

ПРОБЛЕМЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ЛАНГАСИТА И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Е.Н. Доморощина, Г.М. Кузьмичева, А.Б. Дубовский

Победитель II Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2007» секция № 4 «Получение наноматериалов на основе платиновых металлов»

Проанализированы проблемы, возникающие при выращивании кристаллов лангасита методами Чохральского и Бриджмена. Показано, что на физические свойства лангасита, лежащие в основе его применения, оказывают влияние различные виды дефектов. Впервые предложен и реализован метод Вернейля, обеспечивающий получение качественной, не содержащей дефектов, монокристаллической шихты, из которой методом Чохральского выращен однородный по составу монокристалл лангасита, что подтверждено рентгенографически.

Введение

Кристаллы лангасита – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ – LGS (пр. гр. $P321$) – являются перспективным материалом для изготовления устройств, работающих на объемных и поверхностных акустических волнах, а также разнообразных пьезоэлектрических и пьезорезонансных датчиков, в частности, датчиков вязкости и давления для высокотемпературных применений.

На сегодняшний день лангасит получают преимущественно методом Чохральского (см., например, [1–4]). Этим методом выращивают кристаллы диаметром до четырех дюймов, которые уже успешно применяются для изготовления различных устройств. Однако при выращивании лангасита методом Чохральского возникают различные виды дефектов, оказывающих влияние на физические свойства кристаллов, что сдерживает их практическое применение [5, 6]. К таким дефектам относятся:

1. Ростовые дефекты: объемный дефект (скопление пузырей и микротрещин), инородные включения, мозаичность, поперечная ростовая слоистость, блочность, дислокации, двойники, аморфные включения, эластичная деформация на границах F-центров, ростовая полосчатость, остаточные напряжения [7];

2. Дислокации с плотностью $\sim 10^3 \text{ см}^{-2}$ [8];

3. Присутствие аморфных включений с составом кристалла (появляются при пересыщенном расплаве на границе роста) [9];

4. Распад на два изоструктурных твердых раствора общего состава $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с избытком галлия ($\text{Ga} > \text{Si}$) и с избытком кремния ($\text{Si} > \text{Ga}$) [10];

5. Точечные дефекты: вакансии в позициях кислорода, лантана, галлия, своеобразные антиструктурные дефекты, ассоциаты точечных дефектов [11];

6. Структурное совершенство: качествен-

ная характеристика кристалла, блочность и разориентация блоков ($\Delta\theta_{\text{макс}} \sim 0.35^\circ \div 0.48^\circ$) [12].

Известно [12], что ростовые дефекты влияют на распространение поверхностных акустических волн, а структурное совершенство (оптическая однородность, трещины, двойники и включения) – на акустические свойства [7]. Кроме того, известна связь характеристик отдельных свойств с составом кристаллов, а отсюда и с параметрами элементарной ячейки лангасита:

1. Связь пьезомодулей и величин диэлектрической проницаемости с составом (в частности, с параметрами элементарной ячейки) [6, 13, 14];

2. Влияние вакансий в позициях кислорода на проводимость и диэлектрические свойства (диэлектрическую проницаемость и тангенс диэлектрических потерь) [11];

3. Связь между условиями выращивания, составом, строением и оптическими свойствами [15];

4. Зависимость частотного коэффициента и коэффициента упругой жесткости от кристаллической структуры (параметры ячейки) и микроструктуры (количество блоков и их разориентация) [16].

В работе [17], наряду с широко распространенным методом Чохральского, описано выращивание кристаллов лангасита методом Бриджмена. Кристаллы диаметром один дюйм, свободные от трещин, были выращены в платиновых тиглях в аргоне и на воздухе. При этом кристаллы, выращенные в атмосфере аргона, обладают большим сопротивлением по сравнению с кристаллами, выращенными на воздухе. В то же время стоит отметить следующие недостатки выращивания кристаллов лангасита методом Бриджмена:

1. Кристаллы не превышают в диаметре

одного дюйма;

2. Всем кристаллам, выращенным этим методом, свойственны «контактные явления» – механические напряжения и примеси в области соприкосновения кристалла с тиглем;

3. Большой расход драгметалла при выращивании лангасита в платиновых тиглях; Неясным также пока остается вопрос о процессах дефектообразования лангаситов, полученных методом Бриджмена.

Преимуществом метода Бриджмена перед методом Чохральского является возможность использования его для изготовления затравок, которые в дальнейшем можно применять для выращивания кристаллов лангасита.

