

## ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

### ИЗМЕРЕНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНСТАНТ КРИСТАЛЛА ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

© 2013 г. А. Е. Благов, Н. В. Марченков, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков, М. В. Ковальчук

*Институт кристаллографии РАН, Москва*

*E-mail: marchenkov@ns.crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 12.10.2012 г.

Предложен и реализован метод измерения пьезоэлектрических модулей кристаллов средних синго- ний методом квазимноговолновой рентгеновской дифракции. Метод позволяет определять величину пьезомодуля за счет измерения вариации параметра кристаллической решетки в условиях наложения внешнего электрического поля. Представлены результаты апробации метода, проведены оценки его возможностей и сравнение с результатами, полученными методом высокоразрешающей дифрактометрии.

DOI: 10.7868/S0023476113010050

#### ВВЕДЕНИЕ

Непрерывное развитие современных технологий требует разработки новых и усовершенствования существующих пьезоматериалов, которые являются основой целого ряда разнообразных устройств и приборов. Для этого необходимо иметь точный и объективный метод измерения пьезомодулей, так как именно эти величины в первую очередь характеризуют пьезоэлектрические свойства материала.

Традиционное определение пьезоэлектрических констант проводится путем измерения электрического поля в кристалле в зависимости от внешней вынужденной деформации (прямой пьезоэффект) либо измерения деформации всего кристалла в зависимости от величины прикладываемого внешнего электрического поля (обратный пьезоэффект). Одним из таких методов является метод изменения длины кристалла по интерференционной картине в интерферометре Майкельсона, в котором торец кристалла является одним из плеч интерферометра [1]. Изменение интерференционной картины в зависимости от приложенного к кристаллическому образцу электрическому полю напрямую связано с величиной пьезоэлектрического модуля.

Традиционные методы объединяет то, что в основе их всех лежат измерения макроскопической деформации всего кристалла, который рассматривается как непрерывная среда. Существенным отличием обладают рентгеновские методы исследования структуры кристалла, позволяющие фиксировать деформации кристалла на уровне элементарной ячейки. Это обусловлено тем, что длина волны рентгеновского излучения сораз-

мерна с параметрами межатомных расстояний в кристалле. Среди очевидных преимуществ рентгеновских методов можно выделить то, что их использование позволяет локально определять деформации в различных точках исследуемого образца и таким образом получать карту распределения деформаций по поверхности кристалла. Пространственное разрешение подобной карты зависит от того, насколько узкий пучок падает на образец, а следовательно, определяется лишь особенностями экспериментальной установки и схемы измерений. Помимо этого, рентгеновские методы обладают высокой чувствительностью к смещениям атомов из их регулярного положения, благодаря чему достигается необходимая точность измерения деформаций кристаллической решетки, а также возможность напрямую получать информацию о реальной структуре образца.

В последнее время активно развиваются методы исследования структуры и поверхности твердотельных объектов с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), которые также применимы для изучения пьезоэлектрических свойств, но пока эти методы не достигли уровня, необходимого для точных метрологических измерений. К настоящему времени не разработаны методики учета создаваемых зондом неоднородностей электрического поля и особенно механической деформации. Существенной трудностью, возникающей при использовании СЗМ-методов, является влияние зонда на поверхность исследуемого образца, что значительно осложняет оценку реальной деформации структуры при воздействии на объект электрическим полем.

На сегодняшний день известен ряд экспериментальных работ по исследованию пьезоэлектрических свойств кристаллов с помощью рентгеновских методик, основанных на измерении величины углового смещения брэгговского отражения одного рефлекса при наложении на исследуемый образец внешнего электрического поля. В [2] при использовании синхротронного излучения в схеме Реннингера были измерены пьезомодули кристалла гидрохлорида моногидрата *L*-аргинина. Данный метод позволяет получить необходимую информацию для вычисления различных пьезоэлектрических коэффициентов, но в силу измерения пиков от атомных плоскостей с большими значениями индексов Миллера требует высокой интенсивности падающего пучка, и, как следствие, использования синхротронного излучения. В [3, 4] с помощью прецизионного измерения смещения брэгговского пика и вычисления соответствующих межплоскостных расстояний определены значения пьезомодулей для кристаллов  $\text{ViB}_3\text{O}_6$ . Подобный метод реализуем в лабораторных условиях, но требует высококачественной юстировки рентгенооптической схемы.

