\theta} \quad (10)$$

б) для параллельных плоскостей дисперсии монохроматора и образца определяется по уравнению:

$$w_e^2 = w_s^2 + w_m^2 + \left[\frac{\Delta\lambda}{\lambda_m} \times (\text{tg}(\theta_p) - \text{tg}(\theta_m)) \right]^2 \quad (11)$$

Здесь w_m , w_s – собственные полуширины кривых качания монохроматора и исследуемого образца, $\Delta\lambda_m$ – ширина пропускания монохроматора, λ_m – длина волны монохроматора, (θ_s) и (θ_m) – углы Брэгга образца и монохроматора (Si 440) соответственно. Спектральную расходимость пучка $(\Delta\lambda_m/\lambda_m)$ от монохроматора можно вычислить по уравнению (6). Значения w_m , w_s считались с помощью ресурса [104].

На рисунке 8 показана зависимость ширины КДО исследуемого монокристалла (точнее ее дисперсионная составляющая) от угла дифракции Θ по мере приближения к геометрии обратного рассеяния для случаев различных монохроматоров, рассчитанная в соответствии с (11). Из рисунка 8 видно, что для углов дифракции, близких к обратным, ширины КДО становятся очень большими – сотни угловых секунд и более. Здесь и далее все кривые рассчитаны для длины волны, соответствующей энергии излучения 10.8 кэВ

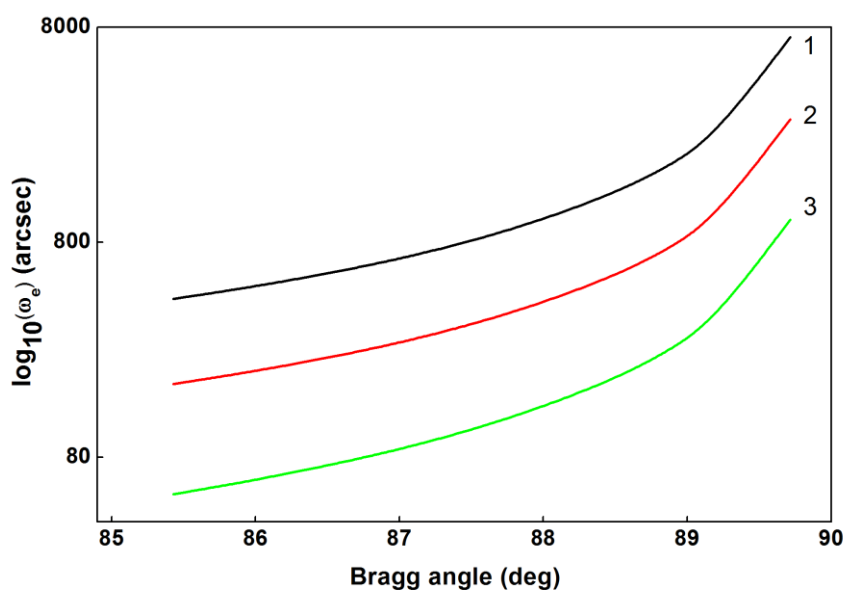


Рисунок 8. Зависимость ширины дифракционной кривой $\Delta\theta_w$ от угла дифракции при изменении относительного межплоскостного расстояния $\Delta d/d = 10^{-5}$ при использовании разных монохроматоров. Кривая 1 соответствует монохроматору Si (220), кривая 2 - Si (440), кривая 3 - Si (660).

Выражение для полной угловой ширины КДО от кристалла в рассмотренной схеме будет содержать еще собственные ширины кривых

отражения образца и монохроматора. Оценки [105] показывают, что величина собственной кривой отражения хотя и возрастает при углах, близких к обратным, но, тем не менее, составляет малую долю от дисперсионного уширения. При необходимости следует так же учитывать влияние несовершенства кристалла, которое может вносить свой вклад в профиль собственной кривой отражения, определяемый фактором Дебая-Валлера.

Выражение (12) позволяет сделать выводы о возможных путях уменьшения ширины КДО образца $\Delta\theta_w$, которое может быть достигнуто за счет уменьшения разницы углов Брэгга монохроматора и образца посредством подбора отражения от монохроматора с углом Брэгга, как можно более близким к углу Брэгга образца, и/или уменьшения угловой расходимости «белого» пучка $\Delta\theta_m$, падающего на монохроматор.

Увеличение угла Брэгга монохроматора ограничивается геометрией эксперимента и доступными для этого кристалла рефлексамми, а также величиной «удобной» для эксперимента длины волны монохроматизованного излучения. В свою очередь, желаемая длина волны определяется структурой исследуемого пьезокристалла и выбором наибольшего значения угла дифракции. Идеальным представляется реализация бездисперсионной схемы, в которой используются два одинаковых кристалла, расположенных в параллельной геометрии.

Стоит заметить, что с уменьшением ширины КДО уменьшается влияние статистической ошибки измерения интенсивностей отдельных точек этой кривой на точность определения центра КДО. Поэтому при выборе схемы измерения представляет интерес отношение величины углового смещения дифракционного максимума в результате обратного пьезоэффекта к ширине соответствующей КДО. Чем больше это отношение, тем, при прочих равных условиях (например, при одинаковом времени измерения), будет получен результат с меньшей статистической погрешностью. Разделив уравнение Вульфа-Брэгга образца на выражение (8), получится искомое соотношение:

$$\frac{\Delta\theta_s}{\Delta\theta_w} = \frac{2\Delta d \times \sin\theta}{\lambda_m \times \Delta\theta_m \times \text{ctg}\theta_m} \quad (12)$$

где $\Delta\theta_s$ – величина углового смещения КДО пьезокристалла, $\Delta\theta_w$ – ширина соответствующей КДО, Δd – абсолютное изменение постоянной решетки пьезокристалла.

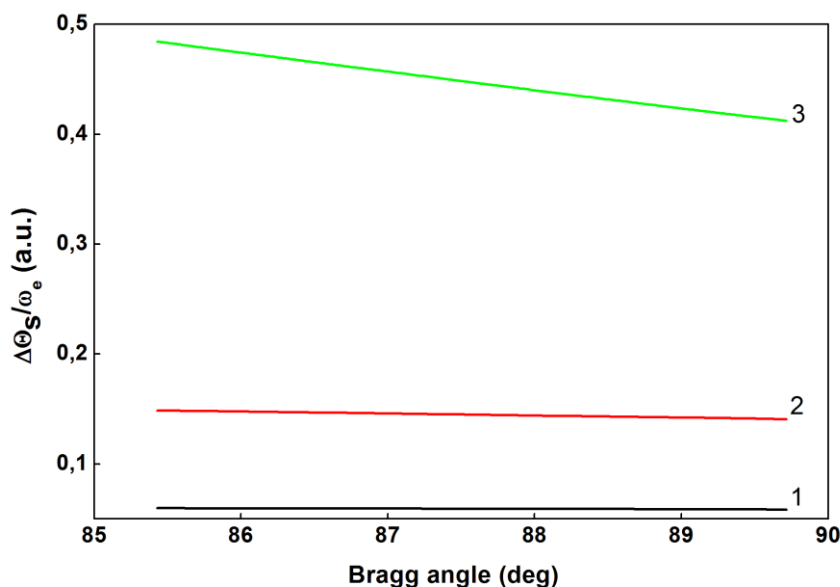


Рисунок 9. Отношение сдвига дифракционной кривой $\Delta\theta_s$ к ее ширине ω_e для $\Delta d/d = 10^{-5}$ в зависимости от угла Брэгга, при использовании разных монокроматоров. Кривая 1 соответствует монокроматору Si (220), кривая 2 – Si (440), кривая 3 – Si (660).

На рисунке 9 представлена зависимость отношения сдвига дифракционного максимума $\Delta\theta_s$ к ширине КДО $\Delta\theta_w$. Для этого расчета использовались следующие значения параметров пьезокристалла: рефлекс ЛГС (770), изменение относительного межплоскостного расстояния $\Delta d/d = 10^{-5}$, длина волны излучения после монокроматора $\lambda_m = 1.167 \text{ \AA}$. Видно, что при углах Брэгга образца близких к 90° сдвиг КДО за счет обратного пьезоэффекта может более, чем в полтора раза превышать ширину КДО. Это обстоятельство позволяет повысить точность измерения пьезомодуля при одновременном сокращении времени измерения.

2.1. Синхротронная станция «EXAFS-D» КИСИ

Разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» спектрометр [106] для исследований методом дифракции рентгеновского излучения на углы, близкие к

π , установлен на экспериментальной станции EXAFS-D Курчатовского источника СИ [107]. Для достижения больших углов дифракции в спектрометре использован прием выноса детектора от исследуемого образца на большое расстояние [91, 97, 98]. Конструкция станции EXAFS-D позволяет выносить детектор от образца на расстояние до 2 м, что соответствует углу дифракции 89.75° .

Рентгенооптическая схема спектрометра приведена на рисунке 10. Белый пучок с критической энергией 7.1 кэВ из поворотного магнита ускорительно-накопительного комплекса проходит через узел стабилизации вертикального положения [108]. Размещение узла стабилизации на расстоянии 22 м от точки излучения позволяет получить высокую степень стабилизации вертикального положения пучка на входе в спектрометр. Отклонение вертикального положения орбиты пучка не превышает нескольких микрометров, а ошибка отклонения вертикального угла порядка 1 мкрад. Это, в свою очередь, обеспечивает стабильность углового положения падающего пучка по вертикали. В выбранной рентгенооптической схеме плоскость дифракции образца вертикальна, и возможная нестабильность вертикального положения падающего пучка непосредственно влияет на погрешность измерений.

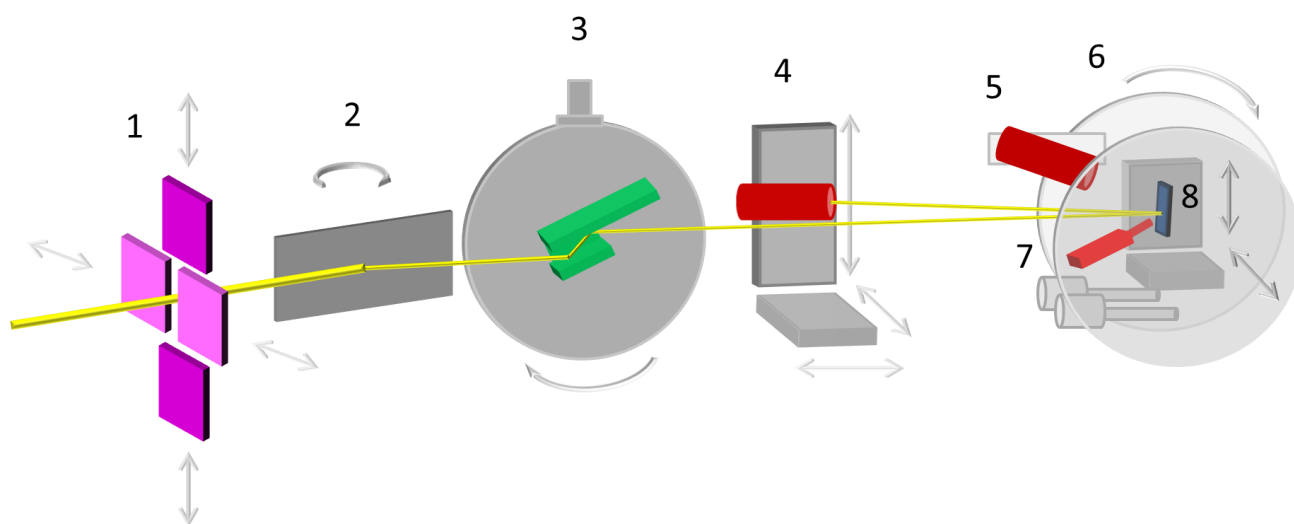


Рисунок 10. Рентгенооптическая схема спектрометра. 1 – рентгеновские щели пучка СИ, 2 – предварительный монохроматор Si(111), 3 – прорезной монохроматор Si(440), 4 – блок детектора сцинтилляционный (БДС, NaI) в положении регистрации дифрагированного излучения на углы, близкие к 90° , 5 –

БДС на кронштейне оси 2θ дифрактометра, 6 – дифрактометр с червячным приводом, 7 – полупроводниковый детектор (ППД), 8 – образец, установленный на X-Z –подвижках.

Пройдя блок щелей, пучок падает на вертикально стоящий предварительный монохроматор M_1 , представляющий собой плоский монокристалл. Плоскость дифракции этого монохроматора горизонтальна. Монохроматором M_1 из спектра СИ выбирается требуемая длина волны излучения, кроме того, он уменьшает тепловую нагрузку на далее установленный прорезной монохроматор M_2 . Для уменьшения влияния атмосферы предварительный монохроматор M_1 находится в вакуумном защитном кожухе.

Далее следующие вдоль направления распространения СИ элементы спектрометра (прорезной монохроматор, узел дифрактометра, детекторы, узел пластины изображения) находятся на поворотной скамье, которая может поворачиваться вокруг оси предварительного монохроматора. Углы дифракции на нем ограничиваются выходным бериллиевым окном вакуумной защитной камеры и составляют от 6° до 30° , что соответствует энергетическому диапазону излучения 7.6 – 37 кэВ. Энергетическая ширина пучка ΔE после предварительного монохроматора определяется размерами источника СИ, расстоянием до спектрометра и щелями «белого» пучка СИ. Для описываемой в данной работе экспериментальной схемы величина $\Delta E/E \sim 10^{-4}$.

Предварительно монохроматизированный пучок попадает на прорезной монохроматор M_2 – монокристалл Si ($nn0$). Плоскость дифракции этого монохроматора вертикальна. Энергетическая ширина пучка после прорезного монохроматора M_2 составляет $\Delta E/E \sim 10^{-5}$. Прорезной монохроматор установлен на узле поворота. Узел поворота, описанный в работе [109] представляет собой гониометрическое устройство, приводимое в движение пьезодвигателем, с шагом 1".

В целом выбор описанных выше монохроматоров M_1 и M_2 спектрометра нацелен на то, чтобы обеспечить:

- возможность выделения из «белого» пучка СИ фотонов с энергией, соответствующей углам дифракции излучения на образце, близким к π ;
- минимизацию разности углов Брэгга монохроматоров и образца с целью уменьшения влияния дисперсии на ширину КДО [110, 111];
- стабильность энергии фотонов, падающих на образец.

В случае одновременного изучения элементного состава образца энергия фотонов, падающих на него, должна быть достаточной для возбуждения флуоресценции элементов, входящих в состав исследуемого кристалла,

Далее пучок освещает исследуемый образец, установленный на дифрактометре. Плоскость дифракции образца вертикальна. Вращение образца вокруг оси Θ обеспечивается поворотными механизмами двух уровней. Первый уровень – червячный привод с шаговым двигателем (43.2"/шаг). Второй уровень – поворотный модуль на основе пьезостолба с шагом 1.2" в диапазоне 120" (рисунок 11).

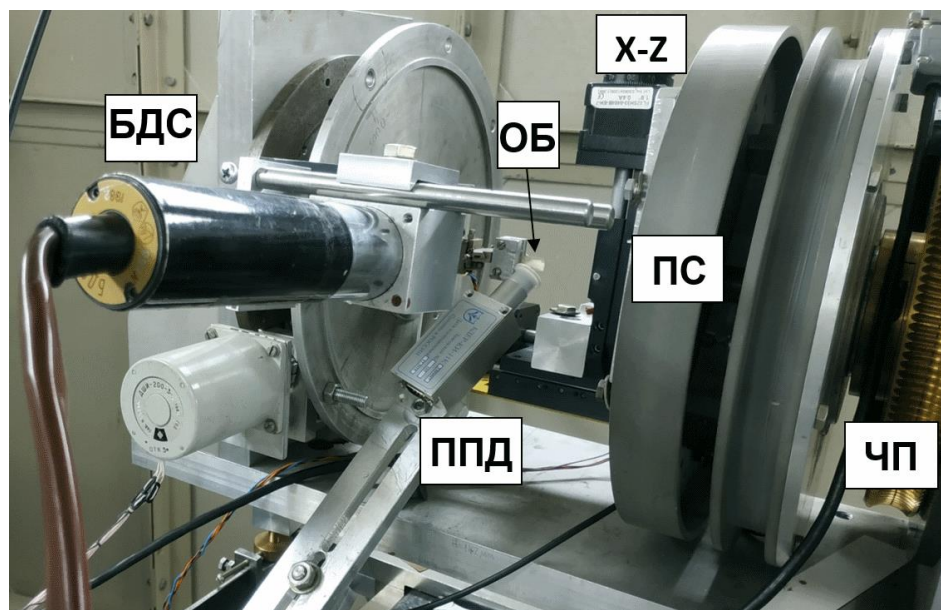


Рисунок 11. Блок дифрактометра в составе спектрометра. ЧП – червячное колесо привода оси Θ , ПС – поворотный пьезомодуль, Х-Z – сканер исследуемого образца Об, детектор – БДС (NaI) на кронштейне оси 2Θ .

Накопленная ошибка дифрактометра оценивалась на основании сравнения расчетных и измеренных положений дифракционных пиков эталонного образца кремния. Так, на диапазоне 100" определенная таким способом накопленная

ошибка составила $0.03''$. Выбранный для оценки накопленной ошибки диапазон $100''$ является характерным при измерении сдвига кривой качания пьезокристалла, обусловленного изменением параметра решетки вследствие приложения к этому кристаллу внешнего электрического поля.

Исследуемый образец крепится на ручной гониометрической головке, установленной на узле сканирования дифрактометра. Вывод поверхности образца на ось Θ и подстройка его по углу наклона φ (так, чтобы падающий и отраженный лучи находились в вертикальной плоскости) осуществляется вручную гониометрической головкой. Узел сканирования позволяет локально изучать степень совершенства кристалла по относительным изменениям межплоскостного расстояния $\Delta d/d$. Диапазон сканирования определяется имеющимся диапазоном перемещения блока подвижек и составляет 10×10 мм². Пространственное разрешение обуславливается минимальным размером источника излучения (200 мкм) и составляет 20 мкм. Время сканирования при предельном разрешении определяется набранной статистикой для получения желаемого разрешения.

Блок детектирования со сцинтиллятором NaI (БДС) регистрирует дифрагировавшие пучки в счетном режиме. Расстояние от кристалла до детектора при использовании вращения детектора на кронштейне дифрактометра 2Θ может меняться от 200 до 600 мм, обеспечивая возможность работы на углах дифракции вплоть до $\Theta \sim 80^\circ$. Вращение детектора вокруг оси 2Θ дифрактометра имеет червячный привод с шаговым двигателем (шаг $51''$). Для измерений с еще большими углами дифракции детектор снимается с кронштейна, вращающегося вокруг оси 2Θ дифрактометра, и устанавливается на стойке, которая может перемещаться вдоль поворотной скамьи на различных расстояниях от оси дифрактометра. При расстоянии детектора 2 м от исследуемого образца достигается угол дифракции $\Theta = 89.75^\circ$.

Для отдельных экспериментов в спектрометре может использоваться двумерный детектор Image Plate (IP). С помощью него могут решаться следующие задачи:

– уточнение угла между осью дифрактометра и монохроматизированным пучком, падающим на исследуемый образец; необходимость в решении этой задачи возникает после перемещения узла дифрактометра вдоль поворотной скамьи;

– тонкая юстировка образца на оси дифрактометра;

– прецизионное измерение угла дифракции.

Все узлы спектрометра объединены в единую систему управления. На рисунке 12 приведена блок-схема системы управления спектрометром.

