

1. Асельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. – М., 1973. – 471 с.
2. Исихара А.И. Статистическая физика. – М., 1973. – 437 с.
3. Буджак Я.С. Исследование явлений переноса в полупроводниках со сложным зонным спектром: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – Л., 1985. – 34 с.
4. Budjak J.S. New approach in the Kinetic Theory Of Crystal Properties. Statistical Physics and Phase Transitions. Phys. in Ukraine. Inter. Conference. – Kiev, 22–27 June, 1993.
5. Баранский П.И., Буда И.С., Дахновский И.В., Коломиец В.В. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках. – К., 1977. – 181 с.
6. Буджак Я.С. Рассеяние в полупроводниках со сложным анизотропным зонным спектром // Физическая электроника. – 1983. – № 27. – С. 3–10.
7. Буджак Я.С., Сиротюк С.В., Собчук І.С. Розрахунок електронної енергетичної структури кремнію методом адитивного екранованого псевдопотенціалу // УФЖ. – 1996. – Т. 41, № 2. – С. 208–211.

УДК 548.24; 539.24

Л.О. Василечко, А.О. Матковський, Д.І. Савицький, М. Берковський\*,  
У. Бісмайер\*\*, І.М. Сольський\*\*\*, Ф. Вальрафен\*\*\*\*

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки

\*Інститут Фізики Польської Академії Наук

\*\*Гамбурзький Університет

\*\*\*НВП “Карат”

\*\*\*\*Боннський Університет

## КРИСТАЛІЧНА ТА ДОМЕННА СТРУКТУРА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ГАЛАТІВ ТА АЛЮМІНАТІВ

© Василечко Л.О., Матковський А.О., Савицький Д.І., Берковський М., Бісмайер У.,  
Сольський І.М., Вальрафен Ф., 2002

L.O. Vasylychko, A.O. Matkovskii, D.I. Savytskii, M. Berkowski,  
U. Bismayer, I.M. Solskii, F. Wallrafen

## CRYSTAL AND DOMAIN STRUCTURES OF RARE-EARTH GALLATES AND ALUMINATES

© Vasylychko L.O., Matkovskii A.O., Savytskii D.I., Berkowski M., Bismayer U., Solskii I.M.,  
Wallrafen F., 2002

Досліджено кристалічні структури та термічне розширення рідкісно-земельних галатів і алюмінатів та твердих розчинів на їх основі в інтервалі температур 10...1300 К. Встановлено загальні закономірності двійникування в кристалах зі структурою типу  $GdFeO_3$ . Результати можуть бути використані для пошуку нових підкладкових матеріалів для ВТНП плівок та плівок манганітів з магніто-резистивним ефектом.

**The crystal structures and thermal expansion of rare-earth gallates and aluminates and their solid solutions were investigated in the temperature range 10 K – 1300 K. General rules of twinning were established for the crystal with GdFeO<sub>3</sub> type structure. The results can be applied for search of new substrate materials for HTSC films and manganite films with colossal magnetoresistance.**

### Вступ

Кристали рідкісноземельних галатів та алюмінатів із перовськітоподібною структурою завдяки своїм властивостям знаходять широке застосування як функціональні матеріали електронної техніки. Серед них NdGaO<sub>3</sub> є найбільш перспективним підкладковим матеріалом для епітаксії плівок ВТНП [1–3], сполук з гігантським магніторезистивним ефектом [4–5] та шарів нітриду галію [6]. Для епітаксії плівок ВТНП використовують також LaGaO<sub>3</sub> [1, 2, 7], PrGaO<sub>3</sub> [8,9] та YAlO<sub>3</sub> [10–12].

Ортогалат лантану, де La замінений Sr та Mg, має високу іонну провідність в інтервалі температур 600...800 °C і використовується в паливних комірках як електроліт [13–15]. Перспективними твердими електролітами є також NdGaO<sub>3</sub> [16] та PrGaO<sub>3</sub> [17–18].

Монокристали алюмінатів РЗЕ, леговані церієм, знайшли своє застосування як сцинтиляційні матеріали для використання у фізиці високих енергій, візуалізації в медицині, а також у застосуваннях, що вимагають швидкого загасання збудженого свічення у поєднанні з високим світловиходом. Найперспективнішими сцинтиляційними матрицями з ефективним  $d \rightarrow f$  свіченням іонів Ce<sup>3+</sup> є кристали YAlO<sub>3</sub>, LuAlO<sub>3</sub> та GdAlO<sub>3</sub> [19–22].

Монокристали алюмінатів леговані РЗЕ (Nd, Er, Tm) використовуються як активні середовища твердотільних лазерів [23]. Кристали YAlO<sub>3</sub> та LaGaO<sub>3</sub>, леговані іонами V<sup>4+</sup> є потенціальними матеріалами для широкодіафрагмових лазерів [24]. В роботах [25, 26] повідомляється про можливість використання кристалів YAlO<sub>3</sub>, легованих марганцем, а також кристалів LaGaO<sub>3</sub> для оптичного запису інформації.

Крім того, монокристали ErAlO<sub>3</sub> є перспективним матеріалом для використання в магнітних холодильниках, робота яких ґрунтується на циклі Карно для досягнення температур нижче ніж 20 K [27]. GdAlO<sub>3</sub> є перспективним матеріалом для високотемпературної кераміки, зокрема він може використовуватися в газотурбінних двигунах [28].

Однак, незважаючи на те, що протягом останніх десятиліть кристали рідкісноземельних галатів та алюмінатів знаходяться в центрі уваги дослідників, літературні дані стосовно кристалічної та двійникової структур цих кристалів є неповними або часто суперечливими. Малодослідженими залишаються поведінка кристалічної структури цих матеріалів в широкому діапазоні робочих та технологічних температур. Практично відсутні роботи, в яких аналізується та досліджується вплив двійникування та дефектів підкладки на властивості синтезованих плівок ВТНП, що зумовлено недостатнім вивченням самих цих явищ у підкладкових матеріалах.

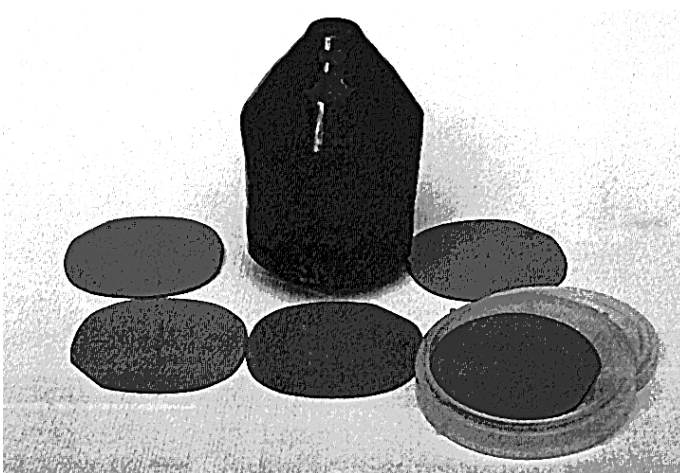
Неоднозначність та суперечливість літературних даних вимагають комплексних досліджень кристалічної та доменної структури галатів та алюмінатів РЗЕ в широкому температурному інтервалі з використанням найсучасніших методів дослідження.

