

УДК 538.913; 539.32

на правах рукописи

Марченков Никита Владимирович

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ**

Специальность 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2014

Работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН).

Научный руководитель: **Ковальчук Михаил Валентинович**
член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук, профессор,
директор НИЦ «Курчатовский институт»

Официальные оппоненты:

1. **Суворов Эрнест Витальевич**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт физики твердого тела Российской академии наук.
2. **Ткаль Валерий Алексеевич**, доктор физико-математических наук, профессор, филиал Санкт-Петербургского государственного экономического университета в г. Великий Новгород.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (СПбПУ).

Защита диссертации состоится «___» _____ 2015 г. в ___ ч. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте (www.crys.ras.ru) ИК РАН

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
доктор физико-математических наук

В.М. Каневский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Обширное применение кристаллических материалов во многих сферах человеческой деятельности (электронике, навигации, мобильной и радиосвязи, бытовой технике, военном производстве и т.д.) обусловлено широчайшим спектром свойств, которыми они обладают. Промышленное изготовление функциональных элементов на основе кристаллов является сложным многостадийным процессом, что наряду с миниатюризацией этих элементов влечет за собой необходимость разработки прецизионных методов контроля совершенства кристаллической структуры на всех этапах производства, так как именно степень структурного совершенства кристаллов во многом определяет рабочие характеристики приборов на их основе. Кроме того, условия применения приборов, в которых используются кристаллы (датчиков температуры и давления, устройств связи, элементов электроники и др.) требуют исследования влияния внешних воздействий (температуры, влажности, вибрации и т.п.) на кристаллическую структуру используемых материалов.

Исследование непосредственно самих функциональных свойств кристаллических объектов (пьезоэффект, оптическая активность, механическая прочность) на макро-, микро- и наноуровне также является очень важной задачей микроэлектроники.

На сегодняшний день разработан целый комплекс различных методов изучения как функциональных свойств, так и дефектной структуры кристаллов. В него входят оптические методы, атомно-силовая микроскопия, а также методики, основанные на взаимодействии электронов, нейтронов и рентгеновского излучения с веществом. Рентгеновские методы изучения строения кристаллических материалов относятся к наиболее информативным и используемым. Их отличают неразрушающий характер, большая проникающая способность и высокая чувствительность рентгеновского излучения к смещениям атомов из их регулярных позиций в кристаллической решетке, а также возможность изучения взаимосвязи дефектной структуры кристаллических материалов и их функциональных свойств.

За более чем столетнюю историю применения рентгеновского излучения было развито большое количество рентгенодифракционных методов исследования кристаллической структуры. Метод двухкристальной дифрактометрии является одним из старейших и самых популярных. Он широко применяется для исследования структурного совершенства разнообразных кристаллических материалов, в том числе, в условиях различных внешних воздействий (механическая и тепловая нагрузка, электрическое поле). Данный метод является достаточно простым с точки зрения реализации и необходимого оборудования, но нередко

оказывается ограниченно применимым для решения конкретных задач по исследованию реальной структуры кристаллов.

Для решения более сложных структурных задач, например, таких, как исследование распределения атомов различных сортов по глубине кристалла и изучение вариации параметра кристаллической решётки вдоль поверхности исследуемого объекта используются сложные рентгенодифракционные методы, требующие специального оборудования и особой техники эксперимента (трехкристальная дифрактометрия, многоволновая дифракция, метод стоячих рентгеновских волн). Однако данные методы на сегодняшний день практически не применяются для изучения кристаллов в условиях внешних воздействий. В то же время, высокая точность определения параметра решетки и возможность проведения прецизионных исследований локальной структуры и свойств кристаллов, которые обеспечивают данные методики, делают актуальной задачу их развития для изучения практически важных кристаллических материалов под внешними воздействиями.

Цели работы:

- Развитие специализированных рентгенодифракционных методик для прецизионного исследования функциональных и эксплуатационных характеристик пьезоэлектрических кристаллов.
- Изучение функциональных свойств и дефектной структуры практически важных пьезоэлектрических кристаллов в условиях внешнего электрического поля рентгенодифракционными методами.

В соответствии с поставленными целями в работе решались следующие задачи:

1. Развитие рентгенодифракционных методов (многоволновой и квазимноговолновой дифракции, трехкристальной дифрактометрии) для исследования кристаллов, находящихся в условиях внешнего электрического поля;
2. Разработка алгоритмов поиска пар рефлексов, удовлетворяющих условиям многоволновой дифракции, для кристаллов низших, средних и высших сингоний;
3. Разработка аппаратно-программного комплекса на базе трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС-К) для исследования кристаллов в условиях внешнего электрического поля;
4. Исследование дефектной структуры и функциональных свойств пьезоэлектрических кристаллов лантан-галлиевого танталата и парателлурита в условиях внешнего постоянного электрического поля.