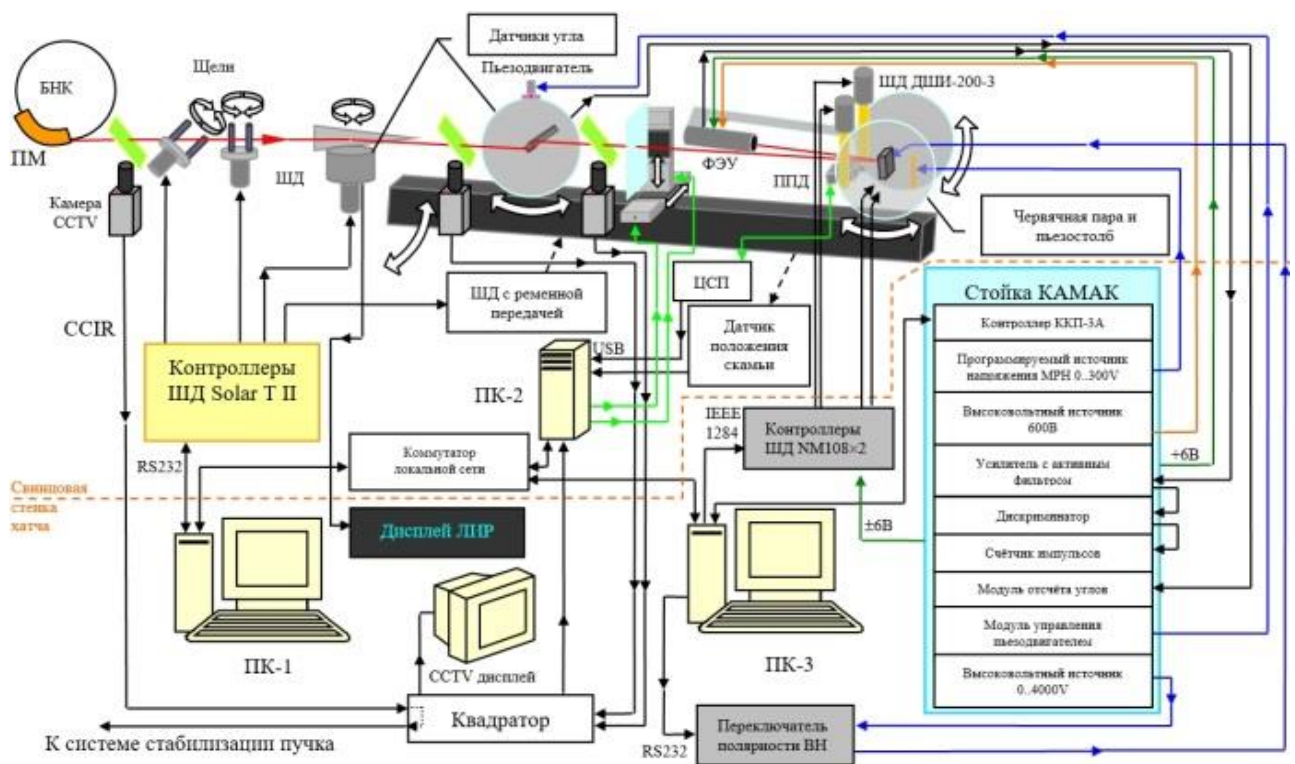


Рисунок 12. Блок-схема управления спектрометром. *БНК* – большое накопительное кольцо, *ПМ* – поворотный магнит, *ССТV* – closed-circuit television, закрытые системы кабельного телевидения, *ШД* – шаговый двигатель, *ППД* – полупроводниковый детектор, *ЦСП* – цифровой сигнальный процессор, *ВН* – высокое напряжение, *ЛИР* – инкрементный преобразователь угловых перемещений.

Система управления спектрометром построена по клиент-серверной архитектуре и включает три управляющих компьютера. Первый из них (*ПК₁*) расположен на рабочем месте экспериментатора и является клиентом. Ко второму

(ПК₂) подключены высокоточные подвижки для перемещения IP, плата видео захвата и флуоресцентный детектор. Третий (ПК₃) обеспечивает взаимодействие с контроллерами моторов дифрактометра и привода образца. С этого компьютера экспериментатор выполняет выбор энергии монохроматора M_1 (рисунок 10) и настройку других узлов экспериментальной установки. В режиме эксперимента он выполняет функцию сервера.

С целью определения чувствительности спектрометра к относительному изменению межплоскостного расстояния были проведены измерения КДО при воздействии внешнего электрического поля на монокристалл лангасита рефлекса 770 (рисунок 13) [114]. Описание образца дано в главе 3. На кристалл циклами подавалось поле напряженностью в 50 В/мм, между подачей и снятием поле выдерживалась пауза в 2 мин с целью компенсации релаксации и др. эффектов. Накопление интенсивности на экспериментальную точку составляло 200 мс. Размер пучка на образце составил 0.81×0.43 мм. Угол Брэгга составил 88.39° . Всего было отснято 50 пар дифракционных кривых. Величина сдвига КДО при воздействии внешним электрическим полем составила в среднем 3.82 ± 0.03 угл. сек, а изменение относительного межплоскостного расстояния составило $(1.89 \pm 0.05) \times 10^{-7}$.

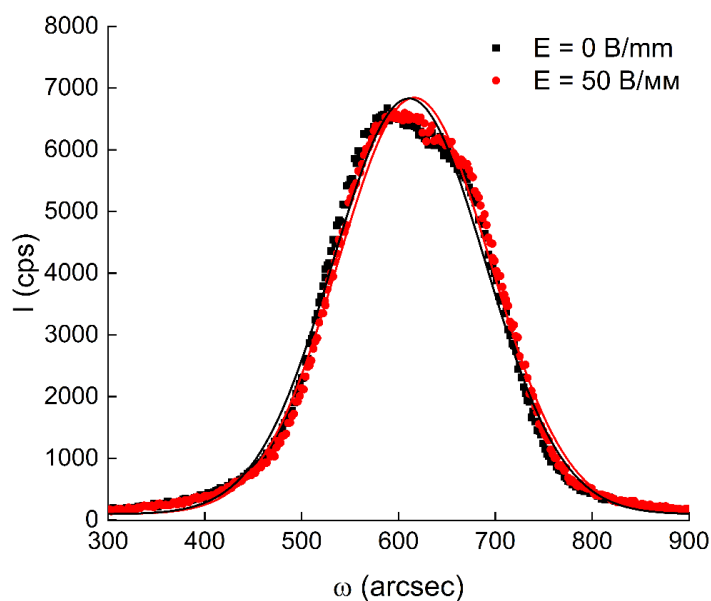


Рисунок 13. Пример цикла измерений дифракционных кривых (рефлекс 770) в автоматическом режиме до подачи (черная кривая), во время (красная кривая)

внешнего электрического поля напряженностью 50 В/мм, подаваемого на исследуемый пьезоэлектрический кристалл.

2.2. Рентгенофлуоресцентный анализ на станции «EXAFS-D» КИСИ

Поскольку на структуру и электрофизические свойства материалов в первую очередь влияет однородность состава, то важной задачей является определение связи состава со структурой, а, следовательно, и с пьезоэлектрическими свойствами кристаллов. Определение качественного и количественного состава вещества является одной из важных задач современных исследований в материаловедении, кристаллографии и других областях науки. Для решения этой проблемы часто используется рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА). В основе метода лежит возможность регистрировать и анализировать вторичные флуоресцентные фотоны, возникающие в веществе под воздействием первичного рентгеновского излучения. Используя данный метод исследования материалов, можно определять состав вещества на наличие большого количества элементов: от магния Mg и фактически до конца периодической таблицы. К преимуществам РФЛА можно отнести неразрушающий процесс анализа (в отличие от, например, масс-спектрального анализа) и относительно несложную схему исследования.

По данным, полученным в ходе рентгенофлуоресцентного анализа, проводят как качественный, так и количественный анализ химического состава исследуемого вещества. Под качественным анализом понимают определение элементного состава вещества, то есть определение химических элементов, из которых состоит исследуемый образец. Для этого на зарегистрированном флуоресцентном спектре фиксируются пики (резкие всплески) интенсивности и для каждого такого пика определяется соответствующая энергия излучения. Затем, по полученному набору пиков интенсивности определяются соответствующие химические элементы, в характеристическом спектре которых присутствуют соответствующие пики. Таким образом, определяется химический состав вещества.

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

исследуемое вещество. Для этого необходимо точно определять интенсивность соответствующих характеристических линий, что требует использования более сложных, чем в качественном анализе, методик [112].

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

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

образом это оказывает своё воздействие на интенсивность регистрируемых характеристических пиков.

Таким образом, в отличие от качественного, для проведения количественного анализа [112] необходима как тщательная подготовка самой экспериментальной схемы измерения флуоресцентных спектров (выбрать правильные углы расположения кристалла и детектора, по возможности максимально исключить попадание в первичное и вторичное излучение сопутствующего оборудования и предметов, не относящихся к исследуемому образцу, в некоторых случаях проведение измерений в вакууме), так и последующая обработка полученных данных – для выделения из всего зарегистрированного вторичного излучения именно флуоресцентного спектра.

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

С целью исследования вариации состава исследуемых кристаллов использовался полупроводниковый кремниевый энергодисперсионный детектор (БДЕР-КИ-11К, Институт физико-технических проблем, Дубна). Энергетическое разрешение детектора составляет порядка 300 эВ на энергии 6 кэВ с диаметром чувствительной области 4 мм [113]. Ось детектора была установлена вертикально под углом порядка 45° к пучку, возбуждающему флуоресцентное излучение. Такое расположение было обусловлено потребностью в достаточно близком расположении к исследуемому кристаллу чувствительной области детектора. Полупроводниковый детектор позволяет разрешать спектры, содержащие упругое

рассеяние возбуждающего излучения и флуоресценцию от исследуемого образца. Важно отметить, что флуоресцентные спектры регистрируются одновременно с измерениями кривых дифракционного отражения.

2.3. Анализ погрешностей

На точность определения величины пьезомодуля d_{11} влияет ряд погрешностей.

Погрешности измерений по типу можно разделить на систематические и статистические.

К статистическим погрешностям следует отнести:

- статистический характер потока фотонов на детектор,
- температурную нестабильность элементов накопителя, спектрометра,
- исследуемого кристалла.

К систематическим погрешностям отнесем погрешности измерения:

- толщины кристалла,
- не параллельности поверхностей кристалла друг другу,
- величины угла между используемыми брэгговскими плоскостями и поверхностью кристалла,
- электрического напряжения, подаваемого на кристалл,
- угла сдвига КДО, возникающего при подаче электрического напряжения на кристалл.

Статистический характер потока фотонов на детектор. Величины сдвигов КДО, полученные в результате обработки данных, рассматривались как набор независимых измерений. К ним была применена стандартная схема статистической обработки – определение среднего значения, среднеквадратичного значения и доверительного интервала. Указанное в разделе обработки значение погрешности КДО ± 1.4 угл.с. дает этот доверительный интервал.

Температурная нестабильность элементов накопителя, спектрометра и исследуемого кристалла в первом приближении была учтена методикой

реперного измерения положения КДО с нулевым полем до и после каждого измерения положения КДО с полем. Эффективность такой методики можно оценить следующим образом. Используя коэффициент термического расширения лангасита $K_{ТР} = 0.5 \times 10^{-5}$ градуса и выражение (5) настоящей работы, получим величину смещения КДО равную $\Delta\theta = 67$ сек. при изменении температуры исследуемого кристалла на один градус. Реальное изменение положения КДО при нулевом напряжении за все время измерения составило 90 сек. Из сопоставления этих значений можно сделать два вывода. Первый: более половины наблюдаемого сдвига измеренных КДО при нулевом напряжении могут быть обусловлены температурным, на один градус, изменением величины постоянной решетки лангасита. И второй: описанная выше методика использования реперного измерения КДО с нулевым полем до и после каждого измерения КДО с полем, может быть эквивалентна температурной стабилизации температуры кристалла в диапазоне 0.1° .

Толщина кристалла непосредственно входит в выражение (8) для величины d_{11} . Толщина измерялась в десяти точках по поверхности кристалла с использованием индикатора часового типа 1МИГ с ценой деления 1 мкм. Калибровка индикатора проводилась по концевым мерам (плиткам Йогансона). Средняя толщина кристалла составила (0.634 ± 0.001) мм, относительная ошибка определения толщины с учетом не полной параллельности поверхностей кристалла друг другу оценивается как 1.6×10^{-3} .

Угол между брэгговскими плоскостями и поверхностью кристалла. Отметим, что вектор приложенного электрического поля ортогонален поверхности кристалла, в то время как реакция кристалла определяется компонентой этого вектора, ортогональной брэгговским плоскостям. Поставщик кристалла [114] оценивает рассматриваемый угол $\alpha = 5$ угловых минут (1.44×10^{-3}). Соответствующая относительная поправка оценивается как $(1 - \cos \alpha) = 1 \times 10^{-6}$.

Электрическое напряжение на обкладках кристалла измерялось эталонными приборами Мультиметр цифровой АРРА-505, Вольтметр С511, Testo 622.

Величина напряжения составила (-1000 ± 0.4) В, относительная ошибка величины напряжения оценивается как 1.0×10^{-3} .

Угол сдвига КДО. Погрешность измерения угла сдвига КДО может определяться накопленной ошибкой дифрактометра и поправкой на преломление рентгеновских лучей в кристалле.

Накопленная ошибка дифрактометра оценивалась следующим образом. На дифрактометр устанавливался эталонный монокристалл кремния Si (111), с помощью которого были измерены положения дифракционных отражений (111), (333), (444), (555) и определены угловые расстояния между всеми этими отражениями. Используя эти расстояния и пользуясь известным параметром решетки кремния [115], была уточнена длина волны используемого излучения. Далее были определены отличия положений всех измеренных дифрактометром пиков кремния от их положений, соответствующих положениям пиков эталона. По этим отличиям определилась средняя накопленная ошибка дифрактометра на угловых интервалах, соответствующих разностям угловых положений дифракционных отражений кремния (таблица 1). Используя линейную интерполяцию, была определена возможная накопленная ошибка дифрактометра на интервале измеренных смещений КДО (порядка 100 – 200 угл. секунд). Определенная описанным выше методом накопленная ошибка составила 0.03 угловых секунд, что дает относительную ошибку дифрактометра 3×10^{-4} .

Таблица 1. Значения межплоскостного расстояния для отражений Si (111-555).

Si	$\theta_{\text{эксп}}$	$\Delta\theta_{\text{эксп}}$		$d_{\text{расч}}$	$\theta_{\text{расч}}$	$\Delta\theta_{\text{расч}}$	$\Delta\theta = \Delta\theta_{\text{эксп}} - \Delta\theta_{\text{расч}}$
111	10.8823	111-333	22.7466	3.1357	10.5418	22.7468	2.4345E-04
333	33.6289	111-444	36.4997	1.0452	33.2886	36.4964	-3.2506E-03
444	47.3820	111-555	55.6369	0.7839	47.0382	55.6299	-7.0087E-03
555	66.5192	333-444	13.7531	0.6271	66.1717	13.7496	-3.4941E-03
		333-555	32.8904			32.8831	-7.2522E-03
		444-555	19.1372			19.1335	-3.7581E-03

Поправка на преломление рентгеновских лучей в рассматриваемом случае пренебрежимо мала.

Расчет абсолютной ошибки осуществлялся по формуле (13), поскольку выборка мала ($n < 30$):

$$\Delta x = \frac{t_{\alpha n} * s_n}{\sqrt{n}} \quad (13)$$

где $t_{\alpha n}$ – коэффициент Стьюдента, s_n – средняя квадратичная ошибка, n – число измерений. Абсолютная ошибка составила 0.08 при доверительной вероятности $\alpha = 68\%$. Полная относительная ошибка измерения представляет собой квадратичную сумму относительных погрешностей, рассмотренных выше параметров, и составила 1.1%.

Приведенный выше анализ различного типа погрешностей показывает, что наибольший вклад в итоговую погрешность дает статистическая ошибка измерений. Суммарный вклад других погрешностей в результат оказывается практически не существенным.

2.4. Дополнительные методы исследования кристаллов

2.4.1. Методика рентгеновской топографии

К неразрушающим методам исследования дефектной структуры кристаллов относится рентгеновская топография. Дефекты структуры такие как блоки и границы структурных элементов, дефекты упаковки, дислокации и прочее приводят к нарушению кристаллической структуры и сопровождаются изменением формы и ширины кривых дифракционного отражения. В основе топографии лежит регистрация дифракционного контраста, формируемого вследствие различной интенсивности или направления дифрагированных лучей от различных зон кристалла. Размер и разориентация структуры кристалла определяются по изменению хода дифрагированных лучей, а различие интенсивности используется для выявления дислокаций, дефектов упаковки и напряжений кристаллической структуры.

Для визуализации пространственного распределения деформаций вдоль поверхности кристаллов лангасита, лангатата и смешанного раствора ниобата-танталата лития, возникающих за счет присутствия полос роста, использовался метод двухкристальной рентгеновской топографии. Образцы засвечивались

широким однородным рентгеновским пучком и располагались под углом Брэгга к выбранной системе отражающих плоскостей.

Для измерений использовалась модернизированная установка трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС), оснащенного рентгеновской трубкой с молибденовым анодом с длиной волны излучения $\lambda[\text{MoK}\alpha_1] = 0.70932 \text{ \AA}$. Монохроматором служил асимметричный Si 440 монохроматор с углом Брэгга 21.679° и коэффициентом асимметрии 0.025, установленный после коллимационной щели апертурой 150 мкм. Столь высокая степень асимметрии позволяет получить на выходе после монохроматора однородный пучок шириной до 6 мм. За исследуемым кристаллом устанавливался 2D детектор AdvaPIX TPX3, оснащенный матрицей CdTe толщиной 1000 мкм, размером пикселя 55 мкм и апертурой 14 мм. Дифрагированное излучение, попадающее в приемное окно двумерного детектора, установленного за образцом на двойном угле Брэгга, формирует на нем изображение засвеченной области объекта.

Запись топограмм кристаллов осуществлялась при фиксированном угле падения рентгеновского пучка к образцу. Области кристалла со слегка различными параметрами решетки в соответствии с законом Брэгга имеют различный угол дифракции монохроматического излучения. За счет этого достигается контраст топограмм по интенсивности.

Получение информации от всей поверхности образцов достигалось благодаря последовательному смещению кристаллов посредством микрометрических подвижек и записи топограмм от области кристалла, ограниченной площадью засветки рентгеновским пучком. Затем полученные для отдельных сегментов данные накладывались и сшивались между собой для получения топографической картины всего образца.

2.4.2. Методика картирования элементного состава методом микро-РФЛА

В дополнение к имеющемуся на станции полупроводниковому детектору, позволяющему проводить качественный элементный анализ проводилось картирование исследуемых в данной работе кристаллов на установке ORBIS

micro-XRF (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН). Прибор оборудован рентгеновской трубкой с родиевым (Rh) анодом (энергия излучения фотонов наиболее интенсивной характеристической серии линий $E[\text{RhK}\alpha] = 20,2$ кэВ). Детектирование рентгеновского излучения осуществляется кремниевым дрейфовым детектором. Чувствительность спектрометра составляет 0.2 ат%.

Таблица 2. Характеристики спектрометра ORBIS micro-XRF (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН).

Измерение элементов	От Na до U
Рабочая среда	воздух / низкий вакуум
Источник рентгеновского излучения	Rh-анод максимальный режим 50 кВ x 1000 мкА
Автоматические коллиматоры	30 мкм, 1 мм, 2 мм
Кремниевый детектор дрейфа 30 мм ² (SDD)	

Исследование элементного состава в режиме двумерного картирования проводилось в вакууме. Сканирования осуществлялись в плоскости поверхности (XZ) образца с использованием сфокусированного рентгеновского пучка размером 30 мкм. Режим работы трубки был выбран следующий: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток накала катода 400 мкА.

Заданная область картирования покрывала всю поверхность исследуемых кристаллов. Шаг между точками составлял 38.5 мкм для обоих направлений. Время накопления спектров в каждой точке составляло 700 мс в режиме счета живого времени (Live time mode). «Мертвое» время (Dead time) в эксперименте не превышало 24%. Анализировалась интенсивность областей (ROI) спектра, соответствующих линиям серий NbK (@16.6 кэВ) и TaL (@8.1 кэВ), по которым затем определялось процентное соотношение заданных химических элементов.

Полученные спектральные карты обрабатывались алгоритмом программы ORBIS Vision. По интенсивности флуоресцентных линий заданных элементов с учетом нормировки на интегральную интенсивность спектров и с учетом комптоновского рассеяния определялись весовые и атомные доли содержания интересующих элементов в матрице образца.

Выводы к главе 2

На экспериментальной станции «EXAFS-D» Курчатовского источника синхротронного излучения изготовлен, протестирован и апробирован спектрометр для регистрации кривых дифракционного отражения на углах дифракции вплоть до $\Theta = 89.75^\circ$.

Проведенные измерения смещения дифракционных кривых при приложении внешнего электрического поля напряженностью $E = 50$ В/мм на кристалл лангатата рефлекса 770 позволили определить предельную чувствительность спектрометра по относительному изменению межплоскостного расстояния решетки и составила $\Delta d/d = 1.9 \times 10^{-7}$.