### Об'єкти та методи досліджень

Об'єктами дослідження були монокристали та полікристалічні зразки рідкісноземельних галатів та алюмінатів зі структурою перовськіту. Монокристали вирощувались методами Чохральського та безтигельної зонної плавки (БЗП) у вітчизняних та зарубіжних лабораторіях, зокрема, в НВП "Карат", Інституті фізики Польської Академії наук та ІТМЕ (Варшава, Польща), Державному університеті м. Норфолк (США), Боннському Університеті (Німеччина), Університеті м. Акіта (Японія). Особливості технології вирощування цих кристалів описані в публікаціях, зазначених в табл. 1. На рис.1 наведені фото кристалів  $YAlO_3$  та  $NdGaO_3$ .



а



б

Рис. 1. Загальний вигляд монокристалів  $YAlO_3:Nd$  (а) та  $NdGaO_3$  (б), вирощених методом Чохральського на НВП "Карат" та підкладки  $NdGaO_3$  (б)

Таблиця 1

### Досліджувані сполуки, методи їх одержання та дослідження

	Сполука	Крист. стан, метод одержання	Метод дослідження структури	Досліджений діапазон температур	Інші методи дослідження	Література
1	2	3	4	5	6	7
г а л а т и	$LaGaO_3$	Мк, Чх	Пр., Сх.	8...1220 К	ДТА, Омк, ГДГ	29–35
	$PrGaO_3$	Мк, Чх	Пр., Мк, Сх.	8...1220 К	ДСК, Омк, ГДГ	34, 36
	$NdGaO_3$	Мк, Чх	Пр., Мк, Сх.	10...1220 К	ДТА, ДСК, Омк, КР, РТп ГДГ	31, 33, 35, 37–42
	$La_{1-x}Pr_xGaO_3$	Мк, Чх Мк, БЗП	Пр., Сх.	10...1220*К	ДТА, ДСК, Омк	43–45
	$La_{1-x}Ce_xGaO_3$	Пк	Пр., Сх.	100...300*К		
	$La_{1-x}Nd_xGaO_3$	Мк, Чх	Пр., Сх.	10...1220*К	ДТА, ДСК, Омк	46–50
	$La_{1-x}Sm_xGaO_3$	Пк, Д.Пл.	Пр., Сх.	300...1220*К	ДТА, ДСК	51–52
	$La_{1-x}Gd_xGaO_3$	Пк, Д.Пл.	Пр., Сх.	300...1220*К	ДТА, ДСК	32
	$Pr_{1-x}Nd_xGaO_3$	Мк, БЗП	Пр., Сх.			53
	$Nd_{1-x}Sm_xGaO_3$	Мк, БЗП	Пр., Сх.	300...1220*К		53
$La_{1-x}Sr_xGaO_{3-\delta}$	Мк, Чх	Пр., Сх.	300...1220*К	ДТА, ДСК, Омк,	54	

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{Mg}_{2x}\text{O}_{3-\delta}$	Мк, Чх	Пр., Сх.	300...1220*К	ДТА, ДСК, Омк, ГДГ	55
	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	Мк, Чх	Пр., Сх.	300...1220*К	ДТА, ДСК, Омк	
	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$	Мк, Чх	Пр.	300 К		
Алюмінати	$\text{YAlO}_3, \text{YAlO}_3:(\text{Nd}, \text{Tm}, \text{Mn})$	Мк, Чх	Пр., Мк, Сх.	300 К	Омк, ГДГ	33, 40, 42, 56–59
	$\text{YbAlO}_3, \text{YbAlO}_3:\text{Mn}$	Мк, Чх	Пр., Мк, Сх.	300 К	Омк, ГДГ	59
	$\text{GdAlO}_3$	Мк, Чх	Пр., Мк, Сх.	300 К		59
	$\text{La}_{0.33}\text{Gd}_{0.67}\text{AlO}_3$	Мк, Чх	Пр., Мк, Сх.	300...1220 К		
	$\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{AlO}_3$	Мк, Чх	Пр.	300 К	Омк	60
	$\text{TmAlO}_3$	Пк, Д.Пл.	Пр.	300 К		

Примітки: Мк – монокристал; Пк – полікристал; Пр – порошок; Чх – метод Чохральського; БЗП – метод безтигельної зонної плавки; Сх – синхротронне випромінювання; Д.Пл. – дугова плавка; ДТА – диференціальний термічний аналіз; ДСК – диференціальна скануюча калориметрія; Омк – оптична мікроскопія; КР – спектроскопія комбінаційного розсіювання; РТп – рентгенівська топографія; ГДГ – генерація другої гармоніки

Основними методами дослідження були рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, диференційні термічний аналіз та скануюча калориметрія, оптична мікроскопія, методи оптичної спектроскопії та ін. Поруч з традиційними методами використовувались методи дослідження з використанням синхротронного випромінювання, зокрема монокристална та порошкова дифракція в діапазоні температур 10...1300 К та топографія в білому пучку. Список досліджуваних сполук, способи їх одержання, а також основні методи, що використовувалися при їх дослідженні, наведені в табл. 1.

### Кристалічна структура рідкісноземельних галатів та алюмінатів

Комплексні дослідження кристалічної структури галатів та алюмінатів РЗЕ, проведені методами порошкової та монокристалної дифракції з використанням як рентгенівського, так і синхротронного випромінювання, показали, що при кімнатній температурі всі кристали належать до ромбічно деформованої перовськітної структури типу  $\text{GdFeO}_3$  (просторова група  $Pbnm$ ). Кристалографічні характеристики ряду кристалів наведені в табл. 2.

Структурний тип  $\text{GdFeO}_3$ , до якого належать структури галатів РЗЕ, утворюється деформацією вихідної кубічної перовськітної комірки вдовж осі 2 близько  $\langle 110 \rangle$ . Деформація структури проявляється в одночасних поворотах октаєдрів навколо своїх осей. В результаті симетрія перовськітної комірки понижується з кубічної до ромбічної, а об'єм комірки зростає в 4 рази. Така деформація зумовлена невідповідністю іонних радіусів катіонів в октаєдричних та кубооктаєдричних позиціях і супроводжується антипаралельним зміщенням катіонів РЗЕ в площині  $xy$  та суттєвою зміною їх координаційного оточення. Значення координаційних чисел R-катіонів зменшується від 12 в структурі кубічного перовськіту до 8. Координаційне оточення атомів галію не змінюється – катіони  $\text{Ga}^{3+}$  розміщені в центрах практично ідеальних октаєдрів.

Кристалографічні характеристики  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{PrGaO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$  та  $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$ 

Атоми	Параметри	$\text{LaGaO}_3$	$\text{PrGaO}_3$	$\text{NdGaO}_3$	$\text{YAlO}_3:\text{Nd}$
	$a$ (Å)	5,52298(8)	5,45618(7)	5,17901(7)	5,4276(1)
	$b$ (Å)	5,49139(9)	5,49027(5)	5,32663(7)	5,4979(1)
	$c$ (Å)	7,7725(1)	7,72803(9)	7,36971(9)	7,7078(2)
	$x$	-0,0036(9)	-0,00743(2)	-0,0105(8)	-0,0117(3)
RE	$y$	0,0170(3)	0,03526(3)	0,0414(4)	0,0528(2)
	$z$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$x$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Ga (Al)	$y$	0	0	0	0
	$z$	0	0	0	0
	$x$	0,057(4)	0,0760(4)	0,087(6)	0,086(2)
O1	$y$	0,495(4)	0,4848(3)	0,486(5)	0,472(2)
	$z$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$x$	-0,280(5)	-0,2868(2)	-0,286(5)	-0,2921(12)
O2	$y$	0,285(5)	0,2874(2)	0,283(5)	0,2920(11)
	$z$	0,029(3)	0,0405(2)	0,046(3)	0,0463(8)

Структуру типу  $\text{GdFeO}_3$  можна зобразити як тривимірний каркас, утворений октаедрами  $\text{GaO}_6$  ( $\text{AlO}_6$ ), які з'єднані своїми вершинами. Деформовані кубооктаедричні пустоти цього каркасу займають атоми РЗЕ. Проекція структури показана на рис. 2.