Научная новизна:

1. Впервые измерены пьезоэлектрические модули кристаллов с помощью методов высокоразрешающей трехкристальной дифрактометрии и квазимноговолновой дифракции. В кристаллах лантан-галлиевого танталата обнаружено уменьшение полуширины кривой дифракционного отражения под воздействием электрического поля и определена локальная вариация пьезомодулей;
2. Впервые в кристаллах парателлурита обнаружено новое явление, возникающее под воздействием постоянного электрического поля, - образование неферроидных медленно формирующихся доменов;
3. Впервые продемонстрирована высокая чувствительность метода многоволновой дифракции к дефектам кристаллов.

Практическая значимость:

Способ измерения локальных вариаций пьезоэлектрических констант применим для коррекции технологических процессов выращивания пьезоэлектрических кристаллов. Использование рентгенодифракционных методов для исследования деформаций кристаллической решетки в зависимости от вида и величины внешних воздействий позволит оценить возможность применения кристаллических материалов в качестве элементов различных приборов, работающих в экстремальных условиях.

Существенно более высокая чувствительность метода многоволновой дифракции к дефектам по сравнению со стандартной двухволновой дифрактометрией позволяет рекомендовать применение первого из них для контроля и отбора кристаллических элементов с достаточно высокими требованиями к совершенству их структуры (например, в космической технике).

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. Алгоритмы поиска пар рентгеновских рефлексов, удовлетворяющих условиям многоволновой/квазимноговолновой дифракции, применимые для кристаллов различных сингоний и функционирующие в двух режимах:
 - многоволновой геометрии, для исследования дефектной структуры кристаллов;
 - квазимноговолновой геометрии, для проведения локальных измерений параметров кристаллической решетки и пьезоэлектрических модулей.
2. Результаты измерения локальной вариации пьезомодулей в кристаллах лантан-галлиевого танталата методами квазимноговолновой дифракции и трехкристальной дифрактометрии, а также эффект изменения профиля КДО, измеренной в трехкристальной схеме, при воздействии на исследуемый кристалл электрическим полем.

3. Результаты исследования рентгендифракционными методами впервые обнаруженного эффекта возникновения неферроидных доменов в кристаллах парателлурита под воздействием постоянного электрического поля,
4. Способ изучения дефектной структуры кристаллов, основанный на исследовании фазовых соотношений рентгеновских рефлексов, находящихся в условиях многоволновой дифракции, и его экспериментальная апробация на кристаллах парателлурита.

Личный вклад автора: Все экспериментальные измерения проводились автором диссертации лично. Автором проведены расчеты кривых дифракционного отражения с учетом аппаратной функции трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС-К), на котором проводились эксперименты, осуществлен поиск пар компланарных рефлексов для реализации схем многоволновой и квазимноговолновой дифракции, произведена модернизация экспериментальной установки ТРС-К для реализации на ней экспериментов по исследованию кристаллов в условиях внешних воздействий (электрических полей, тепловой и механической нагрузок) методами многоволновой и квазимноговолновой дифракции, трехкристальной дифрактометрии и рентгеновской топографии.

Апробация результатов работы: Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались на молодежных конкурсах научных работ ИК РАН в 2012 и 2013 годах и международном семинаре European XFEL Users' Meeting 2014. Результаты работы докладывались и обсуждались на международных и национальных конференциях (см. [1-7, 10-15, 17-19] в списке основных работ).

Публикации: В диссертацию включены результаты, опубликованные в 19 публикациях, из которых 3 статьи в рецензируемых научных изданиях из списка ВАК.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 122 страницы, включая 67 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 93 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** содержится обоснование актуальности проводимых исследований, и излагаются цели диссертационной работы. Отмечены новизна и практическая значимость работы, представлены сведения об апробации результатов работы и публикациях.

Глава 1 имеет обзорный характер и посвящена рассмотрению существующих методов исследования пьезоэлектрических свойств, а также рентгенодифракционных методов исследования структуры кристаллических

материалов. Проанализирована возможность применения этих методов для исследования влияния внешних воздействий на структуру кристаллов.

В данной главе приведен обзор традиционных методик исследования пьезоэлектрических свойств и измерения пьезокоэффициентов, таких как емкостной метод, интерферометрический метод, метод резонанса-антирезонанса и др. Также в главе представлен обзор работ по изучению пьезоэлектрических свойств с помощью исследования картины рентгеновской дифракции.