Экспериментально продемонстрировано, что разработанный спектрометр позволяет определять изменение параметра решетки под внешним воздействием с точностью не хуже 1-2%.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МОНОКРИСТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

Пьезоэлектрические кристаллы семейства лангасита могут выступать в качестве перспективных материалов для приборостроения, поскольку способны стабильно работать в экстремальных условиях. Изучение поведения таких кристаллов при высоких нагрузках, определение взаимосвязи реального состава и структуры с функциональными свойствами и, как следствие, оптимизация условий получения материалов требуют применения современных методов структурной диагностики. Повышаются также требования к точности определения функциональных характеристик.

Большое количество работ нацелено на изучение влияния внешнего электрического поля на кристаллическую структуру, дефектообразование и изменение функциональных характеристик перспективных материалов электроники.

В ряде работ, посвященных изучению пьезоэлектрических свойств кристаллов лангасита (пр. гр. R321, $z = 1$) идеализированного состава $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (ЛГТ) [40, 45, 73, 85, 116, 117], наблюдается заметный разброс значений измеренных пьезомодулей, однако величины указанной авторами относительной ошибки составляют единицы процентов. Данный факт может быть объяснен как отличием реальных составов кристаллов лангасита от стехиометрического $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (ЛГТ) [40, 116] так и вариацией состава в направлении оси роста кристалла и в поперечном сечении образцов, изготовленных из одной ростовой були [86, 118–120]. 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 [121]. 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 [122]. 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.

Состав и структура кристаллов ЛГТ могут быть определены посредством структурного анализа (рентгенографии и нейтронографии), поскольку параметры элементарной ячейки дают информацию о составе кристалла [123, 124]. Для нахождения реального состава кристаллов ЛГТ элементный микроанализ неприменим, так как невозможно только по химической формуле однозначно получить информацию о распределении атомов по кристаллографическим позициям.

Несмотря на большое количество работ, в которых приводятся значения экспериментально полученных пьезоэлектрических параметров, актуальным остается повышение точности методов их определения, а также изучение взаимосвязи локальной вариации состава кристалла с функциональными характеристиками.

В настоящей работе исследована относительная вариация состава и пьезоэлектрических свойств в разных точках кристаллов ЛГС и ЛГТ. Для исследований были применены методы рентгеновской дифракции в области углов, близких к 90° , рентгеновской топографии и рентгенофлуоресцентного анализа. Использование дифракции в области больших углов хорошо зарекомендовало себя в процессе прецизионного измерения пьезоэлектрических постоянных кристалла лангасита [103], а рентгенофлуоресцентный анализ – как метод высокоточного элементного анализа [116].

Совместное применение двух методик дает возможность получить информацию о влиянии условий роста на распределение элементов в образце, а также информацию о влиянии элементного и химического состава на пьезоэлектрические свойства кристаллов.

Кристаллы лангасита и лангатата были выращены методом Чохральского ОАО «Фомос-Материалы» на установке «Кристалл-3М» с индукционным нагревом тигля [114]. Исходная шихта для роста кристаллов была получена методом твердофазного синтеза. В начале роста расплав выдерживают в течение 8 часов перед затравлением ориентированного кристалла с поверхностью расплава. Частота вращения кристалла составляла 28 об/мин и со скоростью вытягивания из расплава от 2.5 до 1.5 мм/ч при температуре 1470°C. Используемый метод выращивания позволяет получать высокосовершенные монокристаллы диаметром от 80 до 130 мм. Для устранения послеростовых внутренних напряжений кристаллы подвергают отжигу в течение нескольких часов при температуре 700 – 1000°C и постепенным охлаждением для предотвращения образования трещин [116].

Из кристалла были изготовлены образцы в виде плоскопараллельных пластин X – среза [110] лангасита (ЛГС – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) и лангатата (ЛГТ – $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$). Точность ориентирования пластин составила 5 угл. мин. Параметры элементарной ячейки ЛГС равны: $a = 8.17 \times 10^{-10}$; $c = 5.098 \times 10^{-10}$ м. Размер кристаллов ЛГС составлял 8×8 мм и толщиной (0.635 ± 0.001) мм, а ЛГТ 8×16 мм и толщиной (0.260 ± 0.001) мм. Для подачи внешнего электрического поля на кристаллы методом магнетронного распыления были нанесены серебряные контакты толщиной 70 нм с подслоем хрома толщиной 30 нм для лучшей адгезии. Затем к кристаллам подпаивались тонкие токопроводящие медные жилы с применением низкотемпературного сплава Вуда. Образцы крепились на диэлектрическую подложку точечным креплением расплавленных кристаллов салола (фениловый эфир салициловой кислоты) для минимизации механических деформаций.

3.1. Картирование локального относительного состава, относительного межплоскостного расстояния и пьезоэлектрического модуля d_{11} монокристалла лангасита

Ранее в работе [103] была проведена апробация метода по измерению пьезоэлектрического модуля d_{11} кристалла лангасита рефлекса 770 (первый

исследуемый кристалл) в описанной схеме рентгеновской дифракции на углы, близкие к обратным. Угол Брэгга составлял 89.12° . На кристалл подавалось внешнее электрическое поле ($+997.7 \pm 0.4$) V и (-999.3 ± 0.4) V. Знаки (+) и (-) обозначают изменение полярности поданного напряжения на кристалл. Каждая КДО состоит из трех тысяч экспериментальных точек. Сплошная линия – результат подгонки по пяти параметрам функции Лоренца с добавкой наклонной прямой фона и согласуется с расчетными значениями. Сдвиги КДО составили около 250 угл.с. при изменении электрического напряжения от отрицательного до положительного значений (рисунок 14).

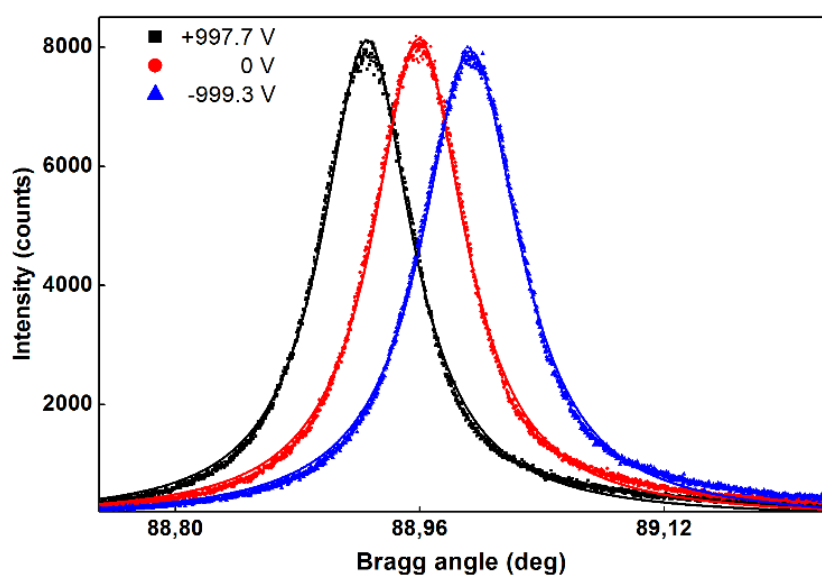


Рисунок 14. Пример сдвига кривых дифракционного отражения кристалла лангасита (770).

Всего было измерено сорок четыре КДО. На рисунок 15 представлены результаты измерений. По оси абсцисс отложено астрономическое время измерений. По оси ординат – координаты центров тяжести дифракционных кривых кристалла ЛГС (770). Треугольники соответствуют – нулевому напряжению на кристалле, кружки – положительному, и квадраты – отрицательному напряжению.

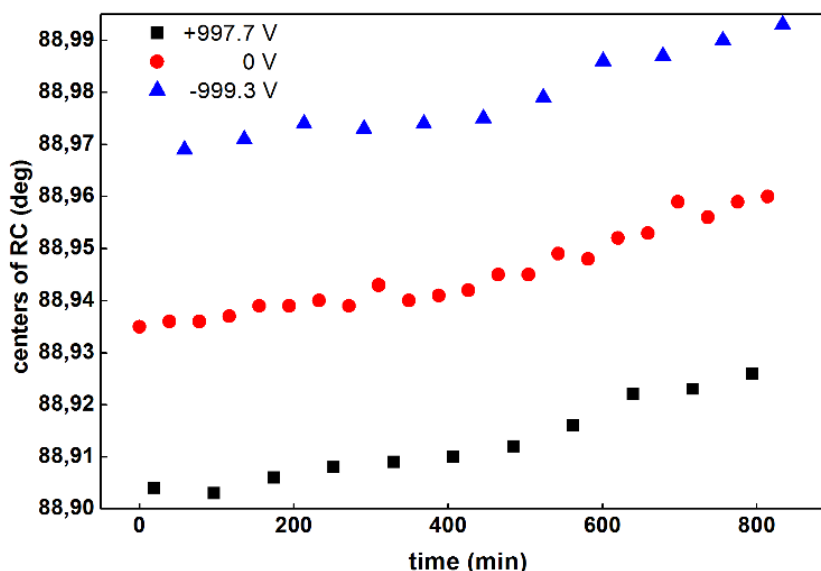


Рисунок 15. Центры тяжести дифракционных кривых кристалла ЛГС (770). Ось X — астрономическое время измерений, ось Y — центры тяжести дифракционных картин. Треугольники — нулевое напряжение на кристалле, кружки — положительное напряжение, квадраты — отрицательное напряжение.

Хорошо видна тенденция сдвига во времени в сторону больших углов всех центров КДО как с нулевым полем, так и с приложенными положительным и отрицательным полями. По-видимому, этот сдвиг обусловлен результирующим температурным дрейфом всех элементов измерительной системы, состоящей из источника СИ, экспериментальной установки и исследуемого кристалла.

Сдвиг КДО, обусловленный приложением к кристаллу электрического напряжения, вычислялся следующим образом. Бралась две соседние точки положения КДО с нулевым полем, измеренные до и после каждого значения положения КДО с напряжением. Значение положения КДО этих двух точек с нулевым полем усреднялись. Из положения КДО с полем вычиталось это усредненное положение. Такой алгоритм обработки для определения пьезоэлектрических констант применялся и для остальных кристаллов.

В работе расчет пьезомодуля растяжения/сжатия осуществлялся по выражению (14) [125]:

$$d_{11} = \frac{\Delta d}{d} \times \frac{t}{U} \quad (14)$$

где величина t – толщина образца, а U – величина прикладываемого напряжения.

Среднее значение сдвига дифракционной кривой при приложении напряжения в $+997.7$ В составило 118.5 ± 1.4 угл.сек. Сдвиг при напряжении -999.3 В составил 121.2 ± 1.4 угл.сек. Данным сдвигам соответствует изменение межплоскостного расстояния $\Delta d/d = 1.04 \times 10^{-5}$. Пьезоэлектрические модули были посчитаны по выражению (13) для одиннадцати кривых, соответствующих положительному, и такого же количества кривых, соответствующих отрицательному напряжению. $|d_{11}| = 6.32 \times 10^{-12}$ Кл/Н при $+997.7$ В и $|d_{11}| = 6.53 \times 10^{-12}$ Кл/Н при $+999.3$ В. Абсолютная ошибка составила 0.08×10^{-12} Кл/Н. Отметим, что значения d_{11} для положительного и отрицательного полей различаются. Возможно, что это связано с различиями в процессах сжатия и расширения кристалла.

Для исследования структурного совершенства кристаллов был использован метод рентгеновской дифракционной топографии в геометрии Брэгга, позволяющей визуализировать дефекты кристаллической структуры. Топография кристаллов проводилась на трехкристальном рентгеновском спектрометре с двумерным детектором APEX II (Bruker). В качестве источника использовалась рентгеновская трубка с Мо-анодом. Для формирования широкого монохроматического параллельного пучка использовался асимметричный кристалл монохроматор Si (440), что позволило получить на выходе пучок шириной 10 мм.

По результатам топографии исследуемого кристалла лангасита (рисунок 16, б) рефлекса 440 видна полосчатая структура. Так как кристалл был выращен методом Чохральского при котором фронт кристаллизации имеет сферическую форму. Соответственно характерным дефектом кристаллической структуры являются полосы роста, повторяющие структуру фронта кристаллизации.

Для исследования зависимости кристаллической структуры от состава и влияния на пьезоэлектрические свойства было проведено две серии экспериментов. В первой серии проводилось картирование локального

элементного состава одновременно с относительным межплоскостным расстоянием методом дифракции на углы, близкие к обратным. Для ЛГС рефлекса 770 длина волны излучения составила $\lambda = 1.167 \text{ \AA}$, при угле дифракции $\theta = 88.39^\circ$. Размер пучка на поверхности кристалла составил: горизонтальный 0.9 мм, вертикальный 0.33 мм. Кристалл крепился за верхний край на стеклянную подложку.

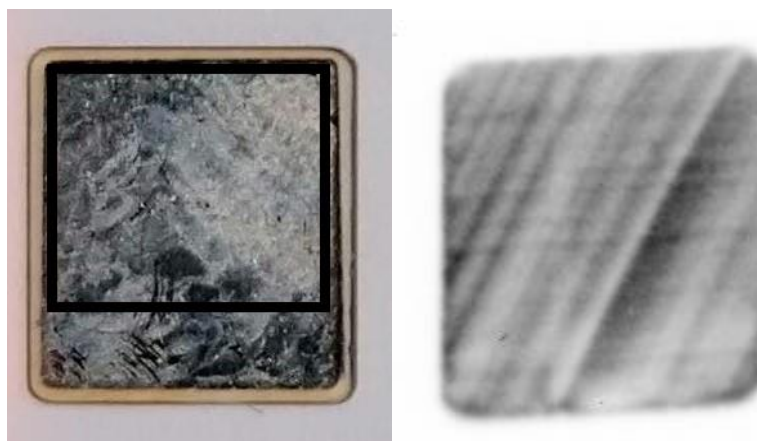


Рисунок 16. (а) фотография лангасита с выделенной зоной картирования, (б) рентгеновская дифракционная топография рефлекса 440.

Сканирование проводилось от верхнего левого края выбранной области к правому нижнему с измерением реперной точки, находящейся в верхнем левом углу. Шаг сканирования по горизонтали составил 1 мм, по вертикали 0.6 мм. По измеренным кривым дифракционного отражения были построены карты распределения относительного межплоскостного расстояния ($\Delta d/d$) (рисунок 17) и изменение полуширин (FWHM) кривых (рисунок 18). Как видно из карт распределения $\Delta d/d$ кристалл имеет неоднородные области кристаллической структуры, что согласуется с наблюдаемым уширением КДО.

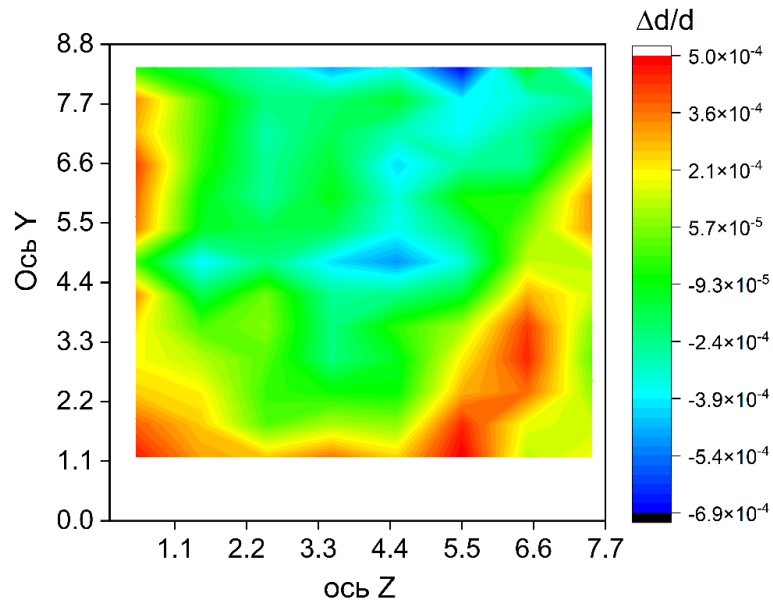


Рисунок 17. Карта распределения межплоскостного расстояния ЛГС (770) относительно реперной точки.

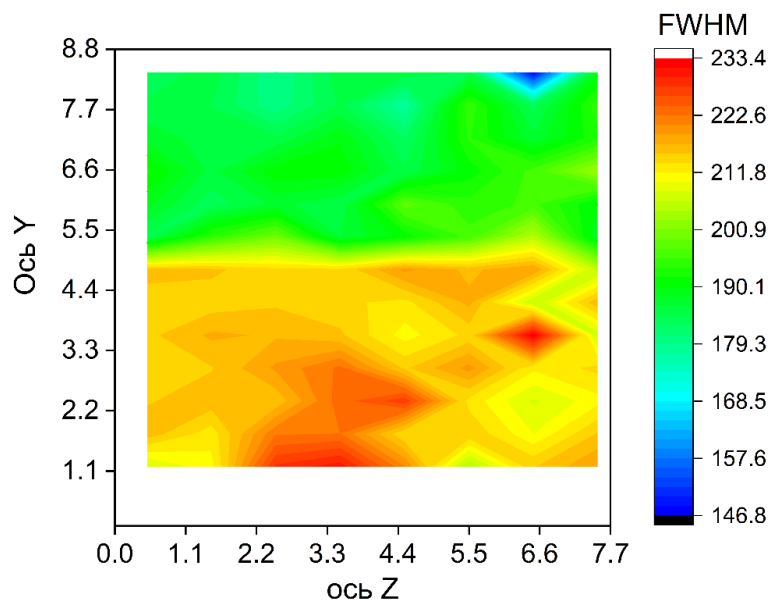


Рисунок 18. Карта распределения FWHM КДО ЛГС (770) относительно реперной точки.

Во второй серии измерений было проведено сканирование центральных зон кристалла, соответствующих Y- и Z- осям с приложением внешнего электрического поля $U = (905 \pm 0.4)$ В совместно с локальным элементным составом. Угол Брэгга составил 80.16° , размер пучка на образце 0.48×0.48 мм. Для набора статистики внешнее электрическое поле в каждой точке подавало циклами: без поля, с полем, без поля. Также такие измерения позволили учесть

температурный уход дифракционных кривых в течение эксперимента. Всего в каждой точке было измерено по 10 циклов (рисунок 19).

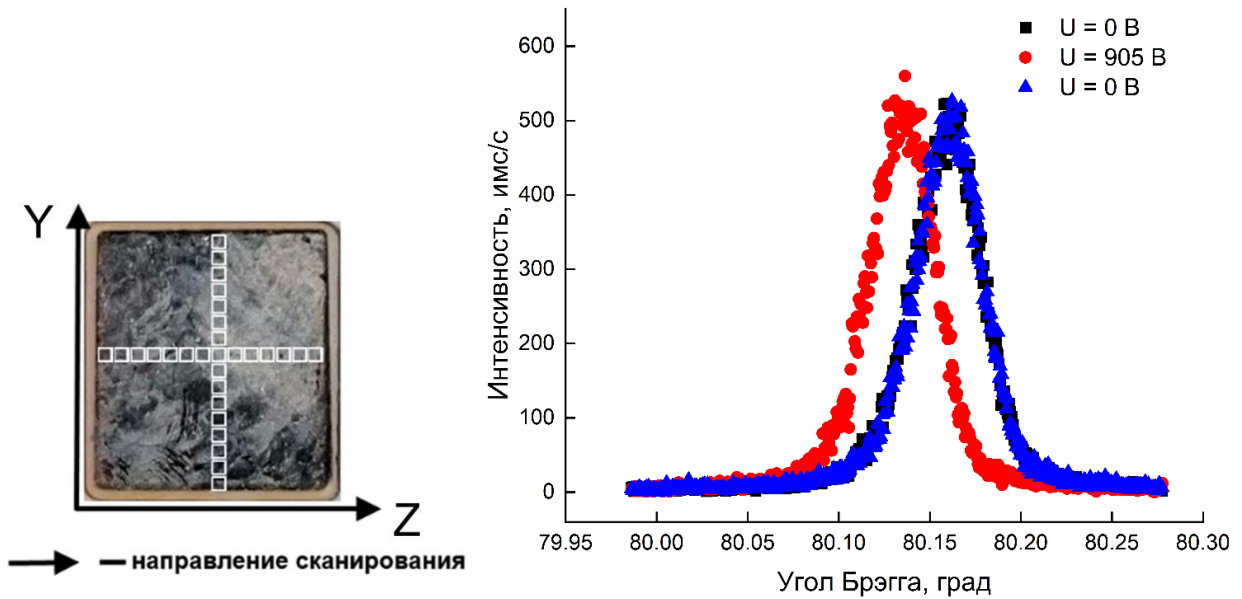


Рисунок 19. Фото с выделенными зонами сканирования кристалла вдоль Y- и Z- осей. Пример серии КДО, измеренных в автоматическом режиме с переключением высокого напряжения на исследуемом кристалле ЛГС (770).