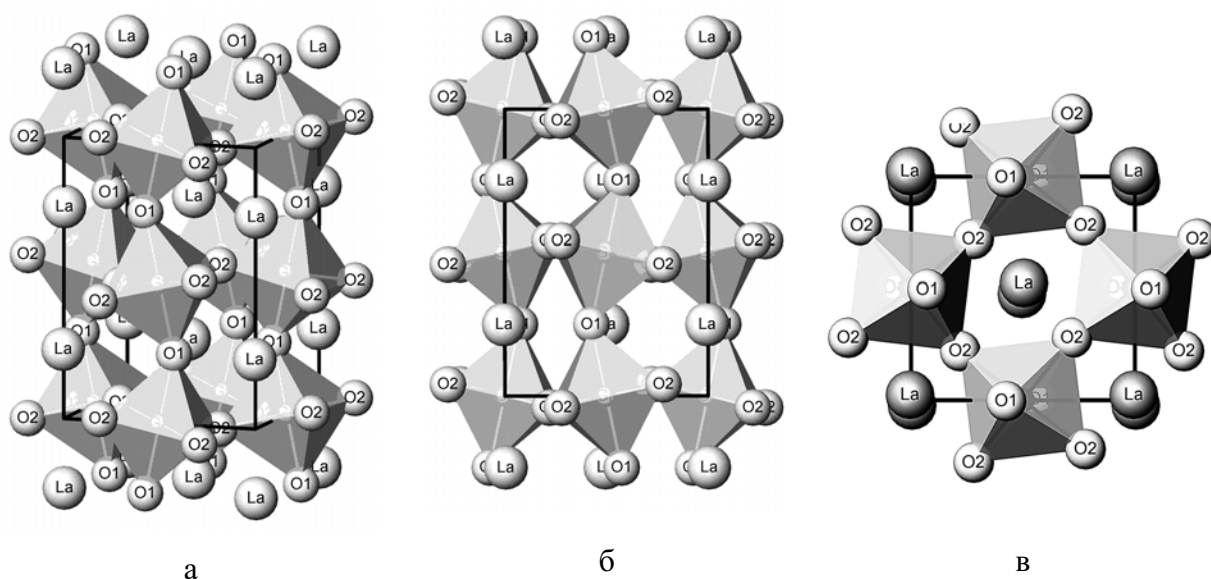


Рис. 2. Структура  $\text{LaGaO}_3$  (а) та її проекції на площини  $xz$  (б) та  $xy$  (в)

Порівняльний аналіз досліджених структур показує, що в рядах ізоструктурних галатів та алюмінатів деформація перовськітної структури закономірно зростає із збільшенням порядкового номера (зменшенням іонного радіуса) РЗЕ. При цьому структури алюмінатів більш деформовані порівняно зі структурами відповідних галатів.

Дослідження взаємодії компонентів у псевдобінарних системах  $\text{LaGaO}_3 - \text{RGaO}_3$  ( $\text{R} = \text{Pr, Ce, Nd, Sm, Gd}$ ) та  $\text{NdGaO}_3 - \text{RGaO}_3$  ( $\text{R} = \text{Pr, Sm}$ ) показало, що для них характерне утворення твердих розчинів заміщення  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$ . При цьому протяжність твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$  зменшується із зменшенням іонного радіуса R-катіонів: в системах Ce, Pr та Nd утворюються неперервні тверді розчини заміщення, тоді як розчинність Sm та Gd не перевищує 75 та 50 відсотків, відповідно. Всі тверді розчини при кімнатній температурі також мають перовськітоподібну структуру типу  $\text{GdFeO}_3$ . Характерною особливістю твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{GaO}_3$  є анізотропний характер зміни параметрів елементарної комірки із збільшенням концентрації R-компоненти: зменшення орторомбічних періодів  $a$  і  $c$  супроводжується зростанням параметра  $b$ . Як результат в твердих розчинах на основі  $\text{LaGaO}_3$  існують чотири області твердих розчинів із різним співвідношенням параметрів перовськітної псевдокомірки ( $a_p > c_p > b_p$ ,  $a_p > b_p > c_p$ ,  $b_p > a_p > c_p$  та  $b_p > c_p > a_p$ ) (рис. 3). Внаслідок анізотропного характеру зміни періодів у певних діапазонах концентрацій утворюються сполуки з псевдокубічними (розмірно кубічними) ґратками.

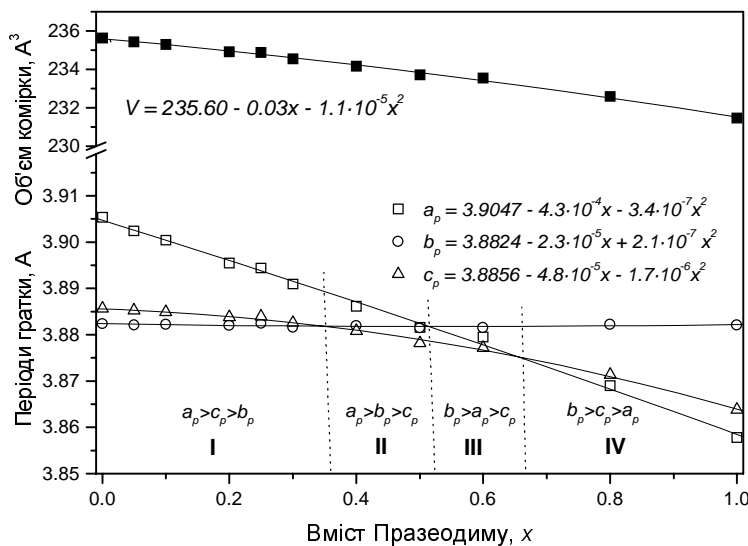


Рис. 3. Залежності параметрів ґратки перовськітної псевдокомірки та об'єму елементарної комірки твердого розчину  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  від вмісту Pr. Періоди перовськітної псевдокомірки пов'язані з параметрами орторомбічної ґратки такими співвідношеннями:  
 $a_p = a_o/\sqrt{2}$ ,  $b_p = b_o/\sqrt{2}$ ,  $c_p = c_o/2$

Заміщення лантану атомами РЗЕ приводить до зростання деформації структури твердих розчинів на основі  $\text{LaGaO}_3$ , що проявляється у збільшенні амплітуди зміщення атомів РЗЕ та кисню з своїх позицій. Посилення деформації структури  $(\text{La,PrZr})\text{GaO}_3$  при заміщенні La – РЗЕ веде до зміщення температури фазового переходу  $Pbnm - R-3c$  із 433 К в бік високих температур. Залежність температури фазового переходу в кристалах твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{GaO}_3$  від радіуса RE-катіона наведена на рис. 4.