Таким образом, на данный момент метод Чохральского – наиболее подходящий для выращивания кристаллов LGS диаметром до четырех дюймов, что не снимает, однако, главной проблемы – проблемы дефектности. Если ростовые дефекты можно устранить подбором соответствующих условий выращивания, то точечные дефекты возникают в результате нарушения стехиометрии расплава. Хотя уменьшение содержания точечных дефектов отмечено в случае сверхстехиометрии галлия или присутствия германия в составе шихты, а также после высокотемпературного отжига кристаллов в вакууме [6], необходимо, прежде всего, усовершенствовать процесс приготовления шихты. Это первый и основной этап, на котором уже формируются различные виды дефектов.

До настоящего времени шихту для выращивания кристаллов лангасита получали методами твердофазного синтеза и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4, 18]. Недостатком этих методов является невозможность получения полностью однофазной шихты с составом лангасита. В ней наблюдается присутствие оксидов La_2O_3 , SiO_2 , а также промежуточной фазы LaGaO_3 , наряду с фазой лангасита. Кроме того, недостатком СВС является неконтролируемый расход металлического галлия и испарение его оксида в процессе синтеза [4].

Цель работы – обоснование выбора метода и нахождение условий получения качественной однофазной шихты.

Результаты работы

Проанализировав существующие методы получения шихты для последующего выращивания кристаллов лангасита, мы пришли к выводу о необходимости создания способа, который позволил бы получать из исходных оксидов монокристаллическую

шихту, отвечающую по составу стехиометрическому $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Основываясь на уже имеющемся опыте получения монокристаллической шихты для выращивания качественных кристаллов сапфира [19] методом Вернейля, мы решили использовать этот метод и для кристаллов лангасита.

На ростовой установке «Луч» в результате проведенных экспериментов (скорость роста – 2 мм/час; скорость вращения – 15 об/мин; атмосфера роста – смесь кислород–пропан в соотношении 6 : 4; направление роста $\langle 0001 \rangle$; исходная шихта – взятая в стехиометрическом соотношении смесь оксидов La_2O_3 , Ga_2O_3 и SiO_2 , прошедших высокотемпературную обработку при 1350°C) методом Вернейля нами выращен кристалл. Кристалл – оранжевого цвета, диаметром 22 мм, длиной 120 мм, со слабо выраженной огранкой в форме гексагональной призмы с присутствием трещин в верхней области кристалла.

Съемка измельченных образцов, взятых из разных частей кристалла, проведена на порошковых дифрактометрах ДРОН-3М и HZG-4 ($\text{CuK}\alpha$, графитовый плоский монохроматор, пошаговый режим со временем набора импульсов 15 с и величиной шага 0.02° , угловое положение дифракционных максимумов уточнено методом наименьших квадратов (МНК) по полнопрофильным экспериментальным данным вместе с линией фона, при этом профиль линий аппроксимировался свёрткой функций Гаусса и Лоренца). Обработка массива экспериментальных данных осуществлена по программе PROFILE FITTING V 4.0. Качественный фазовый анализ образцов выполнен с использованием автоматизированной базы данных PCPDFWIN, причем примесные фазы не обнаружены в пределах чувствительности рентгенофазового анализа (~ 2 вес.%).

Параметры элементарной ячейки, определенные с использованием внешнего и внутреннего стандарта (образец α - Al_2O_3 из Американского института стандартов: $a = 4.7589(1)$, $c = 12.993(2)$ Å) по дифракционным отражениям, полученным в интервале углов 2θ $10 - 115^\circ$ и уточненным МНК, показал практически одинаковые параметры ячейки (с учетом стандартного отклонения) для разных частей кристалла: $a = 8.173(2)$, $c = 5.099(2)$ Å и $a = 8.167(3)$, $c = 5.096(3)$ Å

На рис. 1 представлена дифрактограмма измельченной части кристалла, выращенного методом Вернейля.