Величина сдвига дифракционной кривой при приложении внешнего электрического поля в среднем составило 83.38 угл.сек. 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.сек., $\Delta d/d = 8.73 \times 10^{-6}$. На рисунках 20, 21 представлены значения вариации FWHM, пьезоэлектрического модуля и $\Delta d/d$ в зависимости от координаты на кристалле.

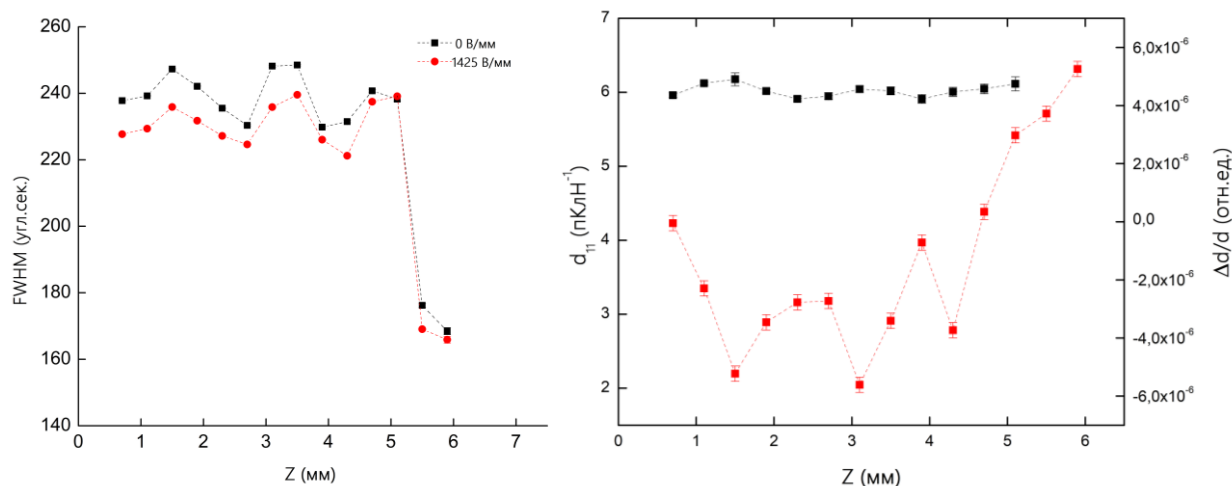


Рисунок 20. (а) вариация FWHM КДО при сканировании с подачей внешнего электрического поля; (б) пьезоэлектрического коэффициента d_{11} и $\Delta d/d$ вдоль оси сканирования Z .

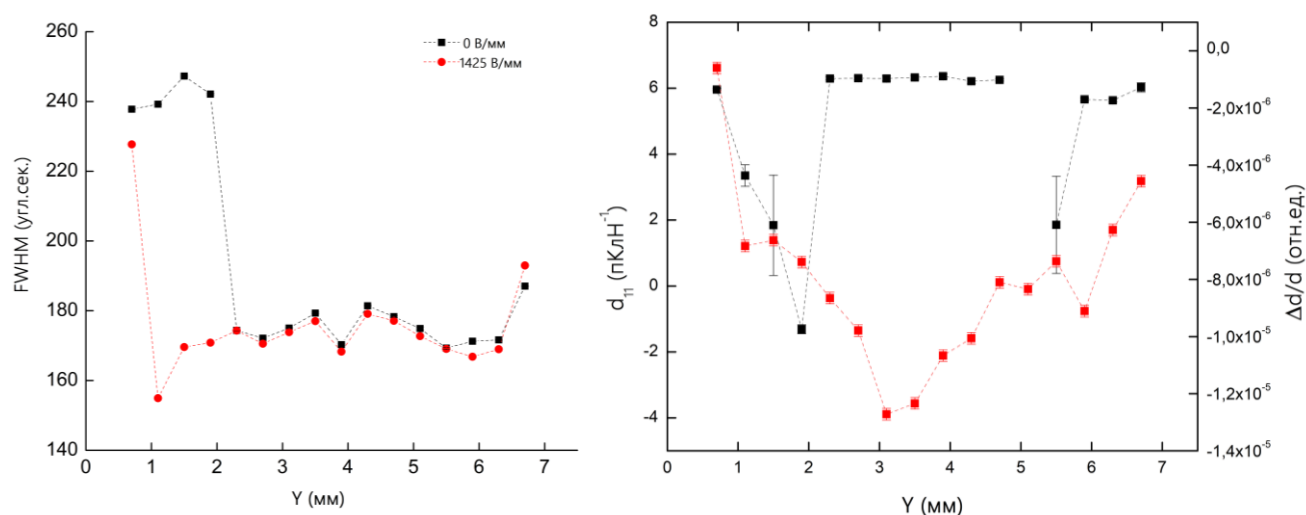


Рисунок 21. (а) вариация FWHM КДО при сканировании с подачей внешнего электрического поля; (б) пьезоэлектрического коэффициента d_{11} и $\Delta d/d$ вдоль оси сканирования Y .

Таблица 3. Значения FWHM при подаче внешнего электрического поля на кристалл ЛГС (770) по Z -оси.

Координата на кристалле по Z -оси, мм	FWHM, угл.сек	Ошибка	FWHM, угл.сек	Ошибка
	Напряжение, 0 В		Напряжение, 905 В	
0.7	237.79	0.19	227.69	0.21

1.1	239.23	0.14	229.37	0.11
1.5	247.28	0.19	235.88	0.22
1.9	242.10	0.18	231.77	0.18
2.3	235.53	0.15	227.20	0.28
2.7	230.35	0.24	224.63	0.29
3.1	248.15	0.26	235.86	0.26
3.5	248.50	0.26	239.56	0.21
3.9	229.83	0.28	226.07	0.28
4.3	231.50	0.35	221.22	0.45
4.7	240.75	0.39	237.48	0.21
5.1	238.24	0.49	239.13	0.36
5.5	176.20	0.57	169.06	0.32
5.9	168.45	1.06	165.87	1.02

Таблица 4. Значения FWHM при подаче внешнего электрического поля на кристалл ЛГС (770) по Y-оси.

Координата на кристалле по Y-оси, мм	FWHM, угл.сек	Ошибка	FWHM, угл.сек	Ошибка
	Напряжение, 0 В		Напряжение, 905 В	
0.7	237.79	0.19	227.69	0.21
1.1	239.24	0.14	154.92	0.29
1.5	247.28	0.19	169.57	0.16
1.9	242.10	0.18	170.82	0.18
2.3	174.37	0.23	174.31	0.28
2.7	172.11	0.27	170.54	0.20
3.1	175.03	0.14	173.84	0.20
3.5	179.32	0.26	177.02	0.21
3.9	170.28	0.19	168.26	0.24
4.3	181.43	0.19	179.12	0.25
4.7	178.30	0.22	177.11	0.16

5.1	174.89	0.49	172.71	0.31
5.5	169.29	0.27	169.06	0.32
5.9	171.26	0.15	166.80	0.19
6.3	171.65	0.13	168.97	0.14
6.7	187.06	0.14	192.99	0.15

Результаты рентгенодифракционного сканирования при угле Брэгга 80.16° пьезоэлектрического модуля d_{11} вдоль центральной части кристалла по взаимно перпендикулярным направлениям показали наличие локальных колебаний относительного межплоскостного расстояния и пьезомодуля. При воздействии внешнего электрического поля наблюдалось уменьшение полуширин дифракционных кривых (таблицы 3, 4), что может говорить о компенсации локальных напряжений, связанных с дефектами структуры.

Полученные значения модуля хорошо согласуются с ранее опубликованными данными [86, 119, 126, 127].

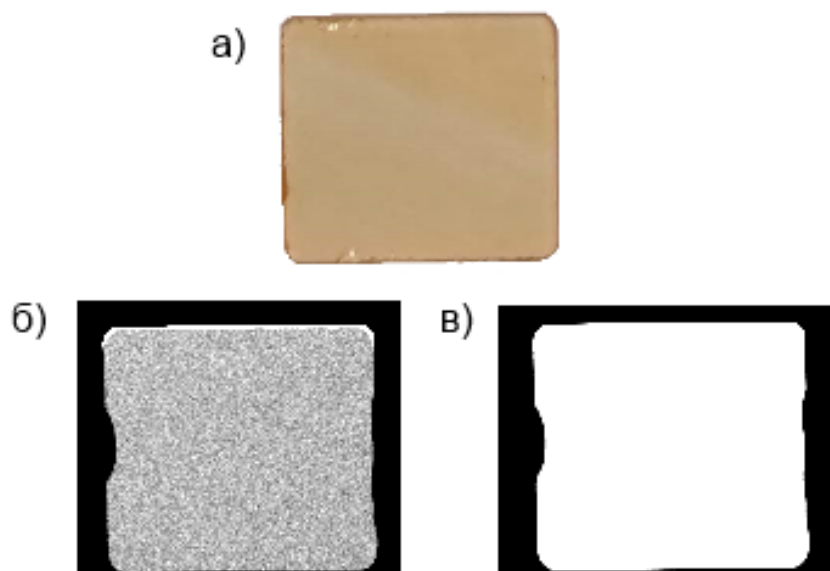


Рисунок 22. (а) фотография кристалла лангасита. Двумерная карта распределения Ga (б) и La (в) по данным рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре ORBIS micro-XRF (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН).

Проводимый одновременно с дифракционными измерениями локальный рентгенфлуоресцентный 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 межплоскостного расстояния и пьезоэлектрическим модулем. Проведенное рентгенофлуоресцентное картирование на установке ORBIS micro-XRF (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН) показало отсутствие вариации состава в кристалле (рисунок 22), что объясняется недостаточной чувствительностью прибора.

3.2. Картирование локального относительного состава, относительного межплоскостного расстояния и пьезоэлектрического модуля d_{11} монокристалла лангатата

Аналогичные исследования проводились на кристалле лангатата (ЛГТ) рефлекса 770. Для определения взаимосвязи локального элементного состава и величины пьезомодуля в каждой из исследуемых точек поверхности измеряли кривые дифракционного отражения, а также выход флуоресцентного сигнала в диапазоне значений энергии 2–20 кэВ.

Проведенное рентгенофлуоресцентное картирование на установке ORBIS micro-XRF (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН) не показало существенной вариации состава в кристалле (рисунок 23) и связано с недостаточной чувствительностью спектрометра.

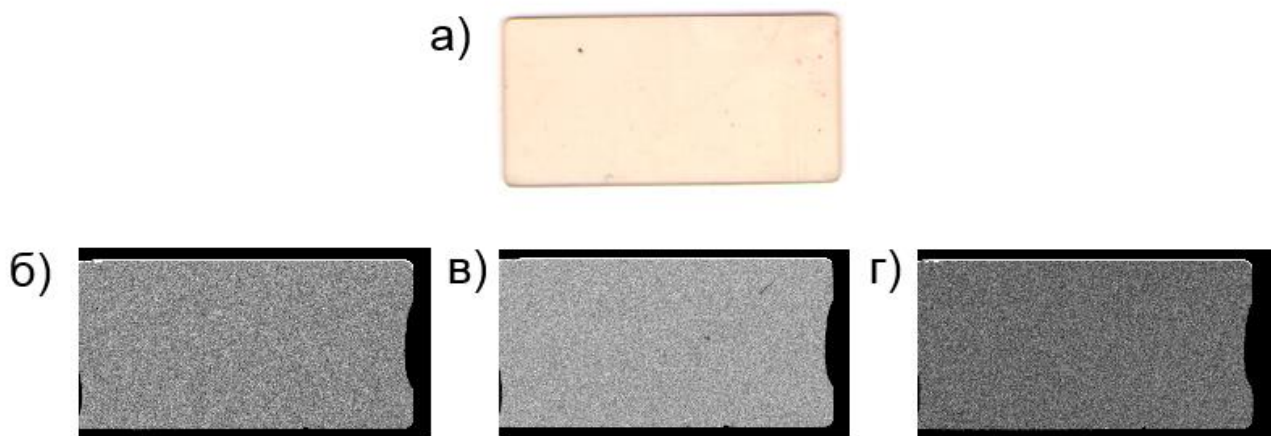


Рисунок 23. (а) фотография кристалла лангатата. Двумерная карта распределения Ga (б), La (в) и Ta (г) по данным рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре ORBIS micro-XRF (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН).

В настоящей работе был проведен качественный элементный анализ совместно с измерением дифракционных кривых на экспериментальной станции «EXAFS-D» источника синхротронного излучения. Для ЛГТ рефлекса 770 длина волны излучения составила $\lambda = 1.175 \text{ \AA}$, при угле дифракции $\Theta = 88.96^\circ$. Размер пучка на образцах составлял $0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$. На рисунке 24 приведен один из флуоресцентных спектров образца. Идентифицированы следующие флуоресцентные линии образца: №1 – La L_α , $E = 4.65 \text{ кэВ}$; №2 – La $L_{\beta 1}$ – 5.04 кэВ ; №3 – La $L_{\beta 2}$ – 5.38 кэВ ; №4 – Ta L_α – 8.15 кэВ ; №5 – Ga K_α – 9.25 кэВ ; №6 – Ga $K_{\beta 1}$ – 10.26 кэВ . Ввиду близких значений энергий выхода флуоресценции ряда элементов флуоресцентные линии накладывались друг на друга: линия №3 суперпозиция линий: La $L_{\beta 2}$ – 5.38 кэВ и Cr K_α – 5.4 кэВ . (линия хрома принадлежит электрическим контактам, нанесенным на образец), линия №5 – наложение линий Ta $L_{\beta 1}$ – 9.34 кэВ и Ga K_α – 9.25 кэВ , линия №6 - наложение линий упругого рассеяния падающего излучения $E = 10.55 \text{ кэВ}$, неупругого (комптоновского) рассеяния падающего излучения $E_c = 10.18 \text{ кэВ}$ и Ga $K_{\beta 1}$ $E = 10.26 \text{ кэВ}$.

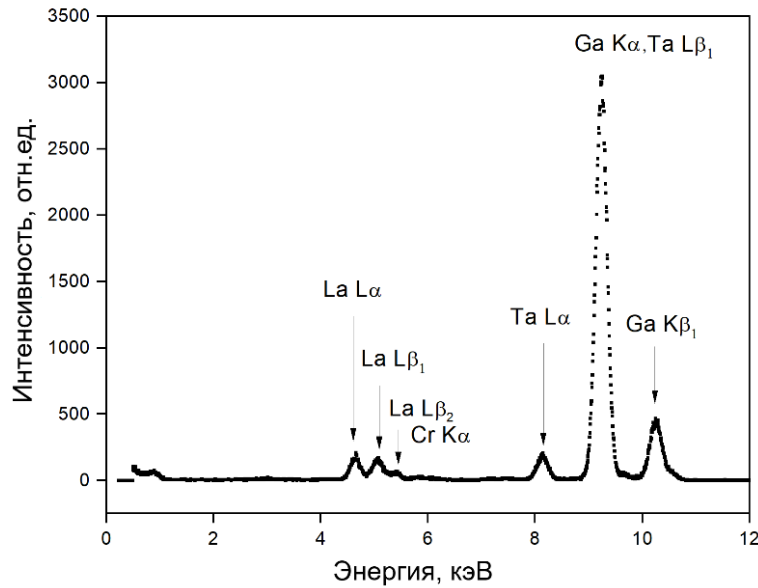


Рисунок 24. Пример спектра флуоресцентного излучения монокристалла лангатата ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$)

Для каждой линии спектра были выбраны границы интегрирования равные 2.5 FWHM (полная ширина линии на половине высоты). Площади линий, относящиеся к лантану ($S_{\text{La } L\alpha}$ и $S_{\text{La } L\beta}$), суммировались (S_{La}). Для других атомов приняты обозначения $S_{\text{Ga}} = S_{\text{Ga } K\alpha} + S_{\text{Ga } K\beta}$ и $S_{\text{Ta}} = S_{\text{Ta } L\alpha} + S_{\text{Ta } L\beta}$. Границы выбранных интервалов при обработке спектров разных точек образца не изменялись.

Проведен расчет независимых отношений $R_{ik} = S_i/S_k$, где индексы i, k – обозначают флуоресцирующие элементы кристалла. Абсолютная погрешность значения площади S_i под пиком в спектре принималась равной $\Delta S_i = (N_i)^{1/2}$, где N_i – сумма отсчетов в каналах. Выражение $(N_i)^{1/2}/N_i$ дает относительную погрешность значения площади, а абсолютная погрешность $\Delta R_{ik \text{ abs}}$ – отношение площадей двух пиков.

$R_{ik} = S_i/S_k$ определялась по формуле,

$$\Delta R_{ik \text{ abs}} = \sqrt{\frac{(N_i)^{1/2}}{N_i} + \frac{(N_k)^{1/2}}{N_k}} * R_{ik} \quad (15)$$

Критерий Пирсона χ^2 рассчитан по уравнению (16),

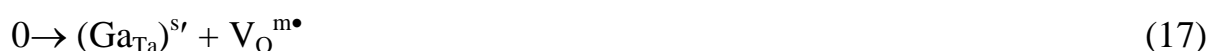
$$\chi^2 = \sum_i^N \left(\frac{R_{ei} - R_{Mi}}{\sigma_{ei}} \right)^2 \quad (16)$$

где R_{ei} – экспериментальное значение R , σ – величина погрешности, R_{Mi} – значение R (по модели подгонки). Суммирование по i от 1 до N , где N – полное число экспериментальных точек. Значения вероятности P для соответствующего числа степеней свободы определялись с использованием данных [128], а в таблице 5 даны критерии Пирсона (χ^2) и соответствующие значения вероятности правильности выбранной модели (P).

Таблица 5. Критерии Пирсона (χ^2) и значения вероятности правильности выбранной модели (P)

	χ^2	P
d_{11}	2.01	$P > 0.90$
R_{LaTa}	10.2	$P > 0.3$
R_{GaTa}	1.67	$P > 0.95$

Согласно [121] в кристаллах ЛГТ (общий кристаллохимический состав $La_3(Ga^{3+}_{0.5}Ta^{5+}_{0.5})(1)Ga_3(2)Ga_2(3)O_{14}$) могут образовываться вакансии в позиции La ($V_{La}^{n'}$) и в кислородных позициях ($V_O^{m\bullet}$), реже в тригонально-пирамидальной позиции Ga(3) ($V_{Ga}^{p'}$), а также появляться антиструктурные дефекты: $(Ga_{Ta})^{s'}$ ($Ta^{5+} < Ga^{3+}$) и $(Ta_{Ga})^{q\bullet}$ ($Ta^{5+} > Ga^{3+}$), т.е. изменение соотношения Ga и Ta в пределах одной кристаллографической позиции:



Как следует из рисунка 25 (а), при переходе от точки 1 к точке 7, соотношения R_{GaTa} и R_{LaTa} увеличиваются, что можно объяснить уменьшением содержания тантала (соответственно увеличением содержания галлия) - $(Ga_{Ta})^{s'}$ (уравнение 17). Увеличение соотношения R_{GaTa} наблюдается при переходе от периферии к центру кристалла, так как во время ростового процесса Ga_2O испаряется с периферии, что приводит к нестехиометрии кристалла. Заметим, что квазихимические уравнения 17 и 18 реализуются при выращивании кристаллов

ЛГТ в направлении $Y54^\circ$, а уравнения 19 и 20 характерны для Z-кристаллов [121]. Реальный кристаллохимический состав кристаллов лангатата с учетом всех возможных точечных дефектов может быть описан в общем виде как $(La_{3-x}\square_x)(Ga^{3+}_{0.5-y}Ta^{5+}_y)(1)Ga_3(2)(Ga_{2-z}\square_z)(3)(O_{14-v}\square_v)$, где \square - вакансии.