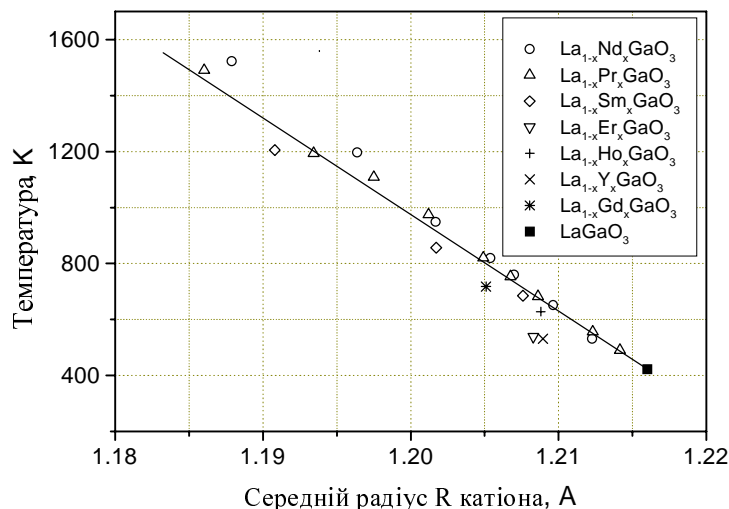


Рис. 4. Температури фазового переходу в кристалах твердих розчинів  $La_{1-x}R_xGaO_3$  залежно від радіуса  $R$ -катіона

### Термічне розширення галатів РЗЕ

Дослідження температурної поведінки кристалів  $LaGaO_3$ ,  $PrGaO_3$ ,  $NdGaO_3$  та  $La_{0.63}Nd_{0.37}GaO_3$  виявило анізотропний характер розширення в різних кристалографічних напрямках (рис. 5). При цьому в кристалах  $PrGaO_3$  спостерігається негативне термічне розширення в напрямку  $[010]$  в діапазоні 10 К – 180 К.

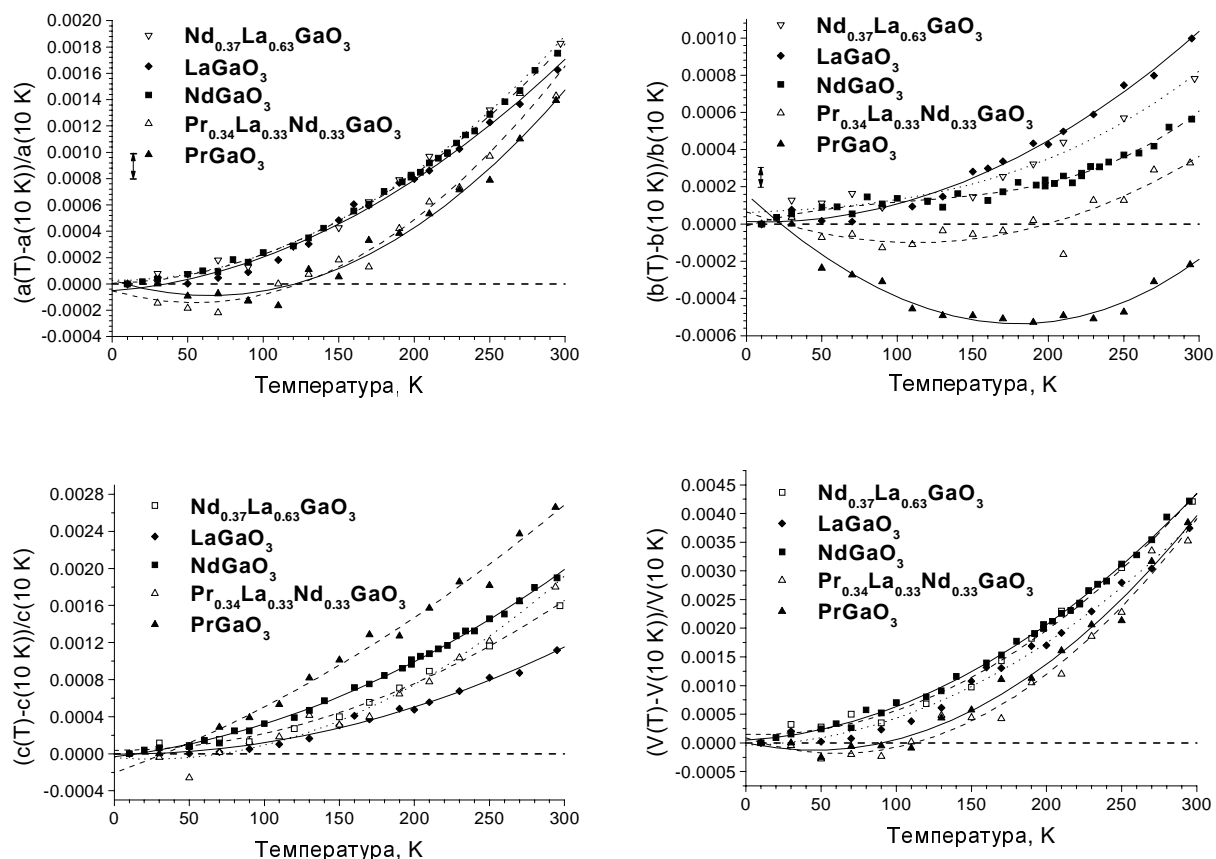


Рис. 5. Відносне термічне розширення кристалів  $LaGaO_3$ ,  $PrGaO_3$ ,  $NdGaO_3$  та  $La_{0.63}Nd_{0.37}GaO_3$  в діапазоні температур 10...300 К

### Теоретичні методи аналізу двійникування в кристалах типу $GdFeO_3$

Теоретико-груповий аналіз точкових груп [61]  $G = m\bar{3}m$  та  $F = mmm$ , до яких належать кристалічні структури відповідно пара- та сегнетоеластичної фаз, дозволив встановити, що в кристалах  $GdFeO_3$  можливі 6 різних орієнтаційних станів ( $D_1$ - $D_6$ ) [38, 43, 49]. Ці стани можуть бути пов'язані між собою елементами симетрії 2-го ( $m_x, m_y, m_{xz}, m_{-xz}, m_{yz}, m_{-yz}, 2_x, 2_y, 2_{xz}, 2_{-xz}, 2_{yz}, 2_{-yz}$ ) та 4-го порядку ( $\bar{4}_z, \bar{4}_z^3, 4_z$  та  $4_z^3$ ), які є елементами точкової групи  $G=m\bar{3}m$  та відсутні у групі  $F = mmm$ . У цих кристалах слід очікувати наявності доменних стінок  $W$ -типу по ретикулярних кристалографічних площинах  $\{110\}$  та  $\{112\}$  (в орторомбічному зображенні), а також перпендикулярних до них стінок  $S$ -типу (у позначеннях Сапрієля [62]) (рис. 6), орієнтація яких даним методом не визначається.