Проведен анализ возможности применения специализированных рентгеновских методов прецизионного определения параметра решетки (многоволновой и квазимноговолновой дифракции, трехкристальной дифрактометрии) для исследования пьезоэлектрических свойств кристаллов. Из приведенных в литературе данных можно сделать вывод, что методы **квазимноговолновой дифракции** [1] и **трехкристальной дифрактометрии** [2] обладают достаточной чувствительностью к изменениям параметра решетки и могут быть применены в рамках настоящей работы для количественной характеристики функциональных свойств кристаллов (измерения пьезоэлектрических постоянных).

Высокая точность метода трехкристальной дифрактометрии достигается за счет использования третьего кристалла (анализатора). Данный кристалл, настроенный в брэгговское отражение, обладает пропускной угловой апертурой, равной ширине собственной кривой отражения, что для совершенных монокристаллов составляет несколько угловых секунд. Использование третьего кристалла позволяет анализировать угловое распределение дифрагированного образцом излучения и с высокой точностью определять значение угла рассеяния (угла между падающим и дифрагированным лучами), равного двойному брэгговскому углу. Прецизионное определение изменения брэгговского угла, возникающего при наложении внешнего электрического поля, дает возможность вычислить соответствующее изменение параметра решетки, необходимое для расчета пьезомодулей.

При использовании метода квазимноговолновой дифракции для исследуемого кристалла подбирается такая экспериментальная схема, что в процессе его поворота относительно падающего пучка в небольшом угловом диапазоне (не более нескольких сотен угловых секунд), условия Вульфа-Брэгга реализуются для нескольких систем атомных плоскостей. Измеряемой в эксперименте величиной является угловое расстояние между положениями образца, при которых в отражающем положении оказываются различные системы атомных плоскостей (угол между пиками кривых дифракционного отражения (КДО) используемых рефлексов) [3,4]. Данное расстояние при фиксированной длине волны излучения зависит только от параметров решетки исследуемого кристалла, что дает

возможность рассчитать эти параметры на основании экспериментальных данных. Высокая точность определения методом квазимноговолновой дифракции малых изменений параметра решетки, возникающих при наложении на образец электрического поля, создает привлекательную возможность для применения этого метода в исследовании пьезоэлектрических свойств кристаллов.

Для изучения дефектной структуры кристаллов, в том числе, в условиях внешнего электрического поля, перспективным направлением является **многоволновая дифракция**. Использование данного метода дает возможность получения дополнительных данных о дефектах кристаллической структуры за счет исследования информации, которую несет в себе фаза рентгеновских волн.

Особо следует отметить, что совместное использование нескольких рентгенодифракционных методик позволяет проводить комплексную диагностику дефектной структуры кристаллов и полную характеристику ее особенностей.

В **главе 2** показаны возможности применения рентгеновских методов квазимноговолновой дифракции и трехкристальной дифрактометрии для исследования пьезоэлектрических свойств кристаллических материалов.

Исследуемым объектом являлся перспективный пьезоэлектрик, используемый для рентгеновской акустооптики – кристалл лантан-галлиевого танталата (лангатат, LGT) [5]. Данный кристалл выделяется своей термостабильностью и возможностью работы при высоких температурах (вплоть до 1000°C) [6], что делает его востребованным в акустоэлектронике и пьезотехнике. Интересной особенностью структуры данного кристалла является то, что атомы галлия, располагающиеся в кристаллической решетке в трех различных позициях, в одной из позиций статистически замещены атомами тантала [7], что может приводить к вариации пьезоэлектрических свойств по объему кристалла.

Для определения локальной вариации пьезоэлектрических свойств были использованы рентгеновские методы трехкристальной дифрактометрии и квазимноговолновой дифракции. Для проверки экспериментальных результатов, полученных данными методами, использовали метод двухкристальной дифрактометрии высокого разрешения, реализованный на дифрактометре SmartLab Rigaku. Экспериментальные результаты, полученные в двухкристальной схеме, представлены на **рис.1 (а)**.

При исследовании кристалла LGT методом трехкристальной дифрактометрии был использован рефлекс (440), так как он соответствует симметричному отражению от исследуемого образца, имеющего ориентацию поверхности (110). Кроме того, угол Брэгга рефлекса (440) кристалла LGT близок к углам Брэгга кристаллов монокроматора и анализатора (Si (440)), что позволяет в значительной

степени минимизировать влияние дисперсии на полуширину КДО в данной экспериментальной схеме. Экспериментальные кривые, измеренные для определения изменения двойного брэгговского угла кристалла при наложении постоянного электрического поля различной полярности, а также величина рассчитанного на основании этих данных пьезомодуля d_{11} представлены на **рис. 1 (б)**.