Для средней, наиболее однородной по составу части кристалла, при движении от периферии к центру, его цвет меняется от практически бесцветного до светло-оранжевого, что характерно для изученного нами образца ЛГТ. Цвет и оттенок образцов обусловлены кислородными вакансиями [121], содержание которых увеличивается с увеличением R_{GaTa} (рисунок 25, а).

Для других спектральных линий (например, $R_{GaLa} = S_{Ga} / S_{La}$) изменения отношений под пиками в различных точках монокристалла имеют большие отношения погрешности измерения к величине эффекта, что не позволяет их надежно обнаруживать. Изменения до (5–7) % наблюдались для меньшей по массовой концентрации тантала в образце от центра к периферии кристалла.

Пьезоэлектрический модуль d_{11} был измерен в 7 точках кристалла. Величина сдвига дифракционной кривой при приложении напряжения в -588.5 В варьировалась от 118 до 122.3 угл.с. Данным сдвигам соответствует изменение межплоскостного расстояния $\Delta d/d = 1.1 \times 10^{-5}$. Для набора статистики внешнее электрическое поле в каждой точке подавало циклами: без поля, с полем, без поля. Также такие измерения позволили учесть температурный уход дифракционных кривых в течение эксперимента. Всего в каждой точке было измерено по 10 циклов. На рисунке 25 (б) представлены значения пьезоэлектрического модуля в зависимости от координаты на кристалле.

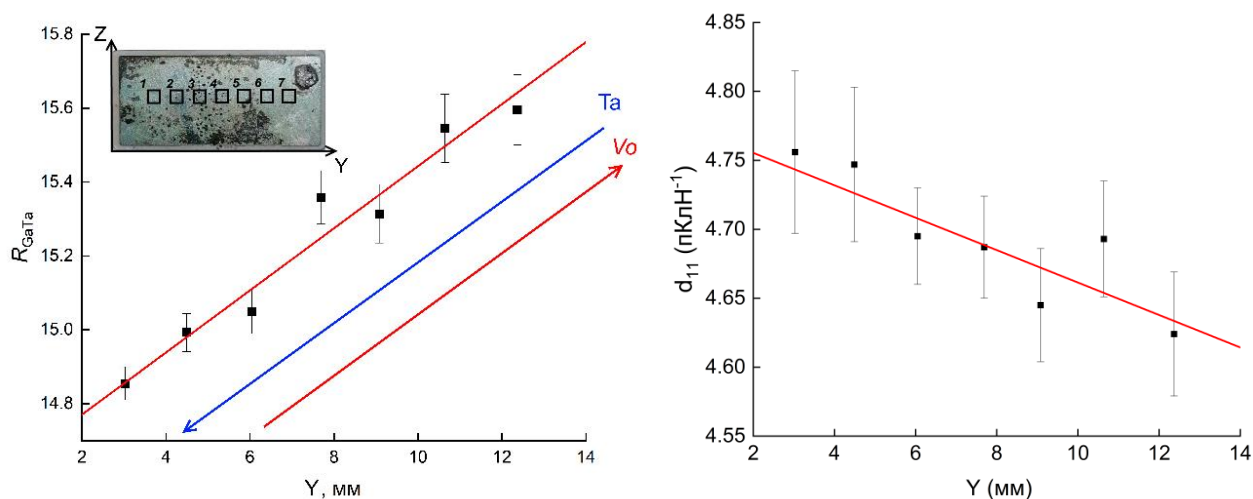


Рисунок 25. а) Отношение площадей R_{GaTa} пиков флуоресценции при сканировании по площади образца. Стрелки условно показывают увеличение содержания Ta и количества вакансий кислорода V_O ; б) изменение величины пьезомодуля d_{11} вдоль Y оси кристалла.

Таблица 6. Результаты измерений рефлекса 770 кристалла лангатата и значения полученного пьезоэлектрического модуля d_{11}

Координата по Y, мм	Пьезомодуль d_{11} , Кл/Н	FWHM, угл.с.	
		Без поля	С полем
3.03	4.75±0.03	524±4	522±4
4.49	4.72±0.04	476±4	472±4
6.05	4.68±0.04	460±3	457±3
7.69	4.67±0.05	463±4	449±4
9.08	4.63±0.03	449±4	441±4
10.64	4.70±0.05	479±4	472±4
12.37	4.56±0.06	457±4	434±4

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) [40]. 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.

Также была проведена рентгеновская топография кристалла лангатата, как и в случае кристалла лангасита, кристалл лангатата также имеет структурные дефекты в виде полос роста (рисунок 26).

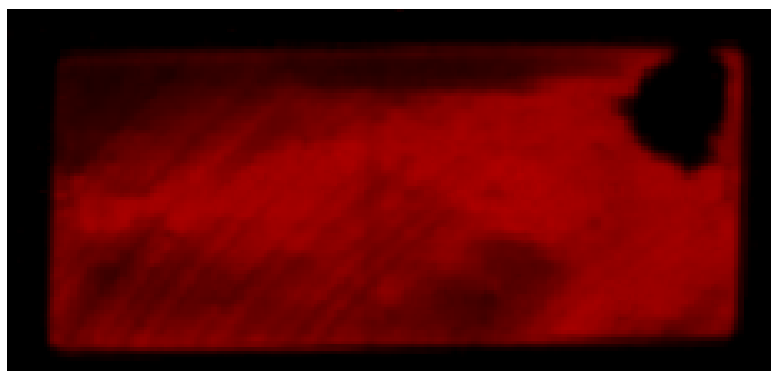


Рисунок 26. Рентгеновская дифракционная топография кристалла $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (440).

По результатам рентгеновской топографии было проведено дополнительное сканирование на экспериментальной станции «EXAFS-D» методом рентгеновской дифракции при угле Брэгга 88.99° в области кристалла с выраженными полосами роста распределения относительного межплоскостного расстояния и пьезомодуля d_{11} . Размер пучка на образце составил 0.48×0.48 мм. В обоих направлениях сканирования наблюдалась вариация $\Delta d/d$ и d_{11} , с монотонным уменьшением пьезоэлектрического модуля. При приложении внешнего постоянного электрического поля напряженностью 3507.7 В/мм наблюдалось уширение дифракционных кривых. Вдоль оси Y сканирования в зоне с резким уменьшением d_{11} и ростом $\Delta d/d$ наблюдалось уменьшение полуширин дифракционных кривых. Подобное изменение полуширин дифракционных кривых может объясняться компенсацией или ростом локальных напряжений.

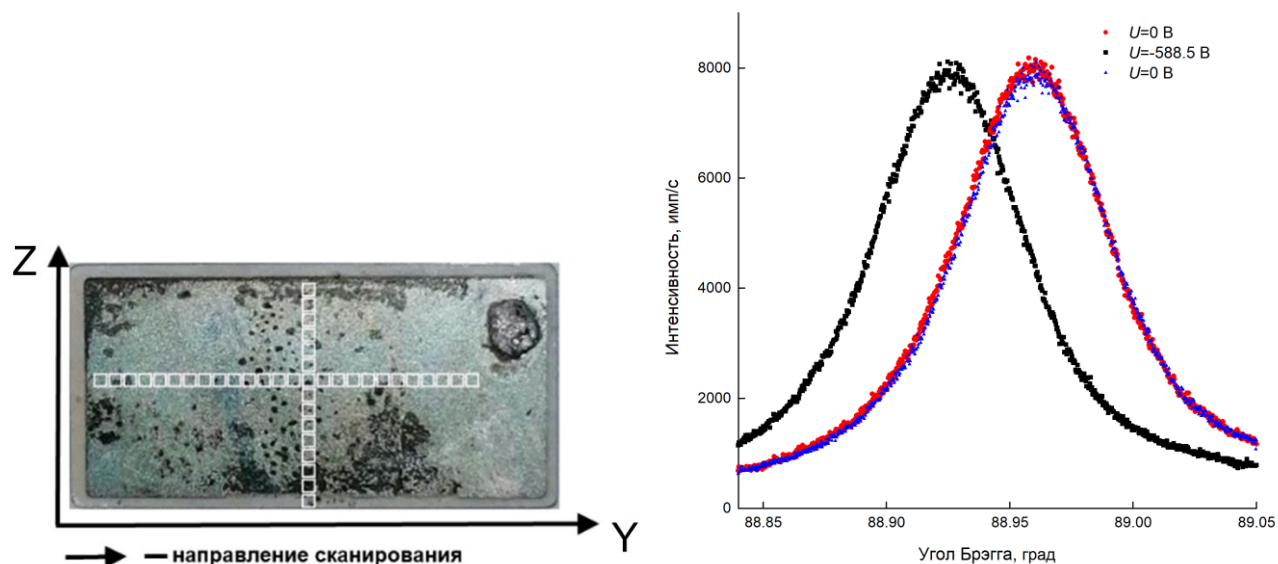


Рисунок 27. Фото с выделенными зонами сканирования кристалла вдоль Y - и Z -осей. Пример цикла измерений дифракционных кривых в автоматическом режиме с переключением высокого напряжения на исследуемом пьезокристалле лангатата (770).

Таблица 7. Значения FWHM при подаче внешнего электрического поля на кристалл ЛГТ (770) по Y -оси.

Координата на кристалле по Y -оси, мм	FWHM, угл.сек	Ошибка	FWHM, угл.сек	Ошибка
	Напряжение, 0 В		Напряжение, 912 В	
1.48	358.34	0.28	380.74	0.40
1.96	420.05	0.71	451.50	0.41
2.44	305.84	0.49	324.86	0.46
2.92	321.25	0.41	340.03	1.04
3.4	367.91	0.41	394.09	0.89
3.88	359.32	0.85	391.56	1.15
4.36	326.09	0.72	349.95	0.91
4.84	298.75	0.68	326.63	1.01
5.32	329.12	0.85	370.84	0.97
5.8	337.59	0.63	362.27	1.39

6.28	324.35	1.22	338.42	1.16
6.76	318.90	2.20	342.34	1.38
7.24	313.56	1.29	355.48	1.91
7.72	311.56	1.23	351.89	1.52
8.2	324.91	1.63	361.17	2.09
8.68	336.36	1.84	383.22	1.96
9.16	321.65	2.17	360.26	1.49
9.64	373.98	0.96	364.95	1.26
10.12	354.73	1.89	344.34	1.83
10.6	349.90	1.66	338.97	2.27
11.08	388.87	1.27	351.42	1.67
11.56	377.53	1.30	350.90	2.74
12.04	352.87	2.57	354.36	5.14
12.52	356.42	2.18	371.03	2.37

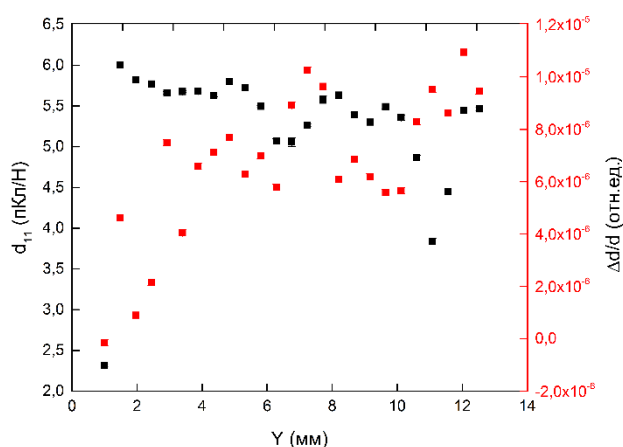
Таблица 8. Значения FWHM при подаче внешнего электрического поля на кристалл ЛГТ (770) по Z-оси.

Координата на кристалле по Z-оси, мм	FWHM, угл.сек	Ошибка	FWHM, угл.сек	Ошибка
	Напряжение, 0 В		Напряжение, 912 В	
1	294.61	0.57	298.01	0.57
1.48	384.24	0.37	494.57	0.48
1.96	335.27	0.50	384.24	0.53
2.44	360.49	0.39	420.78	0.36
2.92	332.92	0.29	373.31	0.32
3.4	359.10	0.32	394.63	0.45
3.88	387.81	0.44	445.84	0.67
4.36	355.04	0.28	400.45	0.51
4.84	312.06	0.22	360.45	0.63
5.32	371.38	0.50	427.13	0.46

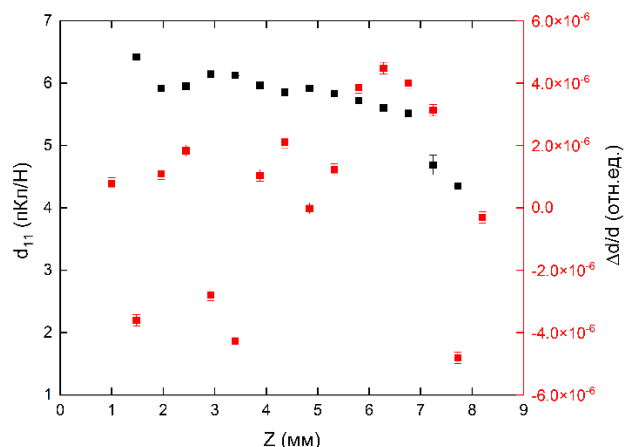
5.8	358.07	0.38	404.30	0.47
6.28	337.03	0.39	368.80	0.48
6.76	309.56	0.42	337.64	0.22
7.24	289.52	0.87	305.51	2.77
7.72	339.81	0.56	389.37	0.70
8.2	408.44	0.38	488.75	0.76

а)

б)



в)



г)

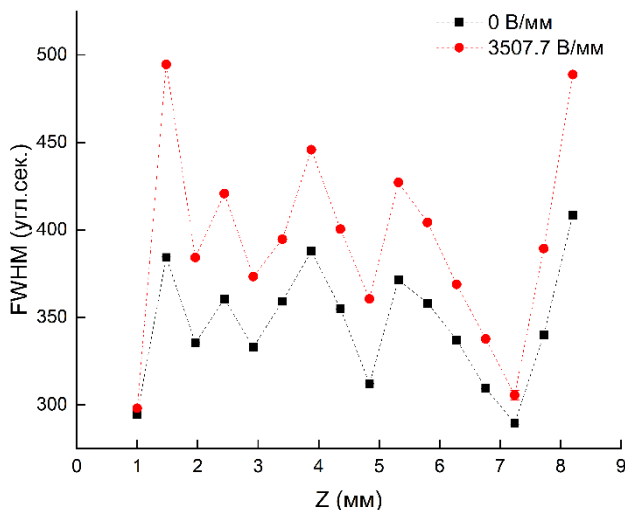
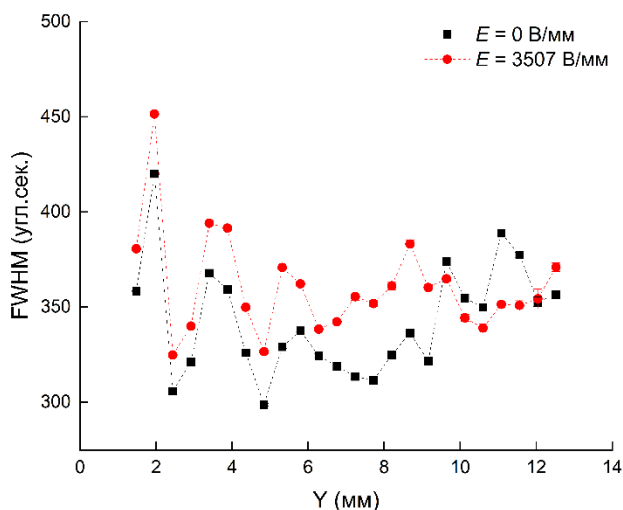


Рисунок 28. Зависимость d_{11} и $\Delta d/d$ вдоль сканирования а) по оси Y , б) по оси Z .

Вариация FWHM КДО при сканировании при воздействии внешнего электрического поля: в) вдоль оси Y ; г) вдоль оси Z .

Методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской дифракции в области углов, близких к обратным, проведено картирование локального элементного состава и пьезоэлектрического модуля d_{11} монокристалла лангатата

идеализированного состава $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$. Обнаружена корреляция изменения локального элементного состава образца с величиной пьезоэлектрического модуля на площади около 1 см^2 . Подобная информация может быть полезной для технологии выращивания высококачественных пьезокристаллов. Полученные результаты доказывают существование зависимости величины пьезомодуля d_{11} кристалла лангатата от малых локальных изменений концентрации тантала.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СМЕШАННЫЙ КРИСТАЛЛ $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Смешанный кристалл ниобата танталата лития, исследуемый в данной работе, был выращен методом Чохральского в ИПТМ РАН. Для выращивания кристаллов $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ была использована модернизированная установка НИКА-3М с автоматизированным комплексом управления. В качестве материала тигля была выбрана платина. Тигель имел цилиндрическую форму с диаметром 60 мм и высотой 70 мм. Для приготовления исходной шихты были использованы навески порошков, изготовленные из заведомо выращенных конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 . Исходная шихта имела состав $\text{LiNb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$. Затравочный кристалл был изготовлен из монокристалла LiTaO_3 и ориентирован вдоль кристаллографической оси [001]. Скорость вытягивания кристалла составляла до 1 мм/час при частоте вращения затравки 5...40 об/мин. Таким образом, удалось вырастить кристалл $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ длиной 25 мм и диаметром цилиндрической части 22 мм.

Выращенный кристалл является полидоменным, поскольку это состояние соответствует минимуму энергии полярного кристалла. Для применения данного типа кристаллов в микроэлектронике необходимо повысить его кристаллическое совершенство. С целью получения кристаллов наилучшего структурного совершенства производилась высокотемпературная монодоменизация кристаллов. Процесс монодоменизации позволяет сформировать униполярное состояние кристалла, а также избавиться от макро и микродефектов за счет электродиффузных процессов.

Высокотемпературную электродиффузионную обработку кристалла проводили в печи с программным управлением. Режим монодоменизации конгруэнтного состава кристалла $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ осуществлялся по технологическому процессу, применяемому к конгруэнтным кристаллам LiNbO_3 , который состоит из нескольких этапов:

- нагрев до температуры порядка 1000 °С и выдержка в течение порядка 30 минут;
- подача электрического напряжения и выдержка образца под током в течение порядка 30 минут;
- охлаждение при напряжении со скоростью 100 К/ч до температуры порядка 800 °С;
- отключение напряжения с последующим охлаждением с той же скоростью до комнатной температуры.

Исследуемый кристалл нагревался выше температуры Кюри на 30-50 °С, после чего к нему прикладывалось внешнее электрическое поле напряженностью не менее 10 В/см вдоль полярной оси Z [137].

Добавление тантала к ниобату лития увеличивает температуру плавления T_p и уменьшает температуру Кюри T_c по сравнению с чистым ниобатом лития. По предварительному рентгенофлуоресцентному анализу среднее содержание Та в подготовленном образце составило 8.8%. Для этого состава кристалла температура плавления $T_p = 1290$ °С, а температура Кюри $T_c = 1112$ °С.

В настоящей работе проводились измерения кривых дифракционного отражения (КДО) при воздействии на кристалл внешнего электрического поля, приложенного вдоль оси [10-10] методом дифракции на углы, близкие к обратным. Благодаря заведомо большой разнице пьезоэлектрических модулей у ниобата лития ($d_{22} = 18.9 - 21.0$ пКл/Н) [129–134] и танталата лития ($d_{22} = 7 - 7.5$ пКл/Н) [130, 131] ожидаемая вариация пьезоэлектрических свойств в локальных областях кристалла может проявляться существенно. Для установления корреляции вариации пьезоэлектрических свойств и распределения состава с помощью рентгенофлуоресцентного картирования проводились исследование распределения концентрации тантала по образцу.

Кристалл относится к пространственной группе R3c. Параметры решетки для конгруэнтного ниобата лития составляют $a = 5.1483$ Å, $c = 13.8631$ Å [135], для танталата лития $a = 5.1543$ Å, $c = 13.7835$ Å [136].

Образец был вырезан из верхней части були 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 $285 \pm 1 \text{ мкм}$. Точность ориентации составляла ± 5 угловых минут (рисунок 29).