Метод квазимоноволновой рентгеновской дифракции [5] позволяет проводить исследования относительного изменения параметров кристаллической решетки, реализуем в лабораторных условиях и также достаточно прост с точки зрения юстировки экспериментальной схемы. Он основан на измерении углового расстояния между пиками кривых дифракционного отражения (КДО), соответствующими двум системам атомных плоскостей, для которых выполняются условия, близкие к многоволновой дифракции. Этот метод обладает высокой чувствительностью к изменениям параметров решетки кристалла и может быть использован для определения деформаций, возникающих в образце при наложении внешнего электрического поля. Зависимость этих деформаций от величины поля позволяет напрямую определять пьезомодули исследуемых кристаллов. Помимо этого, локальность метода квазимоноволновой дифракции дает возможность измерять деформации, а следовательно, величину пьезомодуля, в различных точках образца, что важно при исследовании кристаллов с варьирующимся стехиометрическим составом.

В настоящей работе метод квазимоноволновой дифракции впервые применен для измерения величины пьезоэлектрического модуля. Для подтверждения применимости данного метода и достоверности полученных с помощью него результатов величина пьезомодуля была также измерена методом высокоразрешающей дифрактометрии.

## ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Кристаллы лантан-галлиевого танталата (лангата,  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ , **LGT**) являются перспективными материалами для современной акустоэлектроники и пьезотехники. Обладая благоприятным сочетанием высокой акустической добротности, термостабильности, сравнительно высоких пьезосвойств, низкими диэлектрическими потерями при высоких температурах, кристаллы **LGT** на сегодняшний день широко используются в селекции частот, датчиках давления при высоких температурах и давлениях и др.

Кристаллы **LGT** принадлежат к тригональной сингонии, к кристаллографическому классу 32, вследствие чего их матрица пьезоэлектрических коэффициентов имеет следующий вид:

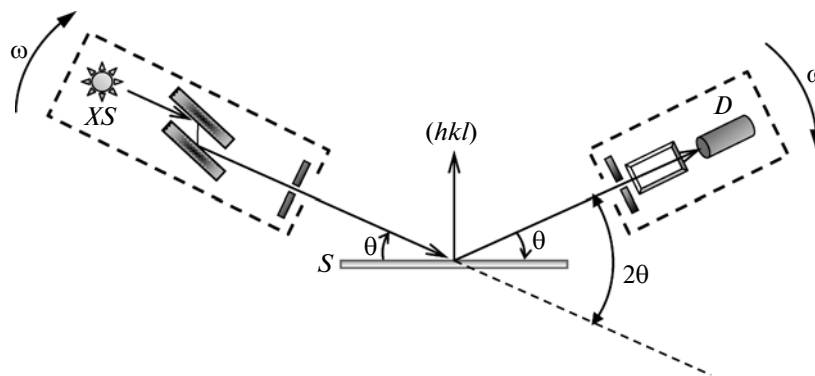
$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Образцы для исследований были изготовлены в виде тонких пластин прямоугольной формы с размерами  $12 \times 10 \times 0.12$  мм, вырезанные из кристалла **LGT**. Нормаль к плоскости пластины направлена вдоль оси  $[11\bar{2}0]$  (оси *X*), а длинная сторона — вдоль оси  $[10\bar{1}0]$  (оси *Y*). На грани  $(11\bar{2}0)$  методом термического распыления были нанесены Au-проводящие покрытия с подслоем Cr, необходимые для создания однородного во всем объеме образца электрического поля, направленного вдоль оси *X* кристалла.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И ОБОРУДОВАНИЕ

Эксперименты по определению пьезоэлектрического модуля кристалла **LGT** методом высокоразрешающей дифрактометрии проводились на автоматизированном рентгеновском дифрактометре SmartLab Rigaku с использованием двухкристалльной схемы дифракции в геометрии Брэгга (рис. 1). Дифрактометр оснащен источником излучения с вращающимся молибденовым анодом мощностью 9 кВ. Пучок формировался с использованием симметричного двукратного монохроматора Ge 220 и проходил через него без изменения своего направления, после чего ограничивался в вертикальном (рабочем) направлении щелью 0.05 мм перед исследуемым образцом. Это позволяло использовать спектральную линию  $\text{MoK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$ ), а также задавать пространственное разрешение (локальность) измерений при проведении экспериментов.