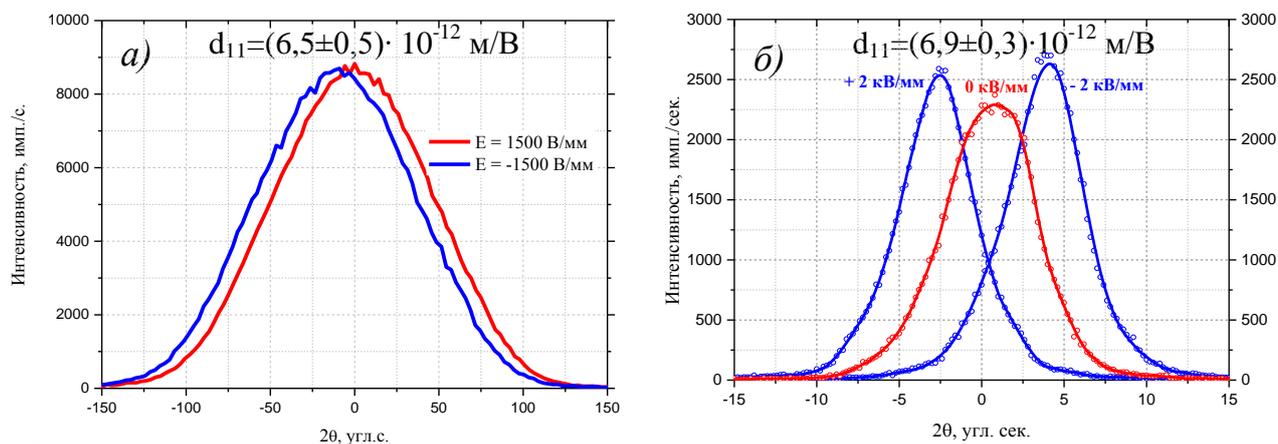


Рис. 1. КДО рефлекса (770) кристалла LGT, измеренная методом двухкристальной дифрактометрии (а) и КДО рефлекса (440), измеренная методом трехкристальной дифрактометрии (б) при различных значениях напряженности электрического поля, приложенного к образцу. Полуширина КДО, измеренной в трехкристальной схеме, в отсутствие электрического поля 7 угл. с., при наличии внешнего поля – 5 угл. с.

Для исследования пьезоэлектрических свойств LGT методом квазимноговолновой дифракции были разработаны алгоритмы поиска рентгеновских рефлексов, удовлетворяющих условиям многоволновой/квазимноговолновой дифракции в компланарной геометрии, реализованные в виде компьютерного приложения, позволяющего осуществлять отбор многоволновых пар для кристаллов любых сингоний. Задача поиска пар многоволновых рефлексов для лабораторного источника представляется достаточно сложной, хотя на сегодняшний день существует ряд подходов для увеличения пар многоволновых рефлексов, таких как азимутальная отстройка от компланарной геометрии, перестройка длины волны рентгеновского излучения, вариация межплоскостного расстояния [8]. В случае исследуемого кристалла LGT для настройки компланарной схемы была выбрана пара рефлексов (770)-(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 квазимноговолновой дифракции. КДО рефлексов (770) и (260), измеренные в отсутствие и при наложении постоянного электрического поля различной напряженности, а также величина рассчитанного на основании экспериментальных данных пьезомодуля d_{11} кристалла LGT представлены на **рис. 2**.

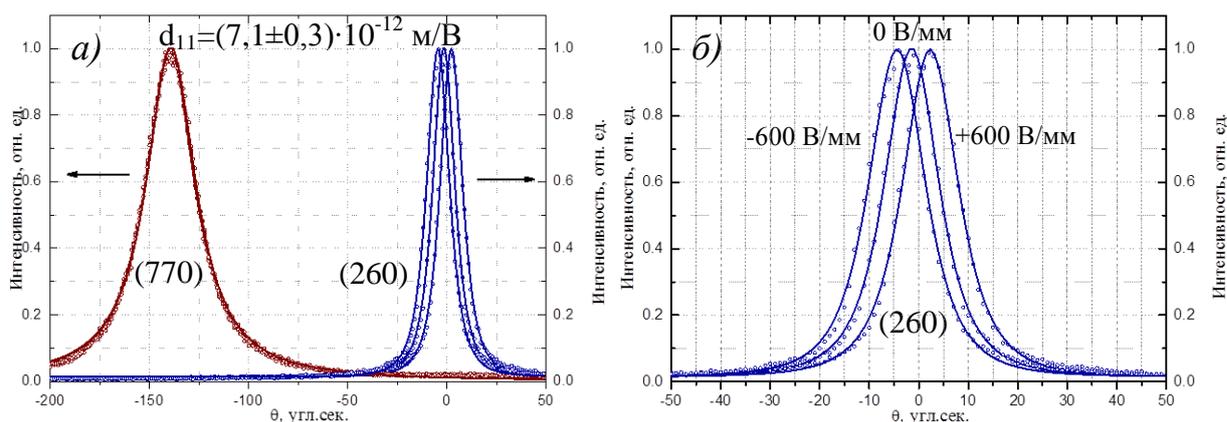


Рис. 2. КДО рефлексов (260) и (770) кристалла LGT, находящиеся в условиях квазимноговолновой дифракции и измеренные при различных значениях напряженности электрического поля, приложенного к образцу (а) и увеличенное изображение КДО рефлекса (260) при различных значениях напряженности электрического поля (б).