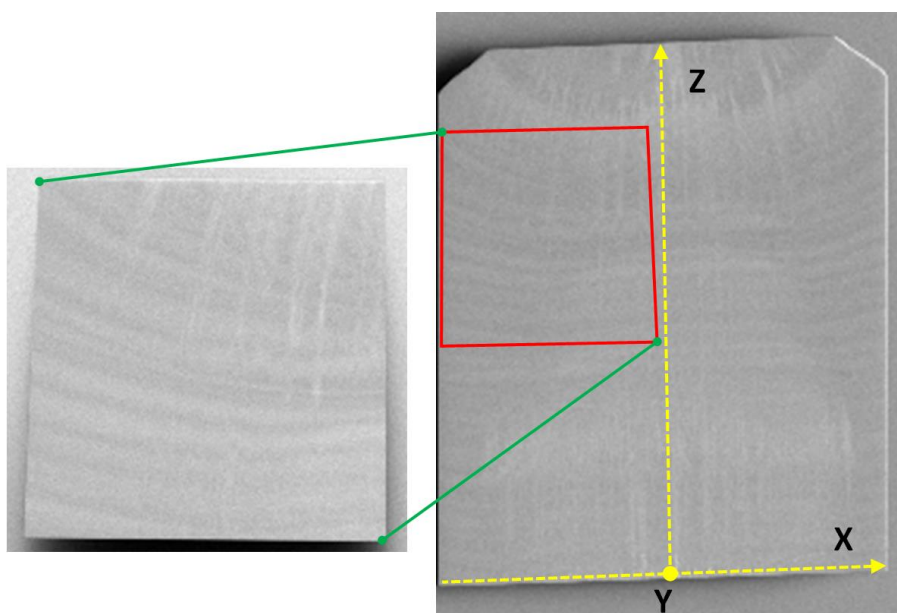


Рисунок 29. Двумерная карта распределения величины комптоновского рассеяния Y-среза були (справа) и её части - исследуемая кристаллическая пластина (слева).

На рисунок 30 представлена рентгеновская топография кристаллического образца $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$ из которого вырезались исследуемые кристаллы. Результат топографии показал сильную неоднородность кристаллической структуры, связанную с дефектами, в частности макродефекты в виде темных пятен и полос размером более 100 мкм. В работе [137] проведенные оптические измерения, а также травление поверхности показало отличие скорости травления на полосах, что говорит о наличии фаз переменного состава, отличного от $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$.

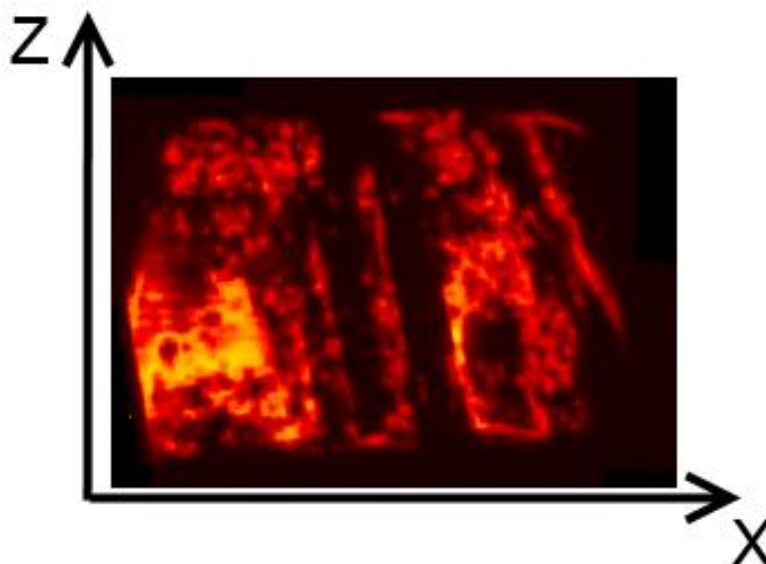


Рисунок 30. Рентгеновская дифракционная топография фрагмента були кристалла $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$ (3-30).

На поверхность подготовленного кристалла методом магнетронного напыления были нанесены электропроводящие контакты из Ag толщиной 70 нм с подслоем из Cr толщиной 30 нм для лучшей адгезии. Площадь контактов была ограничена по краям с отступом порядка 0.5 мм для предотвращения образования электрической дуги через торцы.

4.1. Картирование локального относительного состава, относительного межплоскостного расстояния и пьезоэлектрического модуля d_{22} смешанного кристалла $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Измерения КДО проводились путем сканирования в плоскости поверхности образца XZ в геометрии дифракции на углы, близкие к 90° [107]. Энергия и рефлекс были выбраны с учетом конструкции станции чтобы приблизиться к геометрии обратной дифракции. Размер пучка с энергией $E = 8.48$ кэВ ($\lambda = 1.46 \text{ \AA}$) на образце составлял порядка $0.26 \times 0.26 \text{ мм}^2$. Углы Брэгга монохроматоров составили $\theta_{111} = 13.48^\circ$, $\theta_{440} = 49.57^\circ$. Угол Брэгга образца составлял $\theta = 80.05^\circ$ в геометрии дифракции Брэгга. Определение энергии падающего монохроматического пучка осуществлялось по рентгенофлуоресцентному спектру от исследуемого образца на кремниевый полупроводниковый детектор, разрешение детектора 200 эВ.

Образец фиксировался на стеклянной подложке в кристалл держателе, установленном на сканере дифрактометра. К образцу были подведены тонкие токопроводящие жилы для проведения экспериментов с электрическим полем. Подача постоянного внешнего электрического поля осуществлялась с помощью высоковольтного источника. Напряжение, подаваемое на образец, измерялось лабораторным вольтметром. Подача внешнего электрического поля $U = 451 \pm 0.4$ В ($E = 1503 \pm 0.4$ В/мм) осуществлялась циклами с задержкой между подачей и снятием поля равной 1 минуте. В каждой точке сканируемой зоны измерялось 5 циклов для усреднения исследуемых параметров (пример 1 цикла приведен на рисунок 31). Сканирование областей осуществлялось взаимно перпендикулярными линейными подвижками в плоскости XZ кристалла с шагом 260 мкм. Регистрация дифракционных кривых осуществлялась на точечный сцинтилляционный детектор. Температура в экспериментальном хатче составляла 26.6 ± 0.5 °С.

Плоскость дифракции в эксперименте совпадала с плоскостью XY образца. В такой конфигурации дифракционный пик не чувствителен к сдвиговым деформациям в плоскости YZ, возникающим за счет пьезомодуля d_{24} . Важно отметить, что плоскость дифракции не менялась при сканировании в различных направлениях.

Исследование распределения элементов по поверхности подготовленного образца проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре ORBIS micro-XRF (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН). Прибор оборудован рентгеновской трубкой с родиевым (Rh) анодом (энергия излучения фотонов наиболее интенсивной характеристической серии линий $E[\text{RhK}\alpha] = 20.2$ кэВ).

Исследование элементного состава в режиме двумерного картирования проводилось в вакууме. Сканирование осуществлялось в плоскости поверхности (XZ) образца с использованием сфокусированного рентгеновского пучка размером 30 мкм. Режим работы трубки был выбран следующий: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток накала катода 400 мкА.

Заданная область картирования покрывала всю поверхность исследуемых кристаллов. Шаг между точками составлял 38.5 мкм для обоих направлений. Время накопления спектров в каждой точке составляло 700 мс в режиме счета живого времени (Live time mode). «Мертвое» время (Dead time) в эксперименте не превышало 24%. Анализировалась интенсивность областей (ROI) спектра, соответствующих линиям серий NbK (при 16.6 кэВ) и TaL (при 8.1 кэВ), по которым затем определялось процентное соотношение заданных химических элементов. Полученные спектральные карты обрабатывались алгоритмом программы ORBIS Vision.

Для определения вариации величины пьезоэлектрического коэффициента d_{22} проводилось измерение серий КДО рефлекса 6–60 при взаимоперпендикулярных сканированиях по поверхности кристалла вдоль направлений X и Z образца в заданных областях (рисунок 33). По полученным экспериментальным данным были определены величины угловых смещений и полуширины (FWHM) КДО при внешнем электрическом поле.

Глубина экстинкции для рефлекса 6-60 при $E = 8.48$ кэВ (XRD) составила 8 мкм. Глубина поглощения для линии Ta K_{α} (8.1 кэВ) составила 23.7 мкм (XRF). В основном размер полос роста значительно превышал характерные глубины сбора данных.

Кривые КДО аппроксимировались функцией Лоренца и демонстрировали Лоренцеву форму (рисунок 31). В результате аппроксимации экспериментальных данных определялись такие параметры как, положение максимума кривой и ее полуширина (FWHM).

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 (рисунок 32).

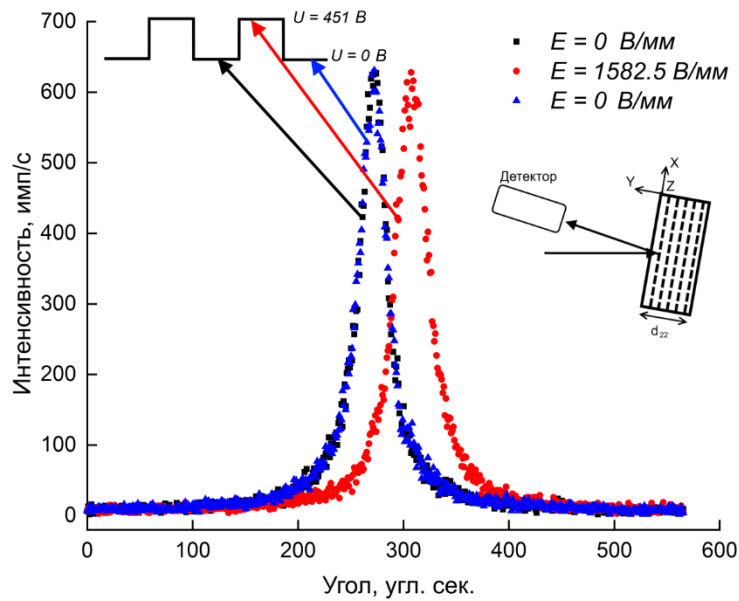
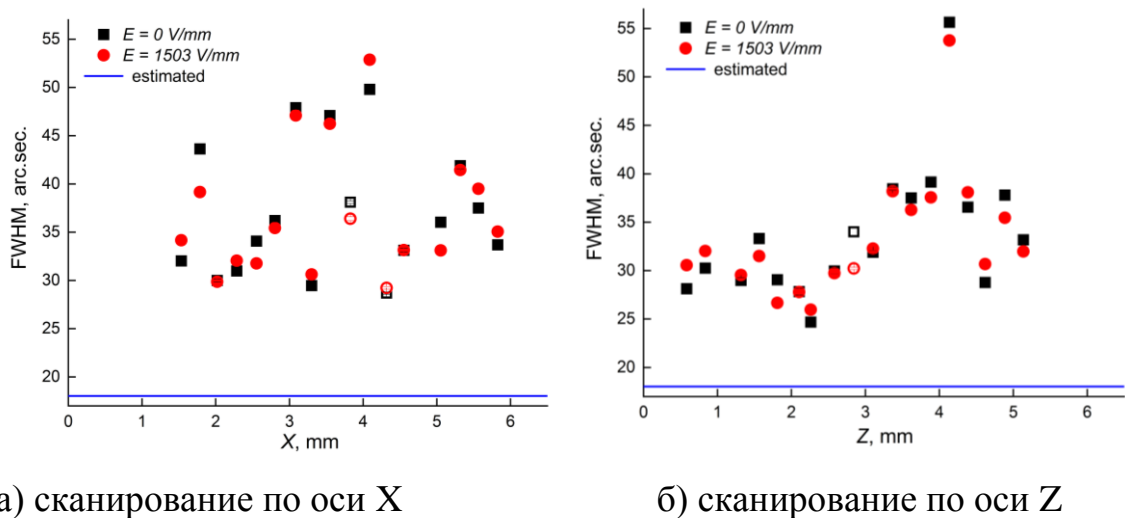


Рисунок 31. Пример цикла измерений дифракционных кривых (рефлекс 6-60) в автоматическом режиме до подачи (черная кривая), во время (красная кривая) и после выключения (синяя кривая) электрического поля напряженностью 1503 В/мм, подаваемого на исследуемый пьезоэлектрический кристалл.

Оценка FWHM кривой качания образца для рентгенооптической схемы дифракции на углы, близкие к 90° может быть рассчитана по формуле (10).

Оцененная ширина двухкристальной кривой качания идеального кристалла $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$ с учетом дисперсии составила 18.03 угл. сек.



а) сканирование по оси X

б) сканирование по оси Z

Рисунок 32. Вариация FWHM КДО при сканировании с подачей внешнего электрического поля: а) вдоль оси X; б) вдоль полярной оси Z (направление роста). Прямой линией (baseline) показано расчетное значение ширины

дифракционного пика. Колотые маркеры соответствуют дефектным областям кристалла с заметным расщеплением пика.

Таблица 9. Значения FWHM при подаче внешнего электрического поля на кристалл $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$ (6-60) по X-оси.

Координата на кристалле по X-оси, мм	FWHM, угл.сек	Ошибка	FWHM, угл.сек	Ошибка
	Напряжение, 0 В		Напряжение, 452 В	
1.53	32.02	0.18	34.17	0.22
1.79	43.63	0.30	39.15	0.17
2.02	30.00	0.15	29.86	0.08
2.29	30.98	0.17	32.04	0.08
2.55	34.08	0.53	31.77	0.39
2.80	36.20	0.13	35.44	0.13
3.09	47.90	0.20	47.10	0.17
3.30	29.47	0.15	30.62	0.13
3.55	47.08	0.13	46.23	0.11
3.83	38.10	0.13	36.39	0.20
4.09	49.80	0.13	52.86	0.36
4.32	28.68	0.13	29.23	0.14
4.55	33.13	0.19	33.15	0.10
5.05	36.03	0.17	33.11	0.19
5.32	41.88	0.31	41.44	0.05
5.56	37.51	0.16	39.49	0.22
5.83	33.69	0.28	35.05	0.13

Таблица 10. Значения FWHM при подаче внешнего электрического поля на кристалл $\text{LiNb}_{0.912}\text{Ta}_{0.088}\text{O}_3$ (6-60) по Z-оси.

Координата на кристалле по Z-оси, мм	FWHM, угл.сек	Ошибка	FWHM, угл.сек	Ошибка
	Напряжение, 0 В		Напряжение, 452 В	
0.58	28.13	0.37	30.56	0.16
0.84	30.26	0.26	32.02	0.36
1.32	28.99	0.26	29.54	0.33
1.56	33.32	0.30	31.51	0.11
1.81	29.06	0.23	26.67	0.19
2.10	27.83	0.37	27.79	0.25
2.26	24.68	0.27	25.97	0.33
2.58	29.97	0.30	29.74	0.06
2.84	34.01	0.51	30.22	0.11
3.10	31.90	0.19	32.28	0.22

3.37	38.45	0.16	38.19	0.19
3.62	37.51	0.21	36.27	0.18
3.89	39.15	0.17	37.56	0.10
4.14	55.64	0.20	53.76	0.38
4.39	36.56	0.33	38.08	0.11
4.62	28.77	0.14	30.67	0.14
4.89	37.80	0.11	35.46	0.17
5.14	33.18	0.13	31.98	0.09

На рисунок 33 показана карта распределения интенсивности флуоресценции Ta, позволяющая получить распределение содержания тантала в образце. Эти распределения были получены для участков, на которых проводилось сканирование пьезосвойств.

Точность определения пьезоэлектрического коэффициента d_{22} рассчитывалась путем усреднения значений сдвига КДО циклов при приложении внешнего электрического поля. Значения сдвигов КДО, полученные в результате обработки данных, рассматривались как набор независимых измерений. Относительные погрешности толщины образца и приложенного напряжения при расчете пьезоэлектрического коэффициента d_{22} не превышали 1%. Наиболее существенный вклад в погрешность определяемого d_{22} вносили нестабильность СИ и температурный дрейф. Разброс относительных погрешностей d_{22} составил 0.25-1.8%.

На рисунке 34 приведено распределение величины пьезомодуля d_{22} при сканировании вдоль оси X и вдоль полярной оси Z (направление роста). Сравнение величин пьезомодулей со значениями концентрации Ta (рисунок 33) показало рост пьезомодуля d_{22} с уменьшением концентрации Ta.

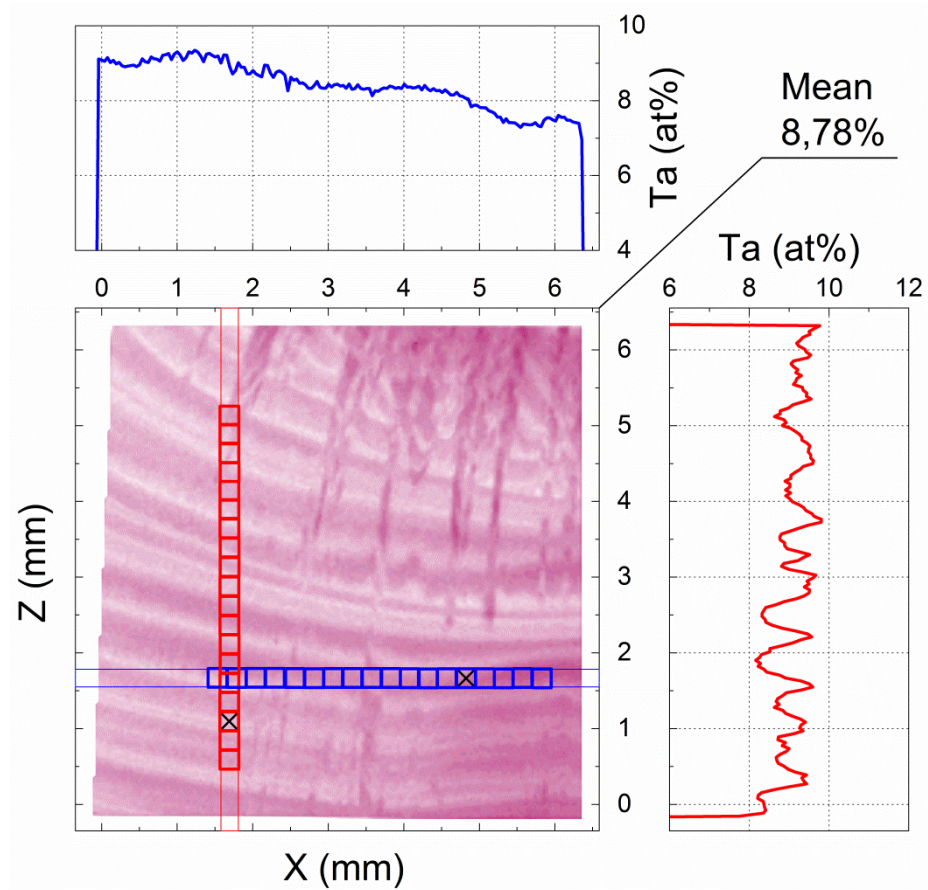
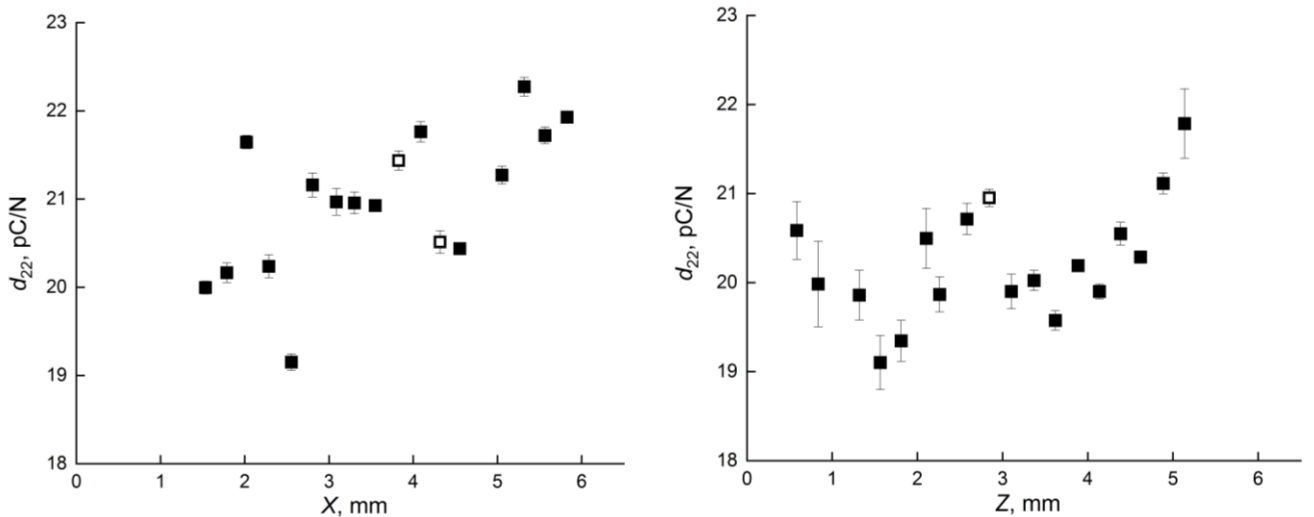


Рисунок 33. Двумерная карта распределения Ta по данным рентгенофлуоресцентного анализа. Выделенные цветом области соответствуют локальным сканированиям методом дифракции синхротронного излучения. Крестами обозначены области, в которых было перекопление СИ. Сверху и справа представлены профили распределения концентрации Ta вдоль соответствующих сечений.