Интенсивность дифрагированного пучка регистрировалась сцинтилляционным (NaI) детектором; измерялись зависимости интенсивностей двумя способами: при изменении угла  $\omega$  и фикси-



**Рис. 1.** Схема эксперимента по определению пьезомодуля исследуемого кристалла методом высокоразрешающей двухкристалльной дифрактометрии: *XS* – источник рентгеновского излучения, *D* – детектор, *S* – исследуемый образец,  $\theta$  – угол Брэгга,  $(hkl)$  – индексы Миллера регистрируемого рефлекса. Стрелками показаны направление  $2\theta$ -сканирования для определения двойного угла Брэгга и направление  $\omega$  – сканирования для точной установки кристалла в отражающее положение.

рованном угле  $2\theta$  (запись КДО); при изменении угла  $2\theta$  и фиксированном угле  $\omega$  в плоскости рассеяния (измерение двойного брэгговского угла). Первая процедура необходима для определения угла падения пучка, соответствующего точному бэгговскому положению, и последующей установки источника излучения под указанным углом. Когда  $\omega$  равен углу Брэгга, вторая процедура позволяет непосредственно измерить двойной угол Брэгга  $2\theta$  выбранного рефлекса.

В эксперименте для определения пьезоэлектрического модуля кристалла LGT проводились измерения двойного угла Брэгга  $2\theta$  рефлекса (770) без поля и при приложении напряжения +300 и –300 В (что с учетом толщины исследуемых кристаллов эквивалентно напряженности электрического поля  $2.5 \times 10^6$  В/м).

Атомные плоскости, соответствующие данному рефлексу, расположены перпендикулярно направлению линий напряженности прикладываемого электрического поля, что приводит к возникновению в результате наложения поля деформаций кристаллической решетки (изменения межплоскостного расстояния), обусловленных только пьезомодулем  $d_{11}$ . Поскольку рентгеновская дифракция чувствительна к деформациям кристаллической решетки только в направлении вектора обратной решетки соответствующей системы атомных плоскостей, величина сдвига брэгговского пика рефлекса (770) будет также зависеть лишь от пьезомодуля  $d_{11}$  (рис. 2).

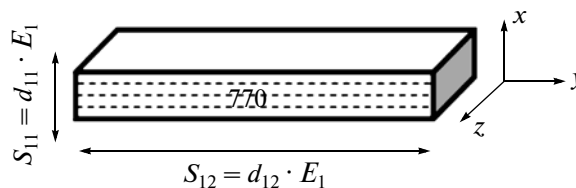
$$d_{11} = (\delta D_{770}/D_{770})/E, \tag{2}$$

где  $\delta D_{770}/D_{770}$  – относительное изменение межплоскостного расстояния системы атомных плоскостей (770), вызванное наложением внешнего электрического поля, напряженностью  $E$ .

Эксперимент по определению пьезоэлектрического модуля кристалла LGT методом квазимоногволновой дифракции проводился на полуавтома-

тическом рентгеновском спектрометре АССВ-1. Схема эксперимента представлена на рис. 3. Для настройки компланарной схемы выбраны рефлексы (770) и (260). Выбор первого рефлекса обусловлен ориентацией поверхности исследуемого образца, в то время как второй рефлекс был выбран таким образом, чтобы вместе с первым удовлетворить условиям квазимоногволновой дифракции. Измерения проводились в двухкристалльной схеме, в геометрии Брэгга. В качестве монохроматора использовался монокристалл Si(440), который был подобран так, чтобы свести к минимуму эффект дисперсионности рентгенооптической схемы для одного из используемых рефлексов (в данном случае для рефлекса (260)).