Все величины пьезомодуля d_{11} , полученные в рамках данной диссертации с помощью различных рентгенодифракционных методик, приведены в *Таблице 1*. Также в ней для сравнения указаны значения того же самого пьезомодуля кристалла LGT, встречающиеся в литературе. На основании данных, представленных в *Таблице 1* можно сделать вывод, что результаты, полученные с помощью рентгенодифракционных методов, хорошо согласуются с данными, полученными традиционными, нерентгеновскими методами.

Таблица 1

Метод исследования	Значение пьезомодуля d_{11} , 10^{-12} м/В
Двухкристальная дифрактометрия	6.5 ± 0.5
Метод квазимноговолновой дифракции	7.1 ± 0.3
Метод трехкристальной дифрактометрии	$6,9 \pm 0.3$
Электромеханические методы	6.5 [9]
Метод резонанса-антирезонанса	7.02 [10]

Следует отметить **впервые экспериментально установленную в работе** интересную особенность: при измерении КДО в трехкристальной схеме, наряду со сдвигом КДО было обнаружено уменьшение ее полуширины и увеличение пиковой интенсивности (интегральная интенсивность сохраняется) при включении внешнего электрического поля (см **рис. 1(б)**), что свидетельствует о более высокой чувствительности метода трехкристальной дифрактометрии к изменениям структуры кристалла по сравнению с двухкристальной.

Помимо усредненной по объему образца величины пьезомодуля с помощью прецизионных методов квазимноговолновой дифракции и трехкристальной дифрактометрии были проведены измерения локальных значений пьезокоэффициента d_{11} в различных точках поверхности исследуемого кристалла LGT. На **рис. 3** представлены распределения пьезомодуля вдоль поверхности исследуемых кристаллических пластин, измеренные вышеуказанными методами. Подобные неоднородности величины пьезокоэффициента могут быть обусловлены отклонениями фронта кристаллизации от плоской формы, неравномерным распределением дефектов структуры и т.д. С помощью графика вариации величины пьезоэлектрических констант вдоль поверхности кристалла можно изучить взаимосвязь между локальной структурой и свойствами кристалла, краевые эффекты на границах электродов и т.п. Пространственное разрешение подобных исследований ограничено лишь поперечными размерами рентгеновского пучка и в случае установки ТРС-К может достигать 30 мкм.

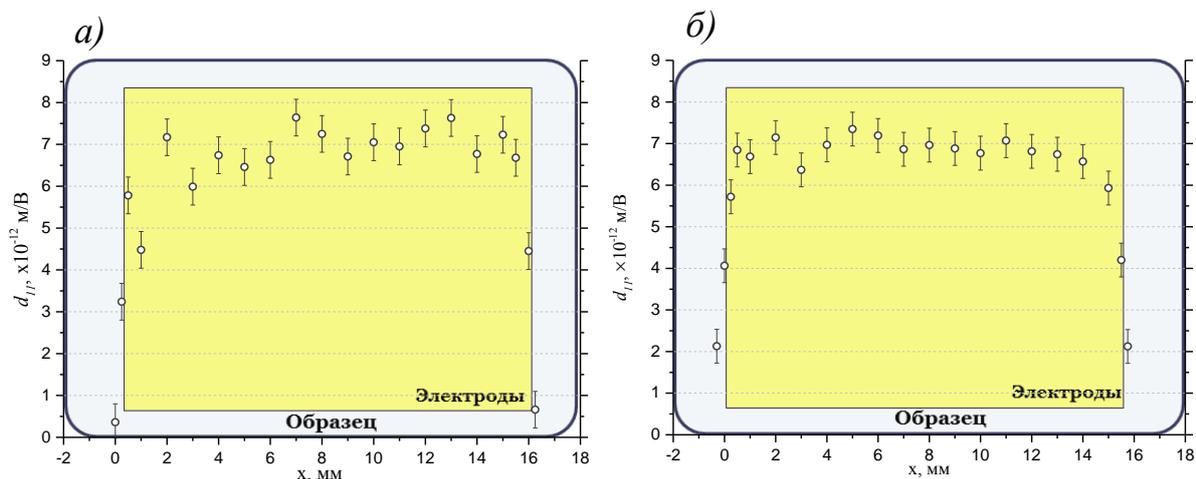


Рис. 3. Вариация величины пьезомодуля d_{11} кристалла LGT вдоль поверхности образца, измеренная методами квазимноговолновой дифракции (а) и трехкристальной дифрактометрии (б).