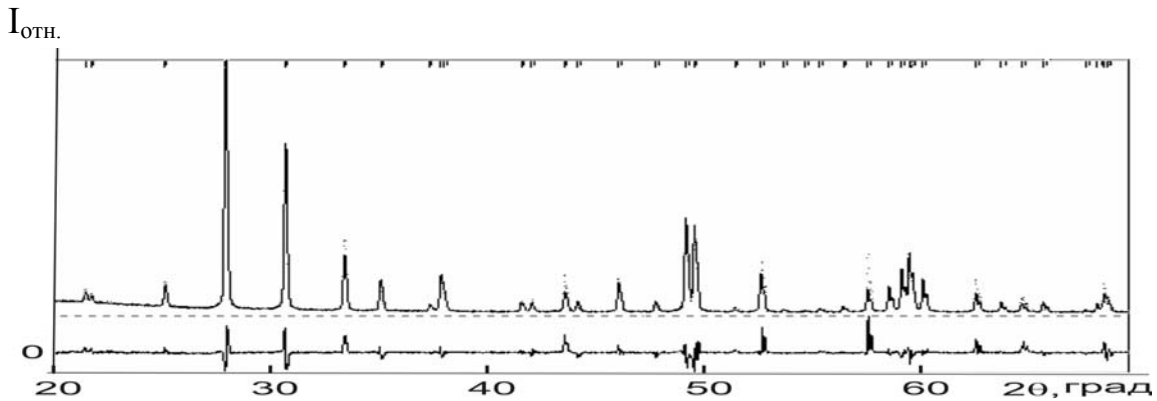


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного методом Вернейля.

Из данного шихтового материала методом Чохральского получен прозрачный, оранжевого цвета кристалл лангасита в форме правильной гексагональной призмы, хорошего оптического качества, диаметром 86 мм и длиной цилиндрической части 100 мм.

Проведено рентгенографическое исследование измельченных в порошок двух областей кристалла: верха и середины, которые оказались однофазными и примерно одинакового

состава, судя по параметрам элементарной ячейки: $a = 8.1662(3)$, $c = 5.0970(2)$ Å и $a = 8.1667(2)$, $c = 5.0968(2)$.

Для сравнения на рис. 2 представлена дифрактограмма неоднородного поликристаллического образца, полученного твердофазным спеканием оксидов, из которого методом Чохральского выращен кристалл лангасита оранжевого цвета, без видимых макродефектов [10].

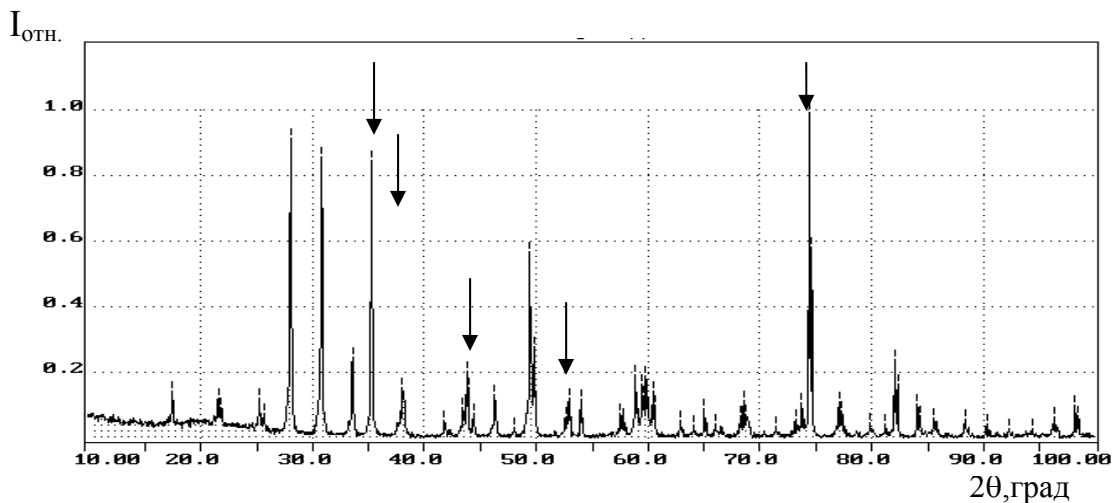


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного твердофазным синтезом (стрелками указаны примесные фазы).

По данным рентгеноструктурного анализа [10] в исследованных областях кристалла образуется смесь двух изоструктурных лангаситу твердых растворов: параметры элементарной ячейки твердого раствора I находятся в интервале $a \sim 8.16 \div 8.19$, $c \sim 5.09 \div 5.11$ Å, твердого раствора II – $a \sim 8.11 \div 8.16$, $c \sim 5.06 \div 5.09$ Å. Уточненные составы твердых растворов I и II (наиболее представительные составы $\text{La}_3\text{Ga}_4(\text{Ga}_{1.14}\text{Si}_{0.86(4)})(\text{O}_{13.93}\square_{0.07(6)})$ и

$(\text{La}_{2.95}\square_{0.05(2)})\text{Ga}_4(\text{Ga}_{0.84}\text{Si}_{1.16(6)})\text{O}_{14}$, соответственно; где $\square$ – вакансии) показывают неодинаковое соотношение Ga и Si и наличие точечных дефектов, а именно, вакансий в позициях La и кислорода.