В соответствии с (2), смещение брэгговского пика рефлекса (770), вызванное изменением межплоскостного расстояния соответствующей системы атомных плоскостей, однозначно определяется величиной пьезомодуля  $d_{11}$  в силу параллельности данной системы плоскостей плоскости  $YZ$  кристалла. Плоскости (260) находятся под углом  $\gamma$  к плоскости  $YZ$  кристалла. Данный угол  $\gamma$  рассчитывается по формуле, приведенной в [6] и видоизменяющейся в зависимости от сингонии кристалла. Таким образом, изменение межплоскостного расстояния  $\delta D_{260}/D_{260}$  для системы



**Рис. 2.** Направление электрического поля относительно системы атомных плоскостей (770) для пластины X-среза кристалла лангатата.

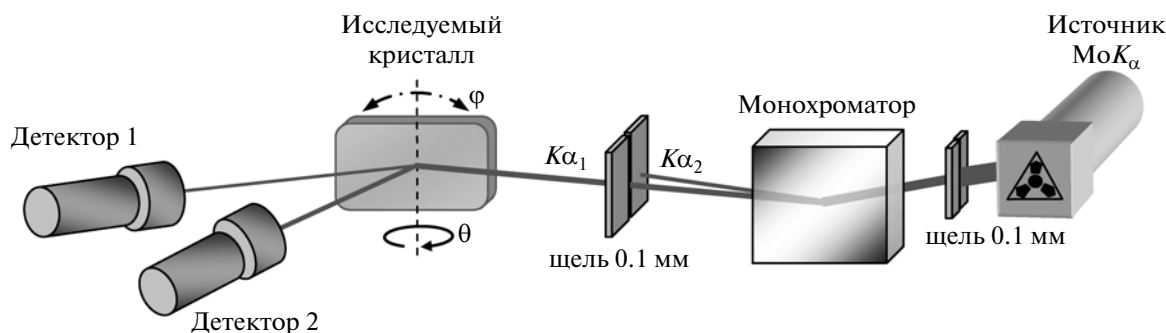


Рис. 3. Схема эксперимента по определению пьезомодуля кристалла методом квазимонохроматической дифракции.

атомных плоскостей (260) определяется комбинацией пьезомодулей  $d_{11}$  и  $d_{12} = -d_{11}$  (рис. 4):

$$(\delta D_{260}/D_{260}) = d_{11}E \sin \gamma + d_{12}E \cos \gamma. \quad (3)$$

С учетом вида матрицы пьезомодулей для кристаллов класса 32 (кристалл LGT) данное выражение можно упростить

$$(\delta D_{260}/D_{260}) = d_{11}E(\cos \gamma - \sin \gamma). \quad (4)$$

Непосредственно в эксперименте проводились измерения величины изменения углового расстояния  $\psi$  между пиками КДО рефлексов (770) и (260), которая представляет собой совокупность угловых сдвигов пиков КДО этих рефлексов, и для данной пары систем атомных плоскостей зависит только от пьезомодуля  $d_{11}$  ((2) и (4)) и является высокочувствительной к деформациям кристаллической решетки, вызванным наложением внешнего электрического поля на пьезоэлектрический кристалл LGT.

Перед измерением вариации величины  $\psi$  (следовательно, и межплоскостных расстояний) в зависимости от величины приложенного электрического поля была проведена азимутальная юстировка образца для настройки компланарной схемы.

Измерялись величины углового расстояния  $\psi$  между пиками КДО (770) и (260) кристалла LGT без поля и при приложении напряжения +300 и -300 В (что с учетом толщины исследуемых кри-

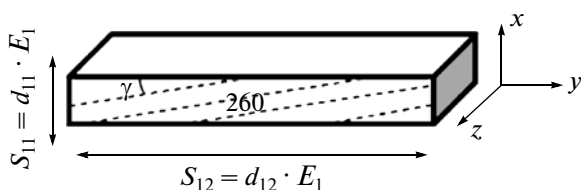


Рис. 4. Направление электрического поля относительно системы атомных плоскостей (260) для пластины X-среза кристалла лангатата.

сталлов эквивалентно напряженности электрического поля  $2.5 \times 10^6$  В/м).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений пьезоэлектрических свойств методом высокоразрешающей дифрактометрии представлены на рис. 5, где показаны значения КДО рефлекса (770) при наложении электрических полей противоположной полярности. Из рисунка видно, что при изменении значения напряженности электрического поля происходит смещение кривой и соответственно пика угловой зависимости величины  $2\theta$ .