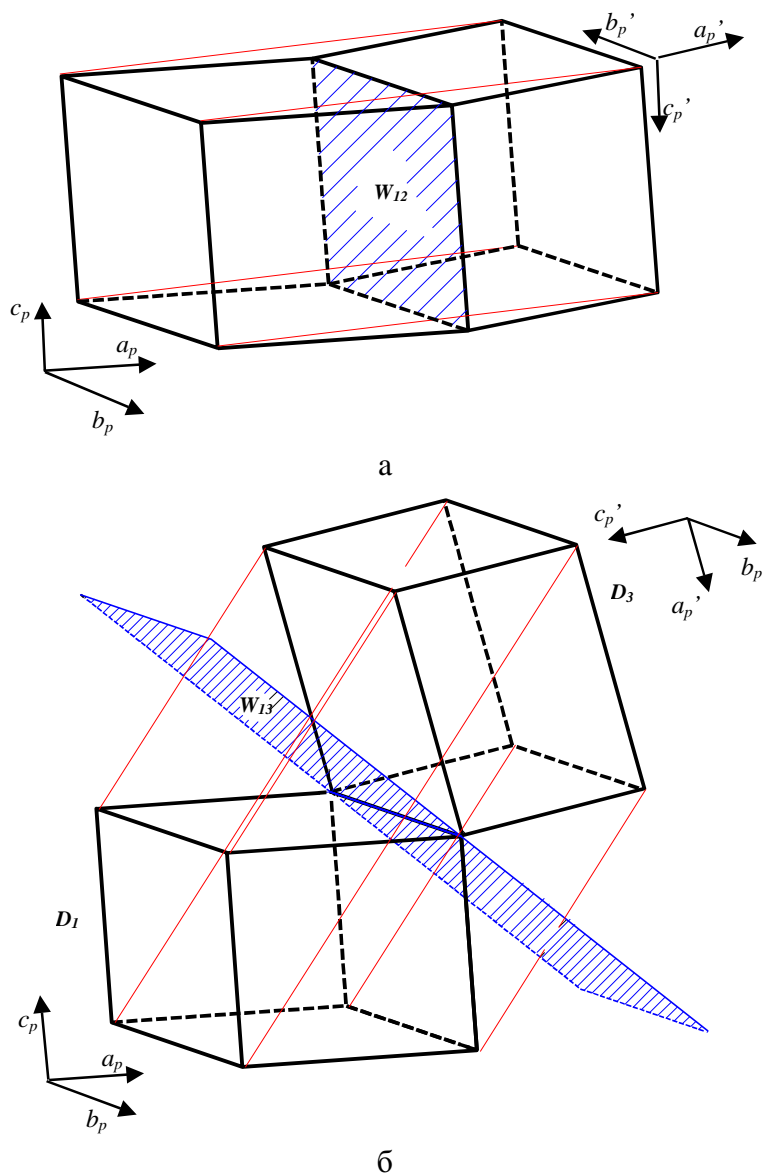


Рис. 6. Схеми двійників дзеркального відображення відносно площин сімейств  $\{110\}$  (а) та  $\{112\}$  (б) в кристалах зі структурою  $GdFeO_3$  (в перовськітному зображенні)



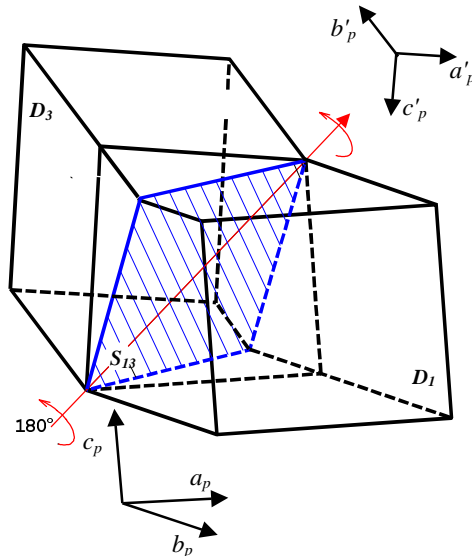


Рис. 6. Схема аксіального двійника з доменною стінкою  $S$ -типу (в) в кристалах зі структурою  $GdFeO_3$  (в перовськітному зображенні)

Аналіз сумісності тензорів спонтанних деформацій (метод Сапрієля) дозволив визначити орієнтацію всіх можливих доменних стінок [38], в тому числі і орієнтацію доменних стінок  $S$ -типу. Орієнтація цих стінок визначається співвідношенням компонент тензорів спонтанної деформації псевдоперовськітної комірки. Так, наприклад, при кімнатній температурі в  $NdGaO_3$  вони близькі до площин  $\{2,27\ 3,27\ 1\}$ . Слід відмітити, що орієнтації доменних стінок  $S$ -типу, визначені за допомогою методу спонтанних деформацій, є наближеними, оскільки для обчислень компонент тензорів спонтанної деформації використані гіпотетичні параметри параеластичної фази.

Більш повну інформацію про доменну структуру досліджуваних кристалів отримано на основі теоретичних зображень про механічне двійниковання [63], за яким виникнення орієнтаційного стану  $D_j$  (двійника) можна формально розглядати як простий однорідний зсув частини кристала, що початково перебувала в орієнтаційному стані  $D_i$  [30, 38]. Для розрахунків використано тільки параметри комірки сегнетоеластичної фази. Встановлено, що переорієнтація доменних станів у кристалах  $GdFeO_3$  може відбуватись по двох спряжених системах двійникових зсувів. Перша з них вироджена і має елементи двійникового зсуву  $K_1$  (110),  $\mu_1$  [ $1\bar{1}0$ ],  $K_2$  ( $1\bar{1}0$ ) і  $\mu_2$  [110] та  $K_1^*$  ( $1\bar{1}0$ ),  $\mu_1^*$  [110],  $K_2^*$  (110) і  $\mu_2^*$  [ $1\bar{1}0$ ], а другу, невироджену, становлять зсуви, серед елементів яких є два раціональні –  $K_1$  {112} і  $\mu_2$  {111} для одного з них та  $\mu_1^*$  {111} і  $K_2^*$  {112} для іншого. Орієнтація  $S$ -доменних стінок, отримана цим методом, відрізнялась не більш ніж на  $0,1^\circ$  від орієнтації, отриманої за методом Сапрієля.

### Двійникова структура кристалів $LaGaO_3$ , $NdGaO_3$ , $YAlO_3$

Рентгенографічними методами та методами оптичної мікроскопії визначено просторову орієнтацію доменних стінок та розорієнтацію між сусідніми орієнтаційними станами. Підтверджено наявність двійникові ламелі з  $W$ -доменними стінками {110} та {112}. Вперше

виявлено двійникові ламелі із  $S$  доменними стінками, орієнтація яких в  $\text{NdGaO}_3$  при кімнатній температурі близька до  $\{2,3\ 3,3\ 1\}$  та до  $\{121\}$  в  $\text{LaGaO}_3$  [29, 30, 37, 38, 43, 49]. Дослідження температурної поведінки цих стінок підтвердила зміну їх просторової орієнтації із зміною температури. Встановлено, що в межах похибки 1–3° отримані результати узгоджуються з теоретично передбачуваними величинами розорієнтації орієнтаційних

станів, знайдених на основі теорії механічного двійникування.

Виміряно залежність кута між слідами виходу двійникової границі типу  $S$  та границь типу  $W$ -типу в діапазоні температур від 80 до 440 К в  $\text{LaGaO}_3$ , що свідчить про зміну орієнтації границь типу  $S$ . Особливо ця переорієнтація наростає в околі фазового переходу з орторомбічної в ромбоєдричну фазу при температурі  $T_\phi = 433 \pm 2$  К. В ромбоєдричній фазі виявлено  $W$  доменні стінки типу  $(121)$ ,  $(211)$ ,  $(112)$ ,  $(110)$ ,  $(101)$  та  $(011)$ . В районі фазового переходу в  $\text{LaGaO}_3$  відбувається зміна двійникової структури, викликана релаксацією напружень, що виникають на фазовій границі через несумісність фаз.

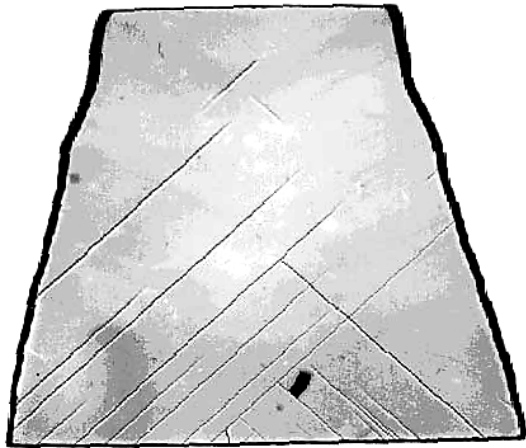


Рис. 7. Двійникова структура в  $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$

У кристалах  $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$  виявлені двійникові ламелі із  $W$  доменними стінками  $\{110\}$  (рис. 7). Встановлено їх ростовий механізм формування, як і у випадку  $\text{NdGaO}_3$  кристалів [40].