В **главе 3** описаны результаты рентгеновских исследований кристаллов парателлурита (TeO_2) при воздействии внешнего постоянного электрического поля (ЭП).

Исследуемыми образцами были кристаллы парателлурита, которые являются перспективным пьезоэлектрическим материалом и активно используются в качестве акустических элементов приборов, в том числе в качестве элементов рентгеноакустической оптики. Образцы были изготовлены в форме пластин с размерами $16 \times 8 \times 0.3$ мм и ориентацией поверхности (110). Стоит также отметить, что все эксперименты проводились в условиях, далеких от условий фазового перехода парателлурита из параэластической в ферроэластическую фазу.

Нами выявлено значительное уширение и расщепление двухкристальной КДО при воздействии на исследуемый образец постоянного электрического поля (**рис. 4**). Величина уширения линейно растет с увеличением напряженности приложенного поля и может достигать нескольких сотен угловых секунд при собственной полуширине в отсутствие поля 10 угл. с. (**рис. 5**). При этом значение интегральной интенсивности отраженного образцом рентгеновского излучения остается постоянным.

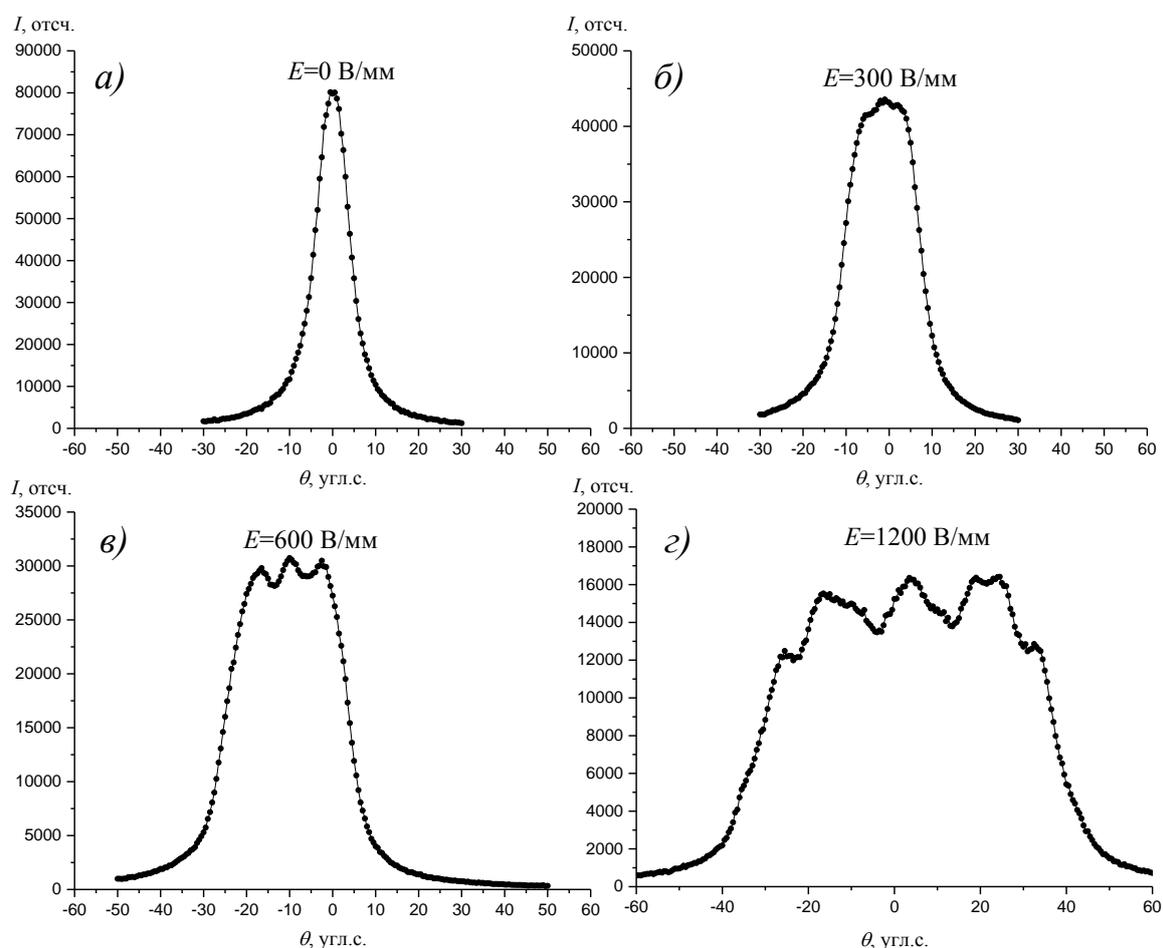


Рис. 4. Расщепление КДО рефлекса (220) кристалла TeO_2 , измеренной в двухкристальной схеме, в зависимости от величины напряженности внешнего электрического поля: $E = 0 \text{ В/мм}$ (а). $E = 300 \text{ В/мм}$ (б). $E = 600 \text{ В/мм}$ (в). $E = 1200 \text{ В/мм}$ (г).