Таким образом, нами впервые методом Вернейля получен качественный монокристаллический шихтовой материал, использованный для выращивания из него методом Чохральского однородного по составу кристалла лангасита.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Growth and characterization of lanthanum gallium silicate $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals for piezoelectric application / K. Shimamura [et al] // J. Crystal Growth. – 1996. – Vol.163. – P. 388–392.
2. Growth habits of 3 and 4-inch langasite single crystals / S. Uda [et al] // J. Crystal Growth. – 2002. – Vol. 237-239. – P. 707–713.
3. Buzanov, O. Homogeneity of Langasite crystals depending to pressure of gaseous atmosphere in growth chamber / O. Buzanov, S. Sakharov, V. Alenkov // Proc. of IEEE Int. Freq. Control Symposium. And Exhibition., New Orleans, USA, 29-31 May 2002. – New Orleans, 2002. – P. 232–235.
4. Физико-химические основы и промышленная технология выращивания крупногабаритных монокристаллов лантангаллиевого силиката методом Чохральского на ростовых установках «Кристалл-3М», их обработка, исследование физических свойств / Б. А. Дороговин, С. Ю. Степанов, А. Б. Дубовский, А. А. Цеглеев, Г. А. Лаптева, В. И. Курочкин, В. П. Горохов, Н. В. Царева, Ю. П. Буглов, И. М. Филиппов // Труды ВНИИСИМС. – 2000. – Т. XVI. – С. 33–74.
5. Уточненные структуры $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и кристаллохимические закономерности строения и свойств соединений лангасита / Е. Л. Белоконова [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2000. – Т. 45, № 11. – С. 1786–1796.
6. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, С. Ю. Степанов // Журн. перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17–30.
7. Investigation of Structural Perfection and Acoustic Properties of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ Crystals by High Resolution X-ray Diffraction, Topography, and Microfluorescence Analysis / D. V. Roshchupkin [et al] // Crystallography Reports. – 2004. – Vol. 49. – P. 80–88.
8. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN), and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT). Part I / J. Bohm [et al] // J. Crystal Growth. – 1999. – Vol. 204. – P. 128–136.
9. Fachberger, R. Materialentwicklung von Langasit – Einkristallen als Substrat für Oberflächenwellenbauelemente / R. Fachberger // Dissertation. – 2003. – 227 P.
10. Структурные особенности лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский // Журн. неорганической химии. – 2002. – Т. 38, № 10. – С. 1234–1241.
11. Влияние точечных дефектов на проводимость и диэлектрические свойства лангасита / Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский, Г. М. Кузьмичева, Г. В. Семенович // Журн. неорганической химии. – 2005. – Т. 41, № 11. – С. 71–87.
12. Дифракция рентгеновского излучения на кристалле $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, промодулированном поверхностной акустической волной / Д. В. Иржак [и др.] // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – № 1. – С. 42–47.
13. Growth of New Langasite Single Crystals for Piezoelectric Applications / T. Fukuda [et al] // Proc. of IEEE Int. Freq. Control Simp. And Exhibition. Pasadena, Calif., USA, 27-29 May 1998. – Pasadena, Calif., USA, 1998. – P. 315–319.
14. Mill, B. V. Langasite-type materials: from discovery to present state / B. V. Mill, Yu. V. Pisarevsky // Proc. of IEEE/EIA Intern. Freq. Contr. Symp. and Exhibition. Orlando, Florida, USA, 2000. – P.133–140.
15. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, С. Ю. Степанов // Журнал перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17–30.
16. Relationship between langasite elastic properties and crystal composition / E. Domoroshchina, A. Dubovsky, G. Kuz'micheva, E. Tuynina, V. Rybakov // Abstr. 15th Intern. Conf. on Crystal Growth, Salt Lake City, Utah, USA, 12-17 August, 2007. – Salt Lake City, Utah, USA, 2007. – P. 51.
17. Growth of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) crystals by vertical Bridgman (VB) method in air and an Ar atmosphere for applications to pressure sensors / T. Taishi [et al] // Abstr. 15th Intern. Conf. on Crystal Growth, Salt Lake City, Utah, USA, 12-17 August, 2007. – Salt Lake City, Utah, USA, 2007. – P. 100.
18. Сахаров, С. А. Монолитные фильтры на основе кристаллов лангасита, работающие на основных колебаниях сдвига / С. А. Сахаров, И. М. Ларионов, А. В. Медведев // Зарубежная радиоэлектроника. – 1994. – № 9-10. – С. 12–18.
19. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов [и др.] – М. : Наука, 1980. – 565 с.
20. Доморошина, Е. Н. Исследование состава, строения и свойств кристаллов семейства лангасита в зависимости от условий выращивания : автореф. дис. . . канд. хим. наук : 02.00.21 / Доморошина Елена Николаевна. // М., 2005. – 24 с.