### Двійникова структура кристалів твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{GaO}_3$ та $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$

Дослідження двійникової структури твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{GaO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  проводилося як теоретичними та експериментальними методами [38, 43, 49]. Встановлено, що заміщення Лантану Неодимом та Празеодимом спочатку приводить до зменшення спонтанної деформації перовськітної псевдокомірки, яка досягає мінімуму при  $x \approx 0,32$  та  $x \approx 0,5$ , при цьому деформація комірки має вже псевдотетрагональну симетрію ( $4/mmm$ ). При збільшенні концентрації  $\text{Nd}$  або  $\text{Pr}$  її деформація знову зростає [43, 49].

Розраховано і підтверджено рентгенодифрактометричними вимірами, що порівняно із  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$  та  $\text{PrGaO}_3$ , розорієнтація між двійниковими станами в твердих розчинах  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{GaO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  є меншою (рис. 8). В кристалах  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{GaO}_3$  в інтервалах  $x < 0,2$  та  $x > 0,5$  орієнтація неретикулярних  $S$ -доменних стінок практично не залежить від концентрації  $\text{Nd}$ , тоді як для розчинів з  $0,2 < x < 0,5$  просторове положення стінок кардинально залежить від складу твердого розчину, а також температури.

Використовуючи біле синхротронне рентгенівське випромінювання на експериментальній станції F-1 в лабораторії HASYLAB (DESY) отримано рентгенівські топограми кристалів  $\text{NdGaO}_3$  та  $\text{YAlO}_3$  [54]. Розроблено методику, яка дає змогу визначати як конфігурацію двійникової структури, так і тип двійникування в зразках (рис. 9).

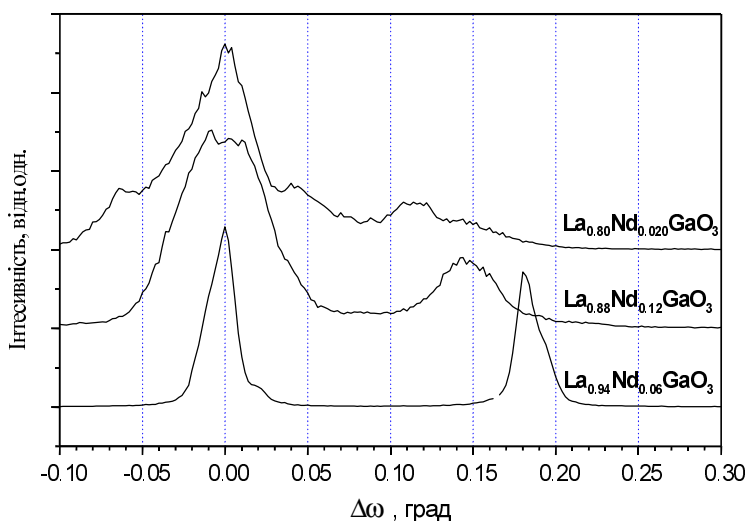


Рис. 8. Криві качання  
(112)-орієнтованих пластин  
 $La_{1-x}Nd_xGaO_3$  ( $x = 0,07, 0,12, 0,20$ )  
при кімнатній температурі

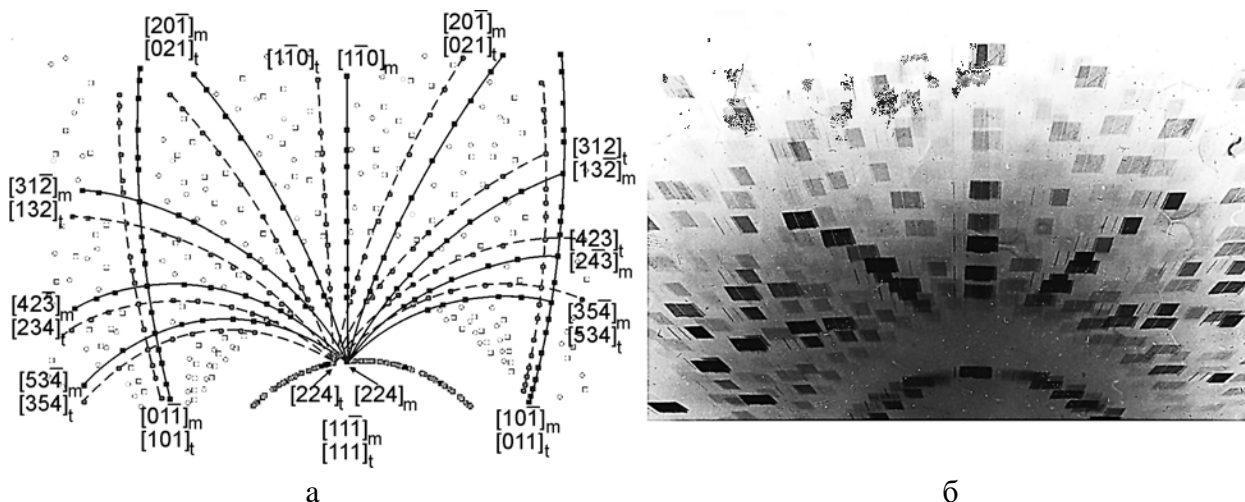


Рис. 9. Рентгенівська топограма (112) орієнтованої пластини  $YAlO_3$  з  $(1\bar{1}0)$  доменною стінкою:  
а – розрахована; б – експериментальна

### Висновки

Методами монокристалної та порошкової дифракції з використанням синхротронного випромінювання показано, що кристали досліджуваних галатів та алюмінатів РЗЕ при кімнатній температурі мають кристалічну структуру типу  $GdFeO_3$  (просторова група  $Pbnm$ ). Уточнено позиції іонів та проаналізовано характер спотворень ідеальної перовськітної структури, в результаті якого виникає даний структурний тип.

Досліджено взаємодію компонентів у псевдобінарних системах  $LaGaO_3 - RGaO_3$ , ( $R = Pr, Ce, Nd, Sm, Gd$ ). Показано, що в даних системах утворюються неперервні тверді розчини заміщення. Протяжність твердих розчинів  $La_{1-x}R_xGaO_3$  зменшується із зменшенням іонного радіуса R-катіонів: в системах Pr та Nd утворюються неперервні тверді розчини заміщення, тоді як розчинність Sm та Gd не перевищує 75 та 50 відсотків. Характерною особливістю досліджених систем є існування в межах одного структурного типу  $GdFeO_3$  областей твердих розчинів із різним співвідношенням параметрів перовськітної псевдокомірки ( $a_p > c_p > b_p$ ,  $a_p > b_p > c_p$ ,  $b_p > a_p > c_p$  та  $b_p > c_p > a_p$ ), а також структур із псевдотетрагональними та псевдокубічними ґратками.

Заміщення лантану іонами РЗЕ з меншими іонними радіусами закономірно приводить до зростання деформації вихідної перовськітної структури, що проявляється як в посиленні деформації координаційних поліедрів  $[RO_{12}]$  і відповідному зменшенні координаційних чисел R-катіонів, так і в зростанні кутів нахилів октаедрів  $[GaO_6]$ . Посилення деформації структури  $LaGaO_3$  внаслідок заміщення La – РЗЕ веде до зміщення температури фазового переходу  $Pbnt - R-3c$  із 433 К в бік високих температур.