Временные характеристики структурных изменений, происходящих в кристалле парателлурита при наложении и снятии внешнего электрического поля и приводящих к подобному поведению КДО, показаны на **рис. 6**. Характерные времена процесса уширения КДО после включения электрического поля $\tau_{\text{насыщ}} = 3900 \text{ с}$ и возвращения КДО к состоянию с исходной полушириной после его выключения $\tau_{\text{релакс}} = 2400 \text{ с}$ (при $E = 750 \text{ В/мм}$).

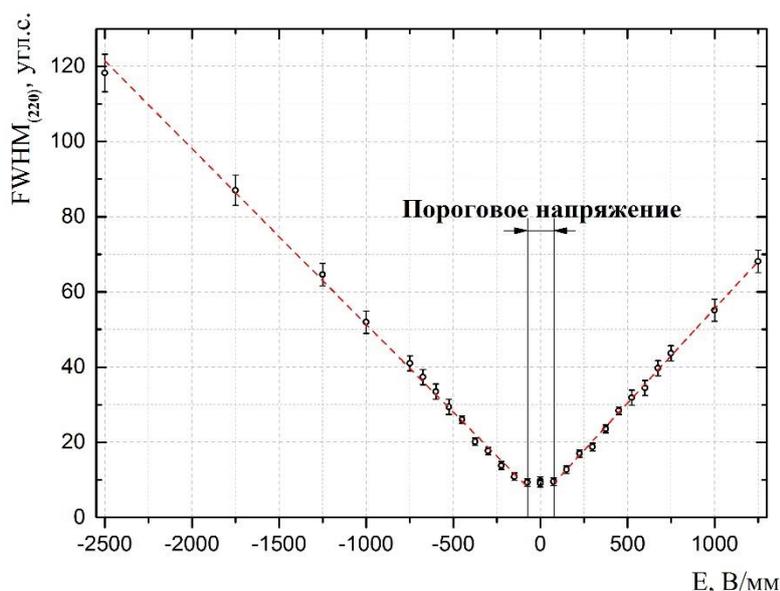


Рис. 5. Зависимость полуширины $FWHM$ КДО рефлекса (220) кристалла TeO_2 от величины напряженности приложенного электрического поля (точками обозначены экспериментальные данные, пунктирной линией – линейная аппроксимация).

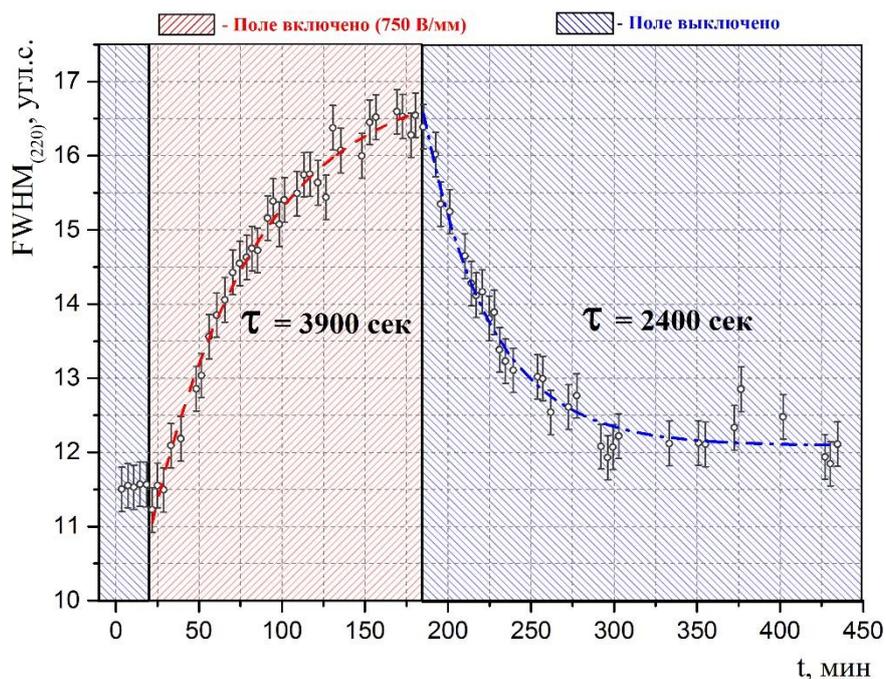


Рис.6. Зависимость полуширины $FWHM$ КДО рефлекса (220) кристалла TeO_2 от времени, прошедшего с момента включения и выключения внешнего поля ($E = 750$ В/мм) (точками обозначены экспериментальные данные, пунктирной линией – аппроксимация).