Изменение двойного угла  $2\theta$  непосредственно связано законом Брэгга с изменением межплоскостного расстояния для выбранного рефлекса (770), что позволяет получить значение пьезоэлектрического модуля  $d_{11}$ , пользуясь следующей формулой:

$$d_{11} = \Delta \theta \operatorname{tg}^{-1} \theta_0 / E, \quad (5)$$

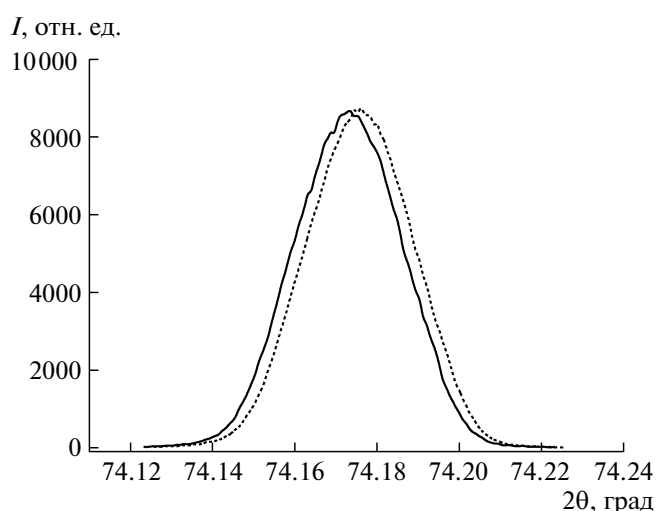


Рис. 5. Изменения положения пика кривой профиля  $2\theta$ -сканирования рефлекса (770) кристалла лангатата при значениях приложенного электрического поля -300 В (сплошная линия), +300 В (штрихованная линия).

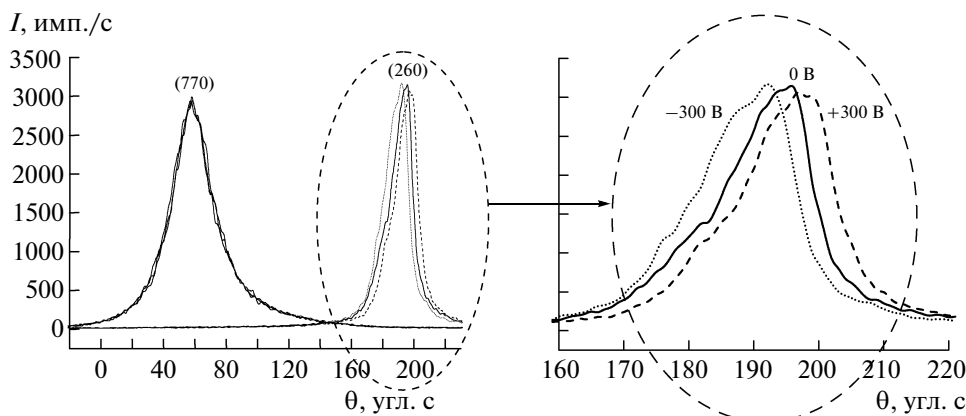


Рис. 6. Изменение углового расстояния между пиками кривых дифракционного отражения рефлексов (770) и (260) кристалла лангатата при различных значениях приложенного электрического поля.

где  $\Delta\theta$  – изменение двойного угла  $2\theta$ , полученное в эксперименте;  $\theta_0$  – угол Брэгга в отсутствие внешнего электрического поля, который также может быть получен экспериментально путем измерения  $2\theta_0$  с использованием двух указанных выше процедур;  $E$  – напряженность электрического поля.

В соответствии с (5), определенная методом высокоразрешающей дифрактометрии величина пьезоэлектрического модуля составляет  $d_{11} = (6.5 \pm 0.3) \times 10^{-12}$  м/В.

Результаты измерений пьезоэлектрических свойств LGT методом квазимноговолновой дифракции представлены на рис. 6, где показаны КДО рефлексов (260) и (770) дифракции при трех значениях приложенного электрического поля (300, 0 и  $-300$  В).