Досліджено особливості кристалічних структур та анізотропний характер термічного розширення кристалів  $LaGaO_3$ ,  $PrGaO_3$ ,  $NdGaO_3$  та їх твердих розчинів в діапазоні температур 10...300 К. Виявлено негативне термічне розширення в  $PrGaO_3$  та в розчинах на його основі.

Розгляд двійникування на основі теоретико-групового аналізу точкових груп пара- та сегнетоеластичних фаз, механічної сумісності орієнтаційних станів, а також як однорідного зсуву і запропонований на основі цього алгоритм пошуку елементів двійникового зсуву (серед них S-доменних стінок) дав результати, які добре узгоджуються з параметрами доменної структури, отриманими експериментальними методами. Запропонована методика може бути застосована для інших центросиметричних сегнетоеластиків.

**Робота виконана в рамках проектів 2М/1856-97, ДБ “Іон” Міністерства освіти та науки України та при підтримці Польського комітету наукових досліджень (Grant N 7 T08A00520) і WTZ гранту UKR-012-97.**

1. Koren G., Gupta A., Giess E.A., Segmuller A., Laibowitz R.B. // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – 54 (11). – P. 1054–1056.
2. Giess E.A., Sandstrom R.L., Gallacher W.J., Gupta A., Shinde S.L., Cook R.F., Cooper E.I., O’Sullivan E.J.M., Roldan J.M., Segmüller A.P., Angilello J. // *IBM J. Res. Dev.* – 1990. – 34 (6). – P. 916–926.
3. Sasaura M., Miyazawa S., Mukaida M. // *J. Appl. Phys.* – 1990. – 68 (7). – P. 3643–3644.
4. Kebin L., Zhenzhong Q., Xijun L., Jingsheng Z., Yuheng Z. // *Thin Sol. Films.* – 1997. – 304 (1–2). – P. 389–391.
5. Ozkaya D., Petford-Long A.K., Jo M.H., Blamire M.G. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – 89 (11). – P. 6757–6759.
6. Okazaki H., Arakawa A., Asahi T., Oda O., Aiki K. // *Solid-State Electron.* – 1997. – 41. – P. 263–266.
7. Scheel H.J., Berkowski M., Chabot B. // *Physica C.* – 1991. – 185. – P. 2095–2096.
8. Sasaura M., Miyazawa S. // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – 131. – P. 413–418.
9. Miyazawa S., Sasaura M., Mukaida M. // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – 128. – P. 704–708.
10. Young K.H., Strother D.D. // *Physica C.* – 1993. – 208 (1–2). – P. 1–6.
11. Гришин А.М., Гусаков Г.В., Мухин А.Б., Старостюк Н.Ю., Савицкий Д.И., Сыворотка И.М. // *Письма в ЖЭТФ.* – 1993. – 57 (8). – С. 498–502.
12. Tsukada I., Uchinokura K. // *J. Superconductivity.* – 1994. – Vol. 7 (1). – P. 227–229.
13. Ishihara N., Matsuda H., Azmi Bin Bustam M., Takita Y. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – 116(9). – P. 3801–3803.
14. Slater P.R., Irvine J.T.S., Ishihara T., Takita Y. // *J. Solid State Chem.* – 1998. – 139. – P. 135–143.
15. Lybye D., Poulsen W.F., Mogensen M. // *Solid State Ionics.* – 2000. – 128 (1-4). – P. 91–103.

16. Ishihara N., Matsuda H., Takita Y. // *Solid State Ion. Diffus. React.* – 1996. – **86–88.** – P. 197–201.
17. Ishihara T., Furutani H., Arikawa H., Honda M., Akbay T., Takita Y. // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – 146 (5). – P. 1643–1649.
18. Liu Z.G., Cong L.G., Huang X.Q., Lu Z., Su W.H. // *J. Alloys and Comp.* – 2001. – 314 (1–2). – P. 281–285.
19. Pedrini C., Bouttet D., Dujardin C., Moine B., Bill H. // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – **220.** – P. 433–436.
20. Moses W.W., Derenzo S.E., Fedorov A., Korzhik M., Gektin A., Minkov B., Aslanov V. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 1995. – 42 (4). – P. 275–279.
21. Lempicki A., Brecher C., Wisniewski D., Zych E., Wojtowicz A.J. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 1996. – **43.** – P. 1316–1320.
22. Mares J.A., Nikl M., Chval J., Dafinei I., Locoq P., Kvapil J. // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – **241.** – P. 311–316.
23. *Матковський А.О. Матеріали квантової електроніки.* – Львів, 2000.
24. Noginov M.A., Loutts G.B., Jones D.E., Turney V.J., Rachimov R.R., Herbert L., Truong A. // *J. Appl. Phys.* – 2002. – 91 (2). – P. 569–575.
25. Suchocki S., Arizmendi L., Durygin A., Berkowski M. // *Phys. Rev., B.* – 1999. – 60 (24). – P. 16415–16422.
26. Loutts G.B., Warren M., Taylor R., Rachimov R.R., Ries H.R., Miller G., Noginov M.A., Curley M., Noginova N., Kuchtarev N., Caulfield H.J., Venkateswarlu P. // *Phys. Rev. B.* – 1998. – 57 (7). – P. 3706–3709.
27. Kimura K., Numazawa T., Sato M., Ikeya T., Fukuda T. // *J. Appl. Phys.* – 1995. – 77 (1). – P. 432–434.
28. Waku Y., Nakagawa N., Wakamoto T., Ohtsubo H., Shimizu K., Kohotoku Y. // *Nature.* – 1997. – **389.** – P. 49–51.
29. Савицький Д.И., Убизский С.Б., Василечко Л.О., Матковський А.О., Сыворотка И.М. // *Функциональные материалы.* – 1994. – 1 (2). – С. 55–59.
30. Савицький Д.И., Убизский С.И., Василечко Л.О. Матковський А.О., Сыворотка И.М. // *Кристаллография.* – 1996. – 41 (5). – С. 902–906
31. Matkovskii A.O., Savytskii D.I., Vasylechko L.O., Kuzma M. // *Inst. Phys. Conf. Ser. Paper presented at DRIP 97.* – 1997. – **160.** – P. 433–436.
32. Vasylechko L., Matkovski A., Suchocki A., Savytskii D., Syvorotka I. // *J. Alloys and Comp.* – 1999. – **286.** – P. 213–218.
33. Vasylechko L., Matkovskii A., Savytskii D., Suchocki A., Wallrafen F. // *J. Alloys and Comp.* – 1999. – 292 (1–2). – P. 57–65.
34. Aleksiyko R., Berkowski M., Byszewski P., Dabrowski B., Diduszko R., Fink-Finowicki J., Vasylechko L.O. // *Cryst. Res. Techn.* – 2001. – 36 (8–10). – P. 789–800.
35. Senyshyn A., Vasylechko L., Savytskii D., Knapp M., Bächtz C., Bismayer U., Berkowski M., Matkovskii A. // *HASYLAB Annual Report.* – 2001. – **1.** – P. 517–518.
36. Vasylechko L., Savytskii D., Schmidt H., Bismayer U., Matkovskii A., Berkowski M. // *HASYLAB Annual Report.* – 2000. – **1.** – P. 615–616.
37. Ubizskii S.B., Vasylechko L.O., Savytskii D.I., Matkovskii A.O., Syvorotka I.M. // *Supercond. Sci. Technol.* – 1994. – **7.** – P. 766–772.