а) сканирование по оси X

б) сканирование по оси Z

Рисунок 34. Распределение величины пьезомодуля d_{22} при сканировании: а) вдоль оси X; б) вдоль полярной оси Z (направление роста) по данным рентгеновской дифрактометрии на углы, близкие к 90° . Колотые маркеры соответствуют дефектным областям кристалла с заметным расщеплением пика.

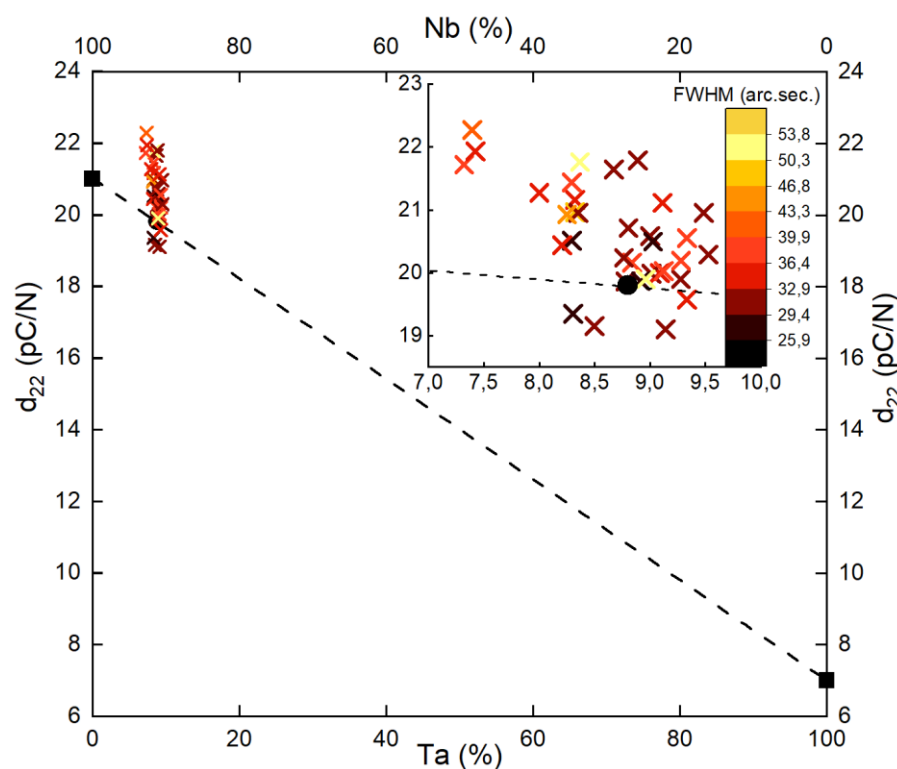


Рисунок 35. Зависимость величины пьезомодуля d_{22} от концентрации Ta по данным рентгеновской дифрактометрии на углы, близкие к 180° и рентгенофлуоресцентного анализа. Пунктирной линией показано расчетное значение пьезоэлектрического коэффициента d_{22} в соответствии с законом Вегарда исходя из литературных данных. На графике во вставке показано распределение в цвете FWHM КДО в зависимости от d_{22} и концентрации Ta. Черным круглым маркером обозначено значение d_{22} измеренное квазистатическим методом.

Сравнительный анализ данных, полученных методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) и рентгеновской дифракции на углы, близкие к обратным показал наличие корреляции между ростом пьезомодуля 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 пьезомодуля 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 пьезомодуля $\langle d_{22} \rangle$, 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 [138]. 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.

Полученные экспериментальные данные показывают, что высокочувствительные измерения пьезоэлектрических констант кристаллов рентгенодифракционными методами с высокой точностью позволяет сопоставить изменение пьезоэлектрических свойств материала с вариацией состава, что крайне актуально для дизайна материалов с заданными характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 при измерении параметра решетки при нарушении стехиометрического состава или под влиянием внешних воздействий составила $\Delta d/d = 3 \times 10^{-7}$. Показано, что данный спектрометр позволяет определять изменение параметра решетки под внешним электрическим полем с точностью не хуже 1-2%.
2. Получено двумерное распределение межплоскостного расстояния кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, показавшее поле деформаций кристаллической решетки. Получены данные по распределению пьезоэлектрического коэффициента d_{11} вдоль Y- и Z-осей центральной зоны кристалла, которые показали корреляцию с межплоскостным расстоянием.
3. Сканирование кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ показало корреляцию изменения межплоскостного расстояния и отношения Ga:Ta $\sim 2\%$ 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 корреляции 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} .

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СИ – синхротронное излучение

КДО – кривая дифракционного отражения

ЛГС – лангасит

ЛГТ – лангатат

КТГС – катангасита

КЭМС – коэффициент электромеханической связи

ПАВ – поверхностных акустических волн

ОАВ – объемных акустических волн

КТР – коэффициент термического расширения лангасита

FWHM – full width at half maximum (полная ширина на половине высоты)

EXAFS-D – Extended X-ray absorption fine structure - Dispersion (протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения в дисперсионной моде)

БДС – блок детектирования сцинтилляционный (NaI)

ППД – полупроводниковый детектор

IP – Image Plate (запоминающая пластина)

РФЛА – рентгенофлуоресцентного анализа

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gautschi, G. Piezoelectric Sensorics. Force Strain Pressure Acceleration and Acoustic Emission Sensors Materials and Amplifiers / Gustav Gautschi. – Heidelberg.: Springer Berlin, 2002. – 264 p.
2. Jaffe, B. Piezoelectric ceramics / Bernard Jaffe. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 328 p.
3. Properties of PZT-based piezoelectric ceramics between-150 and 250 °C: Tech. Rep. September / Hooker M.W. – Hampton, Virginia: National Aeronautics and Space Administration, 1998. – 30 p.
4. Стасевич, В.Н. Технология монокристаллов / В.Н. Стасевич. – М.: Радио и связь, 1990. – 272 с.
5. Кристаллография: учебное пособие для вузов / М.П. Шаскольская. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 376 с.
6. Кэди, У. Пьезоэлектричество и его практические применения / У. Кэди; пер. с англ. Б. Н. Достовалова и В. П. Константиновой под ред. А.В. Шубникова. – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 720 с.
7. Панич, А.А. Кристаллические и керамические пьезоэлектрики / А.А. Панич, М.А. Мараховский, Д.В. Мотин // Инженерный вестник Дона. – 2011. – Т. 15. – № 1. – С. 53 - 64.
8. Балышева, О.Л. Б21 Материалы для акустоэлектронных устройств: учеб. пособие / О.Л. Балышева. – СПб, ГУАП, 2005. – 50 с.
9. Rao, S. S. Piezoelectricity and its use in disturbance sensing and control of flexible structures: a survey / S.S. Rao and M. Sunar // Applied Mechanics Reviews. – 1994. – V. 47. – № 4. – P. 113 - 123.
10. Loewy, R.G. Recent developments in smart structures with aeronautical applications / R.G. Loewy // Smart Materials and Structures. – 1997. – V. 6. – № 5. – P. 11 - 42.

11. Wise, S. A. Displacement properties of RAINBOW and THUNDER piezoelectric actuators / S.A. Wise // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 1998. – V. 69. – № 1. – 33 - 38.
12. Neelakantan, V.A. Model predictive control of a two stage actuation system using piezoelectric actuators for controllable industrial and automotive brakes and clutches / V. A. Neelakantan, G. N. Washington and N. K. Bucknor // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. – 2008. – V. 19. – № 7. – P. 845 - 857.
13. Schitter, G. Scanning probe microscopy at video-rate / G. Schitter and M. J. Rost // *Materials Today*. – 2008. – V. 11. – P. 40 - 48.
14. Zhou, Q. Piezoelectric single crystal ultrasonic transducers for biomedical applications / Q. Zhou K. H. Lam H. Zheng, W. Qiu and K. K. Shung // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 66. – P. 87 - 111.
15. Elrod, S. A. Low-temperature vacuum tunneling microscopy / S.A. Elrod, A. L. de Lozanne and C. F. Quate // *Applied Physics Letters*. – 1984. – V. 45. – № 11. – P. 1240 - 1242.
16. Wang, F. Cryogenic transverse and shear mode properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1-3}\text{Nb}_{2+3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ single crystal with the optimal crystallographic direction / F. Wang, W. Shi, S.W. Or, X. Zhao and H. Luo // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – V. 125. – № 3. – P. 718 - 722.
17. Yurke, B. Cryogenic piezoelectric displacement tester / B. Yurke, P. G. Kaminsky and D. M. Eigler // *Cryogenics*. – 1986. – V. 26. – № 7. – P. 435 - 436.
18. Jung, H. New open-loop actuating method of piezoelectric actuators for removing hysteresis and creep / H. Jung, J. Y. Shim and D. Gweon // *Review of Scientific Instruments*. – 2000. – V. 71. – № 9. – P. 3436 - 3440.
19. Kawamata, A. Non-hysteresis and perfect linear piezoelectric performance of a multilayered lithium niobate actuator / A. Kawamata, H. Hosaka and T. Morita // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2007. – V. 135. – № 2. – P. 782 - 786.
20. Бокарев, В.П. Анизотропия поверхностных свойств кристаллов и ее роль в технологии микроэлектроники / В.П. Бокарев, Г.Я. Красников, Е.С. Горнев // *Наноиндустрия*. – 2019. – Т. 89. – С. 175 - 179.

21. Zhang, J. Piezoelectric effects and electromechanical theories at the nanoscale / Zhang, Jin & Wang, C.Y & Bowen, Chris // *Nanoscale*. – 2014. – 6. – P. 13314 - 13327.
22. Wang, Zhong Lin. ZnO Nanowire and Nanobelt Platform for Nanotechnology / Wang, Zhong Lin // *Mater. Sci. Eng. R*. – 2009. – V. 64. – № 3-4. – P. 33 - 71.
23. Faucher, M. Amplified piezoelectric transduction of nanoscale motion in gallium nitride electromechanical resonators / M. Faucher, B. Grimbert, Y. Cordier, N. Baron, A. Wilk, H. Lahreche, P. Bove, M. François, P. Tilmant, T. Gehin, C. Legrand, M. Werquin, L. Buchailot, C. Gaquière, D. Théron // *Applied Physics Letters*. – 2009. – 94. – P. 233506-233508.
24. Smith, M.B. Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃ / M.B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P.L. Redmond, E.C. Walter, R. Seshadri, L.E. Brus, M.L. Steigerwald // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – № 22. – P. 6955 - 6963.
25. Dunn, S. Strain behavior of thin film PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃ (30/70) examined through piezoforce microscopy / S. Dunn // *J. Appl. Phys.* – 2003. – 94. – P. 5964 - 5968.
26. Zaszczynska, A. Progress in the Applications of Smart Piezoelectric Materials for Medical Devices / A. Zaszczynska, A. Gradys, P. Sajkiewicz // *Polymers (Basel)*. – 2020. – V. 12. – № 11. – P. 2754.
27. Cafarelli, A. Piezoelectric Nanomaterials Activated by Ultrasound: The Pathway from Discovery to Future Clinical Adoption / A. Cafarelli, A. Marino, L. Vannozzi, J. Puigmartí-Luis, S. Pané, G. Ciofani, and L. Ricotti // *ACS Nano*. – 2021. – V. 15. – № 7. – P. 11066-11086.
28. Балышева, О.Л. Б21 Материалы для акустоэлектронных устройств: учеб. пособие / О.Л. Балышева. – СПб, ГУАП, 2005. – 50 с.
29. Haines, J. Neutron powder diffraction and total scattering studies of α - quartz-type piezoelectric materials at high temperature / J. Haines, O. Cambon, D.A. Keen // *Physica B: Condensed Matter*. – 2004. – V. 350, №. 1–3. – P. E979-E981.
30. Weis, R.S. Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure / R.S. Weis and T.K. Gaylord // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 1985. – V. 37. – №4. – P.191 - 203.

31. Акустические кристаллы. Справочник / А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова; под ред. М.П. Шаскольской. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 632 с.
32. Yamada, N. Piezoelectric and elastic properties of lithium niobate single crystals / N. Yamada, T. Niizeki and H. Toyoda // Japanese Journal of Applied Physics. – 1967. – V. 6. – № 2. – P. 151.
33. Smith, R.T. Temperature dependence of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants of lithium tantalate and lithium niobate / R.T. Smith and F.S. Welsh // Journal of Applied Physics. – 1971. – V. 42. – № 6. – P. 2219-2230.
34. Warner, A.W. Determination of elastic and piezoelectric constants for crystals in class (3m) / A.W. Warner, M. Onoe and G.A. Coquin // The Journal of the Acoustical Society of America. – 1967. – V. 42. – № 6. – P. 1223-1231.
35. Патент 2108418 РФ, С1, МКИ6 С 30 В 29/34, 15/00. Способ выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката / О.А. Бузанов. – публ. 1998 г. Б. И. № 10.
36. Патент 2626080 РФ Способ промышленного производства прецизионных пьезоэлектрических чувствительных элементов / В.В. Аленков, Д.Г. Евтушенко, А.Н. Забелин, А.В. Медведев, С.А. Сахаров. – опубл. 2017 г. Б. И. №21.
37. Suhak, Y. Correlation of Electrical Properties and Acoustic Loss in Single Crystalline Lithium Niobate-Tantalate Solid Solutions at Elevated Temperatures / Y. Suhak, D. Roshchupkin, B. Redkin, A. Kabir, B. Jerliu, S. Ganschow, H. Fritze // Crystals. – 2021. – V. 11. – № 4. – P. 398.
38. Rusing, M. Vibrational properties of $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ mixed crystals / M. Rusing, S. Sanna, S. Neufeld, G. Berth, W. G. Schmidt, A. Zrenne // PHYSICAL REVIEW B. – 2016. – V. 93. – № 18. – P. 184305.
39. Roshchupkin, D. Single crystals of ferroelectric lithium niobate–tantalate $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solutions for high-temperature sensor and actuator applications / D. Roshchupkin, E. Emelin, O. Plotitsyna, F. Rashid, D. Irzhak, V. Karandashev, T. Orlova, N. Targonskaya, S. Sakharov, A. Mololkin, B. Redkin, H. Fritze, Y. Suhak, D.

- Kovalev, S. Vadilonga, L. Ortega and W. Leitenberger // *Acta Cryst.* – 2020. – **B76.** – P. 1071 - 1076.
40. Mill, B.V. Langasite-type materials: from discovery to present state / B.V. Mill, Yu.V. Pisarevsky // *Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp.* – 2000. – P. 133 - 144.
41. Милль, Б.В. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ / Б.В. Милль, А.В.Буташин, Г.Г. Ходжабагян, Е. Л. Белоконева, Н. В. Белов // *Докл. АН СССР.* – 1982. – 264:6. – С. 1385 - 1389.
42. Андреев, И.А. Новый пьезоэлектрик лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ – материал с нулевым температурным коэффициентом частоты упругих колебаний / И.А. Андреев, М.Ф. Дубовик // *Письма в ЖТФ.* – 1984. – Т. 10. – №. 8. – С. 487 - 491.
43. Панич, А.А Кристаллические и керамические пьезоэлектрики / А.А. Панич, М.А. Мараховский, Д.В. Мотин // *Инженерный вестник Дона.* – 2011. – Т. 15. – № 1 – С. 53-64.
44. Pisarevsky, Yu.V. Ordered $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals: growth, electromechanical and optical properties / Yu.V. Pisarevsky, B. V. Mill, N. A. Moiseeva, A. V. Yakimov // *Proceedings of EFTF.* – 2004. – P. 216 - 219.
45. Stade, J. Electro-optic, Piezoelectric and Dielectric Properties of Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), Langanite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$) and Langataite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) / J. Stade, L. Bohaty, M. Hengst, R.B. Heimann // *Crystal Research and Technology.* – 2002. – V. 37. – № 10. – P. 1113 - 1120.
46. Kong, H. Growth, properties and application as an electrooptic Q-switch of langasite crystal / H. Kong, J. Wang, H. Zhang, X. Yin, S. Zhang, Y. Liu, X. Cheng, L. Gao, X. Hu, M. Jiang // *J. Crystal Growth.* – 2003. – V. 254. – P. 360 - 367.
47. Masatochi, A. Surface Acoustic Wave Properties of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (langasite) Single Crystals / A. Masatochi, K. Tomoaki, M. Wataru // *Ferroelectrics.* – 1999. – V. 229. – P. 159 - 164.
48. Araki, N. Origin of piezoelectricity for langasite $\text{A}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (A = La and Nd) under high pressure / N. Araki, H. Ohsato, K. Kakimoto, T. Kuribayashi, Y. Kudoh, H.

- Morikoshi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – № 27. – P. 4099 - 4102.
49. Iwataki, T. Mechanism of the piezoelectricity of langasite based on the crystal structures / T. Iwataki, H. Ohsato, K. Tanaka, H. Morikoshi, J. Sato, K. Kawasaki // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – V. 21. – №.10-11. – P. 1409 - 1412.
50. Ohsato, H. Mechanism of Piezoelectricity for Langasite Based on the Framework Crystal Structure / H. Ohsato, T. Iwataki, H. Morikoshi // *Transactions on Electrical and Electronic materials*. – 2012. – V. 13. – №. 2. – P. 51 - 59.
51. Дубовски, А.Б. Влияние состава на упругие свойства лангасита / А.Б. Дубовский, Е.А. Тюнина, Е.Н. Доморощина, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т. 44. – № 5. – С. 601 - 607.
52. Zheng, Y. Growth and characterization of langasite-type $Ba_3TaGa_3Si_2O_{14}$ single crystals / Y. Zheng, J. Xin, H. Kong, H. Chen, E. Shi // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – V. 310. – P. 2284 - 2287.
53. Takeda, H. Growth and piezoelectric properties of $R_3Ga_5SiO_{14}$ and $RCa_4O(BO_3)_3$ (R: rare-earth elements) single crystals / H. Takeda, H. Nakao, S. Izukawa, H. Shimizu, T. N., S. Okamura, T. Shiosaki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V. 408-412. – P. 474 - 479.
54. Chen, J. Growth habits and characterization of $Sr_3NbGa_3Si_2O_{14}$ crystal / J. Chen, E. Shi, Y. Zheng // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – V. 292. – P. 404 - 407.
55. Li, H. Intrinsic Van Der Waals Magnetic Materials from Bulk to the 2D Limit: New Frontiers of Spintronics / H. Li, S. Ruan, Y.-J. Zeng // *Adv. Mater.* – 2019. – V. 31. – № 27. – P. 1900065(34).
56. Ke, C. Modulation of electronic and magnetic properties of monolayer 1T-VSe₂ by ferroelectric LiNbO₃ (0001) surface / C. Ke, J.-Q. Dai, J. Yuan // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2022. – V. 167. – P. 110745.
57. Hao, L. Microstructure and memory characteristics of ferroelectric LiNbO₃/ZnO composite thin films on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates / L. Hao, Y. Li, J. Zhu, Z. Wu, F. Long, X. Liu, W. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 590. – P. 205 - 209.