Полученные из кривых (рис. 6) величины изменения угловых расстояний  $\psi$  между указанными рефлексами при приложении электрического поля пересчитывались в относительные изменения межплоскостных расстояний используемых систем атомных плоскостей. Из этих данных в соответствии с (2) и (3) можно рассчитать пьезоэлектрический модуль  $d_{11}$ .

Следует отметить, что в соответствии с (1) приложение электрического поля вдоль оси  $X$  вызывает также сдвиговую деформацию в плоскости  $YZ$  через пьезоэлектрический модуль  $d_{14}$ . Однако она не оказывает влияния на величину межплоскостных расстояний рефлексов (260) и (770) и, следовательно, на значение  $\psi$ .

Для определения пьезомодуля  $d_{14}$  необходимо использовать другую пару компланарных рефлексов, что при уже известном значении коэффициента  $d_{11}$  позволит определить величину данного сдвигового модуля.

Значение пьезомодуля  $d_{11}$ , определенное методом квазимноговолновой компланарной рентгеновской дифракции, составило  $(7.1 \pm 0.6) \times 10^{-12}$  м/В. Точность вычисления пьезоэлектрического модуля  $d_{11}$  определяется точностью позиционирования исследуемого образца и точностью измерения углового расстояния между дифракционными пиками компланарных рефлексов. Указанная точность определения  $d_{11}$  может быть повышена в несколько раз при использовании более высокоточного механизма позиционирования образца.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные методами высокоразрешающей дифрактометрии и квазимноговолновой рентгеновской дифракции значения пьезомодуля  $d_{11}$  кристалла лантан-галлиевого танталата в пределах погрешности согласуются между собой и со значениями, приведенными в литературе (таблица).

Использование рентгенодифракционных методов исследования весьма перспективно для изучения пьезоэлектрических свойств кристаллов. К достоинству описанных методов относится возможность измерения нескольких модулей на одном образце, реализуемая с помощью выбора различных рентгеновских рефлексов или их компланарных пар. Наличие большого количества пар компланарных рефлексов дает определенную свободу для выбора срезов исследуемых образцов.

Описываемые методы позволяют осуществить локальные измерения пьезоэлектрических констант, что может представлять существенный интерес при исследовании взаимосвязи варьирования свойств с локальными вариациями составов

Сравнение полученных экспериментально значений пьезомодуля  $d_{11}$  кристалла лангата с приведенными в литературе

Метод исследования	Значение пьезомодуля $d_{11}$ , $10^{-12}$ м/В	Литература
Традиционные методы	6.5	[7]
Метод резонанса—антирезонанса	7.02	[8]
Квазимноговолновая рентгеновская дифракция	$7.1 \pm 0.6$	Данная работа
Высокоразрешающая дифрактометрия	$6.5 \pm 0.3$	

кристаллов (не приводящих к изменению кристаллической структуры).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (ГК № 16.518.11.7026, 16.740.11.0095) Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-02-31387), ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (соглашение № 8574).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haussuhl S., Bohaty L., Becker P. // Appl. Phys. A. 2006. V. 82. P. 495.
2. Almeida M.A., Miranda A.R., Avanci L. // J. Synchrotron Rad. 2006. V. 13. P. 435.
3. Gorfman S., Smidt O., Pietsch U. // Z. Kristallogr. 2007. V. 222. P. 396.
4. Smidt O., Gorfman S., Pietsch U. // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43. № 16. P. 1126.
5. Blagov A.E., Dekapoltsev M.V., Kovalchuk M.V. // Crystallography Reports. 2010. V. 55. № 6. P. 1074.
6. Mill B.V., Pissarevskii Yu.V., Senyushchenkov P.A. // Тез. докл. междунар. конф. European Workshop On Piezoelectric Materials: Crystal growth, Properties, Prospects., Montpellier, France, September 23–24, 1997.
7. Kozlova N.S., Zabelina E.V., Buzanov O.A., Geraskin V.V. // Abstract Booklet of 9<sup>th</sup> European Conference on Applications of polar Dielectrics, (ECAPD IX, Roma) Roma, Italy, August 2008. P. 247.
8. Bohm J., Chilla E., Flannery C. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 216. P. 293.