38. Savytskii D.I., Ubizskii S.B., Vasylechko L.O., Syvorotka I.M., Matkovskii A.O. // *Acta Physica Polonica*, A. – 1997. – 92 (1). – P. 231–236.
39. Vasylechko L., Akselrud A., Morgenroth W., Bismayer U., Matkovskii A., Savytskii D. // *J. Alloys and Comp.* – 2000. – 297. – P. 46–52.
40. Savytskii D.I., Matkovskii A.O., Solskii I.M., Wallrafen F., Suchocki A., Vasylechko L.O., Ubizskii S.B. // *Cryst. Res. Technol.* – 2000. – 35 (2). – P. 197–205.
41. Кривчи́ков А.И., Горо́дилов Б.Я., Колобов И.Г., Эренбург А.И., Савицкий Д.И., Убизский С.Б., Сыворотка И.М., Василечко Л.О. // *Физика низких температур*. – 2000. – 26 (5). – С. 503–508.
42. Savytskii D., Senyshyn A., Wieteska K., Wierzchowski W., Bismayer U., Vasylechko L., Matkovskii A. // *HASYLAB Annual Report*. – 2001. – 1. – P. 517–518.
43. Savytski D.I., Vasylechko L.O., Berkowski M., Fink-Finowicki J., Aleksijko R., Byszewski P., Matkovskii A.O. // *Ferroelectrics*. – 2000. – 254. – P. 121–134.
44. Berkowski M., Fink-Finowicki J., Byszewski P., Diduszko R., Kowalska E., Aleksijko R., Piekarczyk W., Vasylechko L.O., Savytskij D.I., Perchuc L., Kapuśniak J. // *J. Cryst. Growth*. – 2001. – 222. – P. 194–201.
45. Василечко Л. // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім.* – 2001. – 40. – С. 98–103.
46. Vasylechko L., Berkowski M., Matkovski A., Savytskii D., Fink-Finowicki J. // *Mat. Res. Bull.* – 2000. – 35 (3). – P. 333–340.
47. Vasylechko L., Berkowski M., Matkovskii A., Piekarczyk W., Savytskii D. // *J. Alloys and Comp.* – 2000. – 300–301. – P. 471–474.
48. Berkowski M., Fink-Finowicki J., Piekarczyk W., Perchuc L., Byszewski P., Vasylechko L.O., Savytskii D.I., Mazur K., Sass J., Kowalska E., Kapusniak J. // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – 209. – P. 75–80.
49. Savytskii D.I., Berkowski M., Vasylechko L.O., Fink-Finowicki J., Matkovskii A.O. // *Cryst. Res. Technol.* – 2000. – 35 (1). – P. 53–63.
50. Vasylechko L., Savytski D., Matkovski A., Berkowski M., Knapp M., Bismayer U. // *J. Alloys and Comp.* – 2001. – 328 (1–2). – P. 264–271.
51. Василечко Л.О., Редько Н.А., Савицький Д.І., Фадєєв С.В. // *Вісн. НУ “Львівська політехніка”*. – 2000. – № 401. – С. 57–62.
52. Vasylechko L., Niewa R., Borrmann H., Knapp M., Savytskii D., Matkovski A., Bismayer U., Berkowski M. // *Solid State Ionics*. – 2001. – 143. – P. 219–227.
53. Василечко Л. О., Фадєєв С. В., Редько Н., Берковський М. // *Вісн. НУ “Львівська Політехніка”*. – 2002.
54. Vasylechko L., Knapp M., Savytskii D., Bismayer U., Berkowski M., Matkovskii A. // *HASYLAB Annual Report*. – 2000. – 1. – P. 573–574.
55. Vasylechko L., Savytskii D., Senyshyn A., Bähz C., Knapp M., Bismayer U., Berkowski M., Matkovskii A. // *HASYLAB Annual Report*. – 2001. – 1. – P. 549–550.
56. Frukacz Z., Lukasiewicz T., Matkovskii A., Pracka I., Sugak D., Solskii I., Vasylechko L., Durygin A. // *J. Cryst. Growth*. – 1996. – 169 (1). – P. 98–101.
57. Savytski D.I., Vasylechko L.O., Matkovskii A.O., Solskii I.M., Suchocki A., Sugak D.Yu., Wallrafen F. // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – 209. – P. 874–882.
58. Matkovskii A.O., Savytskii D.I., Sugak D.Yu., Solskii I.M., Vasylechko L.O., Zhydachevskii Ya.A., Mond M., Petermann K., Wallrafen F. // *J. Cryst. Growth*. – 2002. – 241. – P. 455–462.

59. Vasylechko L., Savytskii D., Schmidt H., Bismayer U., Matkovskii A., Loutts G., Paulmann C. // *HASYLAB Annual Report*. – 2000. – 1. – P. 599–600.
60. Vasylechko L., Akselrud L., Matkovskii A., Sugak D., Durygin A., Frukacz Z., Lukaszewicz T. // *J. Alloys and Comp.* – 1996. – 242 (1–2). – P. 18–21.
61. Janovec V. // *Czech. J. Phys. B*. – 1972. – 22. – P. 974–994.
62. Sapriel J. // *Phys. Rev. B*. – 1975. – 12 (11). – P. 5128–5140.
63. Класен-Неклюдова М.В. *Механическое двойникование кристаллов*. – М., 1960.

УДК 621.315.592

А.О. Дружинін, І.Й. Мар'ямова, О.М. Лавитська,  
О.П. Кутраков, Ю.М. Панков, Ю.М. Ховерко  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки,  
Науково-дослідний центр “Кристал”

## П'ЄЗОРЕЗИСТИВНІ СЕНСОРИ МЕХАНІЧНИХ ВЕЛИЧИН НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ І КНІ-СТРУКТУР

© Дружинін А.О., Мар'ямова І.Й., Лавитська О.М., Кутраков О.П.,  
Панков Ю.М., Ховерко Ю.М., 2002

A.O. Druzhinin, I.I. Maryamova, O.M. Lavitska,  
O.P. Kuttrakov, Y.M. Pankov, Y.M. Khoverko

## PIEZORESISTIVE MECHANICAL SENSORS BASED ON SEMICONDUCTOR WHISKERS AND SOI-STRUCTURES

© Druzhinin A.O., Maryamova I.I., Lavitska O.M., Kuttrakov O.P.,  
Pankov Y.M., Khoverko Y.M., 2002

Описано розроблені напівпровідникові тензорезистори на основі вирощених з газової фази ниткоподібних кристалів (НК) кремнію, германію і сполук  $A^3B^5$  (антимоніду галію, арсеніду галію, фосфіду галію) та наведено їх характеристики. Розглянуто деякі типи розроблених п'єзорезистивних сенсорів тиску з тензорезисторами на основі НК кремнію, зокрема, сенсори для вимірювання пульсацій тиску, сенсори з універсальним тензомодулем, високотемпературні сенсори, сенсори для криогенних температур, для медичної діагностики, а також сенсори гідростатичного тиску на основі НК GaSb. Подано мікроелектронні сенсори тиску на основі шарів полікремнію-на-ізоляторі, рекристалізованих лазерним опроміненням.

Developed semiconductor strain gauges based on silicon, germanium and  $A^3B^5$  compounds (GaSb, GaAs, GaP) whiskers grown from the vapour phase are described, and their performance are presented. Some types of developed pressure sensors with