58. Гуртов, В.А. Физика твердого тела для инженеров / В. А. Гуртов, Р. Н. Осауленко. – М.: Техносфера, 2012. – 560 с.
59. Tagantsev, A. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications / A. Tagantsev, V. Sherman, K. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter // *Journal of Electroceramics*. – 2003. – V. 11. – P. 5 - 66.
60. Lloyd, S. Characterization of a Piezoelectric Buzzer Using a Michelson Interferometer / S. Lloyd, M. Paetkau // *The Physics Teacher*. – 2010. – V. 48. – № 9. – P. 601 - 611.
61. Fialka, J. Comparison of Methods for the Measurement of Piezoelectric Coefficients / J. Fialka, P. Beneš // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. – 2013. – V. 62. – № 5. – P. 1047 – 1057.
62. Liu, J.-M. Piezoelectric coefficient measurement of piezoelectric thin films: an overview / J.-M. Liu, B. Pan, H. L. W. Chan, S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, Z. G. Liu. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2002. – Vol. 75. – № 1-3. – P. 12 – 18.
63. Копьян, В.А. Методы и алгоритм определения полного набора совместимых материальных констант пьезокерамических материалов / В.А. Копьян, А.Н. Соловьев, С.Н. Шевцов. – Ростов н/Д.: Изд-во ЮФУ. – 2008. – 144 с.
64. Magonov, S.N. Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis / S.N. Magonov, M.-H. Whangbo. – New York.: VHS. – 1996. – 323 p.
65. Бухараев, А.А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии / А.А. Бухараев, Д.В. Овчинников, А.А. Бухараева // *Заводская лаборатория*. – 1997. – № 5. – С. 10 – 27.
66. Hidaka, T. Formation and observation of 50 nm polarized domains in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin film using scanning probe microscope / T. Hidaka, T. Maruyama, M. Saitoh, N. Mikoshiba, M. Shimizu, T. Shiosaki, L. A. Wills, R. Hiskes, S. A. Dicarolis, Jun Amano // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 68. – № 17. – P. 2358 - 2359.
67. Gruverman, A. Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films / A. Gruverman, O. Auciello, H. Tokumoto // *Journal of Vacuum*

- Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1996. – V. 14. – № 2. – P. 602 - 605.
68. Weyher, J.L. Orthodox etching of HVPE-grown GaN / J.L. Weyher, S. Lazar, L. Macht, Z. Liliental-Weber, R.J. Molnar, S. Müller, V.G.M. Sivel, G. Nowak, I. Grzegory // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – V. 305. – № 2. – P. 384 - 392.
69. Christman, J.A. Piezoelectric Measurements with Atomic Force Microscopy / J.A. Christman, R.R. Woolcott, A.I. Kingon, R.J. Nemanich // *MRS Online Proceedings Library*. – 1998. – V. 73. – № 26. – P. 3851 - 3853.
70. Paturle, A. Measurement of the piezoelectric tensor of an organic crystal by the x-ray method: The nonlinear optical crystal 2-methyl 4-nitroaniline / A. Paturle, H. Graafsma, H.-S. Sheu, P. Coppens, P. Becker // *Phys. Rev. B*. – 1991. – 43. – P. 14683 - 14691.
71. Овчаренко, Т.Н. Рентген-дифракционные исследования перспективных пьезоэлектриков / Т.Н. Овчаренко, С.Г. Казанцев, // *Труды НПП ВНИИЭМ*. – 2010. – Т. 119. – № 6. – С. 41 - 48.
72. Fujimoto, I. Electric-field-induced ionic displacement and redistribution of bonding electrons in LiNbO₃ and LiTaO₃ revealed by modulation X-ray diffraction / I. Fujimoto // *Acta Cryst.* – 1982. – A38. – P. 337 - 345.
73. Благов, А.Е. Измерение пьезоэлектрических констант кристалла лантан-галлиевого танталата рентгенодифракционными методами / Благов А.Е., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Ковальчук М.В. // *Кристаллография*. – 2013. – Т. 58. – № 1. – С. 51 - 56.
74. Avanci, L. H. Piezoelectric coefficients of mNA organic nonlinear optical material using synchrotron X-ray multiple diffraction / L.H. Avanci, L.P. Cardoso, S.E. Girdwood, D. Pugh, J.N. Sherwood, K.J. Roberts // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 81. – № 24. – P. 5426 - 5429.
75. Chang, S. L. In *Multiple Diffraction of X-rays in Crystals* / Shih-Lin Chang. – Berlin: Springer Solid State Science Series, Vol. 50, 1984. – 300 p.
76. Avanci, L. H. Synchrotron-radiation x-ray multiple diffraction applied to the study of electric-field-induced strain in an organic nonlinear optical material / L.H.

Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, S.E. Girdwood, K.J. Roberts, D. Pugh, J.N. Sherwood // *Phys. Rev. B.* – 2000. – 61. – P. 6507 - 6514.

77. dos Santos, A.O. Synchrotron Radiation X-Ray Multiple Diffraction in the Study of KDP Phase Transition Induced by Electric Field / A.O. dos Santos, R.V. Gelamo, B.B. Li, L.P. Cardoso, M.A.R. Miranda, M.A.M. Nogueira, C.M.R. RemeÂdios, F.E.A. Melo, J.M. Sasaki, L.H. Avanci, S.L. Morelhao // *Mater. Res.* – 2001. – 4. – P. 43 - 46.

78. Almeida, J.M.A. Piezoelectric coefficients of l-arginine hydrochloride monohydrate obtained by X-ray multiple diffraction using synchrotron radiation / J.M.A. Almeida, M.A.R. Miranda, C.M.R. Remedios, F.E.A. Melo, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, L.P. Cardoso, A.O. dos Santos, S. Kycia // *J. Appl. Cryst.* – 2003. – 36. – P. 1348 - 1351.

79. Marchenkov, N.V. Laboratory time-resolved X-ray diffractometry for investigation of reversible structural changes induced in single crystals by external electric field / N.V. Marchenkov, A.G. Kulikov, A.A. Petrenko, Yu.V. Pisarevsky, A.E. Blagov // *Rev Sci Instrum.* – 2018. – V. 89. – № 9. – 095105.

80. Марченков, Н.В. Метод времяразрешающего рентгенодифракционного картирования обратного пространства в условиях воздействия электрического поля на кристалл / Н.В. Марченков, А.Г. Куликов, И.И. Аткин, А.А. Петренко, А.Е. Благов, М.В. Коваьчук // *Успехи физ. наук.* – 2019. – Т. 189. – № 2. – С. 187 - 194.

81. Kulikov, A.G. Variation of a Defect Structure of Lithium Tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) in an External Electric Field / A.G. Kulikov, Yu.V. Pisarevskii, A.E. Blagov, N.V. Marchenkov, V.A. Lomonov, A.A. Petrenko, M.V. Kovalchuk // *Phys. Solid State.* – 2019. – V. 61. – № 4. – P. 548–554.

82. Kulikov, A.G. Rearrangement of the Structure of Paratellurite Crystals in a Near-Surface Layer Caused by the Migration of Charge Carriers in an External Electric Field / A.G. Kulikov, A.E. Blagov, N.V. Marchenkov, V.A. Lomonov, A.V. Vinogradov, Yu.V. Pisarevskii, M.V. Kovalchuk // *Jetp Lett.* – 2018. – V. 107. – № 10. – P. 646 - 650.

83. Irzhak, D. Investigation of the Piezoelectric Effect in LiNbO_3 and LiTaO_3 Crystals by X-Ray Diffraction / D. Irzhak, D. Roshchupkin, D. Punegov // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 351. – № 1. – P. 163 - 175.
84. Irzhak, D. Investigation of piezoelectric effect in lithium tantalate crystals by high-resolution X-ray diffractometry / D. Irzhak, D. Punegov, D. Roshchupkin // *J. Surf. Investig.* – 2008. – V. 2. – P. 534 - 536.
85. Irzhak, D. Piezoelectric strain coefficients in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$ and $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals / D. Irzhak, D. Roshchupkin // *AIP Advances*. – 2013. – V. 3. – № 10. – 102108.
86. Irzhak, D. Measurement of independent piezoelectric moduli of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals / D. Irzhak, D. Roshchupkin // *Appl. Cryst.* – 2018. – V. 51. – P. 1174 - 1181.
87. Gorfman, S. X-ray diffraction study of the piezoelectric properties of BiB_3O_6 single crystals / S. Gorfman, O. Schmidt, U. Pietsch, P. Becker, L. Bohatý // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2007. – T. 222. – № 8. – P. 396 - 401.
88. Рошупкин, Д.В. Применение методов высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и топографии для исследования физических свойств пьезо- и сегнетоэлектрических кристаллов / Д.В. Рошупкин, Д.В. Иржак, Д.В. Пунегов // *Изв. РАН. Серия физическая*. – 2008. – Т. 72. – № 2. – С. 201 - 204.
89. Schmidt, O. Electric-field-induced internal deformation in piezoelectric BiB_3O_6 crystals / O. Schmidt, S. Gorfman, U. Pietch // *Cryst. Res. Technol.* – 2008. – V. 43. – № 11. – P. 1126 - 1132.
90. Gorfman, S. Time-resolved x-ray diffraction study of the piezoelectric crystal response to a fast change of an applied electric field / S. Gorfman, O. Schmidt, M. Ziolkowski, M. Kozierowski, U. Pietsch // *Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 064911.
91. Freund, A.K. Two new experimental diffraction methods for a precise measurement of crystal perfection / A.K. Freund, M. Hart, J.R. Schneider // *J. Cryst. Growth*. – 1972. – V. 13-14. – P. 247.

92. Munakata, K. Ultra-high-angle double-crystal X-ray diffractometry (U-HADDOX) for determining a change in the lattice spacing: experiment / K. Munakata, A. Okazaki // *Acta Crystallogr A*. – 2004. – V. A60. – P. 33-39.
93. Giles, C. Diamond thermal expansion measurement using transmitted X-ray back-diffraction / C. Giles, C. Adriano, A.F. Lubambo, C. Cusatis, I. Mazzaro, M.G. Hönnicke // *J Synchrotron Radiat*. – 2005. – V. 12(Pt 3). – P. 349 - 353.
94. Hansford, G.M. High-resolution X-ray diffraction with no sample preparation / G.M. Hansford, S.M.R. Turner, P. Degryse, A.J. Shortland // *Acta Crystallogr A Found Adv*. – 2017. – V. 73(4). – P. 293 - 311.
95. Артемьев, А.Н. Дифракция Дебая–Шеррера в геометрии “обратного” рассеяния на Курчатовском источнике СИ. Часть I. Оценки особенностей метода / А. Н. Артемьев, А. Д. Беляев, Н. А. Артемьев, А. А. Демкив, А. Г. Маевский, О. Ю. Горобцов, Б. Ф. Кириллов, С. И. Тютюнников, В. Н. Шаляпин // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2013. – № 10. – С. 3-7.
96. Артемьев, А.Н. Дифракция Дебая–Шеррера в геометрии обратного рассеяния на Курчатовском источнике СИ. Часть II. Аппаратура, экспериментальные результаты, обработка / А. Н. Артемьев, А. Д. Беляев, Н. А. Артемьев, А. А. Демкив, А. Г. Маевский, О. Ю. Горобцов, Б. Ф. Кириллов, С. И. Тютюнников, В. Н. Шаляпин // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2014. – № 4. – С. 76 - 82.
97. Graeff, W. Millielectron volt energy resolution in bragg backscattering / W. Graeff, G. Materlik // *Nucl. Instrum. and Methods*. – 1982. – V. 195. – P. 97 - 103.
98. Verbeni, R. X-ray Monochromator with 2×10^8 Energy Resolution / R. Verbeni, F. Sette, H. Krisch, U. Bergmann, B. Gorges, C. Halcoussis, K. Martel, C. Masciovecchio, J.F. Ribois, G. Ruocco, H. Sinn // *J. Synchrotron Rad*. – 1996. – V. 3. – P. 62 - 64.
99. Sette, F. Collective Dynamics in Water by High Energy Resolution Inelastic X-Ray Scattering / F. Sette, G. Ruocco, M. Krisch, U. Bergmann, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Signorelli, R. Verbeni // *Phys. Rev. Lett*. – 1995. – V. 75. – P. 850 - 853.

100. Colella, R. Proposal for a free electron laser in the X-ray region / R. Colella, A. Luccio // *Opt. Commun.* – 1984. – V. 50. – P. 41 - 44.
101. Bond, W. L. Precision Lattice Constant Determination / W.L. Bond // *Acta Cryst.* – 1960. – V. 13. – P. 814 - 818.
102. Лидер, В.В. Обратное рассеяние рентгеновских лучей (дифракция на угол брэгга $\pi/2$) / В.В. Лидер // *Crystallography Reports.* – 2012. – Т. 57. – № 5. – P. 705 - 726.
103. 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.
104. Atkin, I.I. Double-Crystal Rocking Curve Simulation Using 2D Spectral Angular Diagrams of X-Ray Radiation / I.I. Atkin, N.V. Marchenkov, F.N. Chukhovskii, A.E. Blagov, M.V. Kovalchuk // *Crystallogr. Rep.* – 2018. – 63. – P. 521 - 530.
105. Pinsker, Z.G. *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals* / Z.G. Pinske. – Berlin: Springer Berlin, Heidelberg, 1978. – 511 p.
106. 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.
107. Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований [Электронный ресурс]. – М.: URL: <http://kcsni.nrcki.ru/pages/en/source/index.shtml>
108. Реззов, В.А. Развитие системы стабилизации положения пучков синхротронного излучения / В.А. Реззов, А.Н. Артемьев, А.А. Демкив, А.Г. Валентинов, А.В. Забелин, Г.А. Ковачев, В.Н. Корчуганов, Ю.Н. Крылов, Ю.Л. Юпинов // *Приборы и техника эксперимента.* – 2008. – № 2. – С. 47 - 52.

109. Artemiev, A.N. Precision positioning devices / A.N. Artemiev, S.V. Krupin, V.D. Podshibyakin, A.D. Kharitonov // Nucl. Instrum. and Methods. – 1991. – V. A308. – P. 459 - 463.
110. Марченков, Н.В. Экспериментальное и теоретическое исследование кривых дифракционного отражения MoK_{α} -линий рентгеновского излучения в двухкристальной бездисперсионной схеме / Н.В. Марченков, Ф.Н. Чуховский, А.Е. Благов // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – № 2. – С. 194 - 198.
111. Honnicke, M.G. X-ray diffraction imaging self-detected with a CCD / M.G. Honnicke, C. Cusatis // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 38. – № 10A. – P. A73.
112. Эрхардт, Х. Рентгено-флуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях / Х. Эрхардт; пер. с нем. под ред. Г. М. Мурашко. – М.: Metallurgia, 1985. – 256 с.
113. Тютюнников, С.И. Многофункциональный синхротронный спектрометр НИЦ «Курчатовский институт». Часть 2. Рентгенофлуоресцентный микроанализ / С.И. Тютюнников, В.Н. Шаляпин, А.Д. Беляев, А.Н. Артемьев, Н.А. Артемьев, Б.Ф. Кириллов, М.В. Ковальчук, А.А. Демкив, Г.А. Князев // Письма в ЭЧАЯ. – 2017. – Т. 14. – № 3(208). – С. 278 - 284.
114. ОАО «Фомос-Материалс» пьезоэлектрические материалы и приборы: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.newpiezo.com>.
115. X-ray Data Book by the Center for X-Ray Optics and Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2009. – 176 p.
116. Fukuda, T. Growth of new langasite single crystals for piezoelectric applications / T. Fukuda, P. Takeda, K. Shimamura, H. Kawanaka, M. Kumatoriya, S. Murakami, J. Sato, M. Sato // ISAF 1998. Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Montreux, Switzerland. – 1998. – P. 315 - 319.
117. Bohm, J. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: $La_3Ga_5SiO_{14}$ (LGS), $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ (LGN), and $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (LGT): Part I / J. Bohm, R.B. Heimann, M. Hengst, R. Roewer, J. Schindler // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V. 204. – № 1–2. – P. 128 - 136.

118. Каурова, И.А. Состав, структурные параметры и цвет лангатата / И.А. Каурова, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, А.Б. Дубовский, А. Cousson // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46. – № 9. – С. 1100.
119. Каурова, И.А. Физико-химические свойства $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / И.А. Каурова, Г.М. Кузьмичева, А.Б. Дубовский // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46. – № 10. – С. 1251.
120. Kuz'micheva, G.M. The color of langatate crystals and its relationship with composition and optical properties / G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov, S.S. Khasanov, A. Cousson, O. Zaharko, E.N. Domoroschina, A.B. Dubovsky // Cryst. Res. Technol. – 2012. – V. 47. – № 2. – P. 131 - 138.
121. Каурова, И.А. Влияние условий получения на структурные, оптические и диэлектрические свойства сильных пьезоэлектриков: лангатата, ланганита и канигасита: дис. канд. хим. наук: 02.00.21 / Каурова Ирина Александровна. – М., 2010. – 164 с.
122. Кузьмичева, Г.М. Точечные дефекты в кристаллах лангатата / Г.М. Кузьмичева, О. Захарко, Е.А. Тюнина, В.Б. Рыбаков, И.А. Каурова, Е.Н. Доморощина, А.Б. Дубовский // Кристаллография. – 2009. – Т.54. – №2. – С. 303 - 306.
123. Каурова, И.А. Применение дифракционных методов для изучения вариации состава монокристалла лангатата по его объему / И.А. Каурова, Г.М. Кузьмичева, А. Кауссон // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 7. – С. 5.
124. Филатов, П.А. Особенности микродефектов в нестехиометрических монокристаллах GaAs и GaP, выявляемые рентгеноструктурными методами» автореферат дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Филатов Павел Александрович. – М., 2008. – 23 с.
125. Irzhak, D. Measurement of independent piezoelectric constants of a $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystal by x-ray diffraction method / D. Irzhak, D. Roshchupkin and R. Fahrtdinov // Proceedings of ISAF-ECAPD-PFM 2012, Aveiro, Portugal. – 2012. – P. 1 - 4.

126. Schreuer, J. Elastic and piezoelectric properties of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$: an application of resonant ultrasound spectroscopy / J. Schreuer // IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control. – 2002. – V. 49. – № 11. – P. 1474 - 1479.
127. Weihnacht, M. Langasite: High Temperature Properties and SAW Simulations / M. Weihnacht, A. Sotnikov, H. Schmidt, B. Wall, R. Grünwald // IEEE International Ultrasonics Symposium. – 2012. – P. 1549 - 1552.
128. [Электронный ресурс]. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Chi-square_distribution
129. Smith, R.T. Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate / R.T. Smith and F.S. Welsh // J. Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – 2219 - 2230.
130. Zhang, P.L. Piezoelectric Materials and Device Physics / P.L. Zhang, W.L. Zhong. – Jinan: Shandong Technology Press, 1997. – 522 p.
131. Yue, W. Crystal orientation dependence of piezoelectric properties in LiNbO_3 and LiTaO_3 / W. Yue, J. Yi-Jian // Opt. Mater. – 2023. – V. 23. – P. 403 - 408.
132. Wang, S. The growth and characterization of six inch lithium niobate crystal with high homogeneity / S. Wang, C. Ji, P. Dai, L. Shen, N. Bao // CrystEngComm. – 2020. – V. 22. – P. 794 - 801.
133. Weis, R. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure / R.Weis, T. Gaylord // Appl. Phys. A. – 1985. – V. 37. – P. 191 - 203.
134. Zhu, D. Integrated photonics on thin-film lithium niobate / D. Zhu, L. Shao, M. Yu, R. Cheng, B. Desiatov, C.J. Xin, Y. Hu, J. Holzgrafe, S. Ghosh, A. Shams-Ansari, E. Puma, N. Sinclair, C. Reimer, M. Zhang, M. Lončar // Adv. Opt. Photon. – 2021. – V. 13. – P. 242 - 352.
135. Abrahams, S.C. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C / S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – V. 27. – № 6–7. – P. 997 - 1012.

136. Abrahams, S.C. Ferroelectric lithium tantalate—1. single crystal X-ray diffraction study at 24°C / S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1967. – V. 28. – № 9. – P. 1685 - 1692.
137. Мололкин, А.А. Особенности высокотемпературной монодоменизации конгруэнтных сегнетоэлектрических кристаллов твердого раствора $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. / А.А. Мололкин, Д.В. Рощупкин, Е.В. Емелин, Р.Р. Фахртдинов // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 2021. – Т. 24. – № 1. – С. 34 - 39.
138. Палатников, М.Н. Оценка степени униполярности кристаллов LiNbO_3 при исследовании их статических и динамических пьезоэлектрических свойств / М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, И.Н. Ефремов, О.В. Макарова // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56. – № 11. – С. 1215 - 1220.