Подобное поведение кривой качания может быть вызвано образованием в исследуемом кристалле областей (доменов), отличающихся друг от друга либо угловой ориентацией, либо параметром решетки. При этом определить с помощью

только лишь метода двухкристальной дифрактометрии, какой именно тип доменов имеет место в данном случае, невозможно.

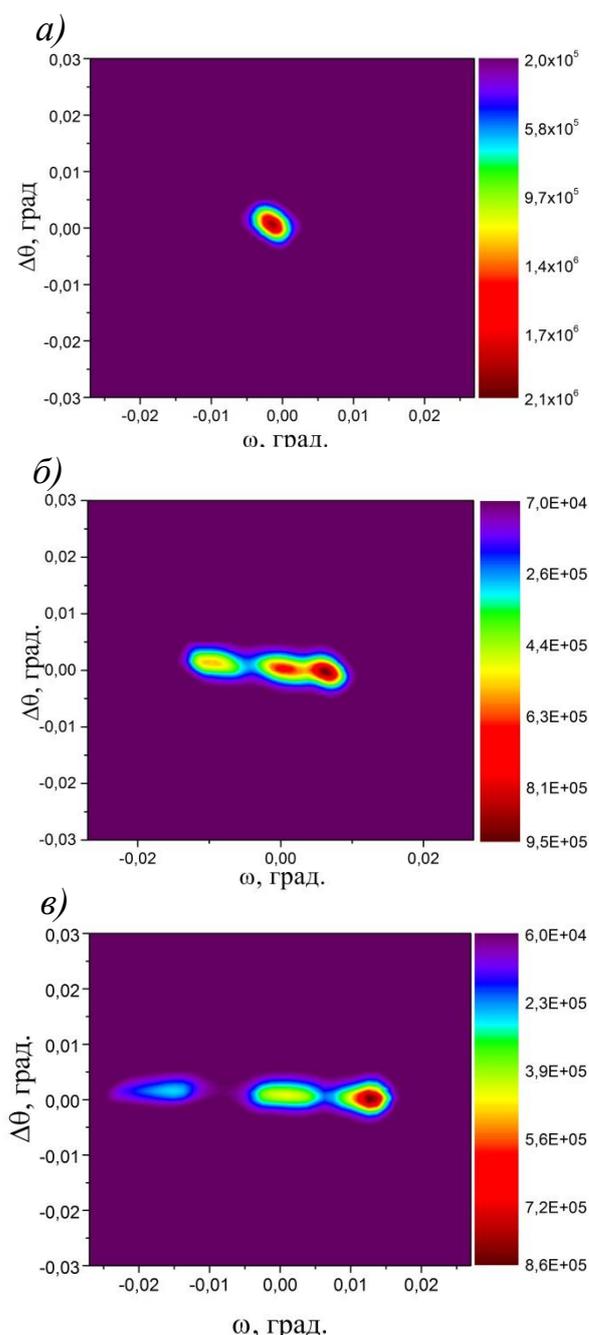


Рис. 7. Результаты 2D-картирования рефлекса (220) кристалла TeO_2 в отсутствие электрического поля (а) и при наложении поля напряженностью 2125 В/мм (б) и 3750 В/мм (в).

Для уточнения типа и характерных размеров доменов была проведена серия измерений КДО в геометрии θ - 2θ в трехкристальной схеме дифракции при различных углах ω , что, по сути, является сканированием рентгеновского рефлекса в двух взаимноперпендикулярных направлениях обратного пространства. При этом увеличение полуширины рефлекса при включенном ЭП относительно собственной полуширины (без ЭП) по оси ω соответствует угловой разориентации атомных плоскостей в пределах засвечиваемого рентгеновским пучком объема кристалла, а увеличение полуширины КДО по θ – варьированию величины параметра решетки в этом же объеме. Из полученных результатов (рис. 7) видно, что при наложении электрического поля уширение пятна рефлекса вдоль оси θ составляет несколько процентов его собственной ширины (в отсутствие поля), в то время как уширение по оси ω в несколько раз превышает собственную ширину пятна в этом направлении. Отсюда следует, что при наложении внешнего ЭП в кристалле парателлуриата образуются домены, имеющие взаимную угловую разориентацию, но одинаковый параметр решетки.

Для оценки характерных размеров доменов щелевые коллиматоры были выбраны таким образом, чтобы размер пучка в плоскости дифракции составлял 30 мкм, а в латеральном направлении 0.5 мм. В трехкристальной геометрии была проведена серия ω -сканирований поверхности образца с шагом 0.25 мм вдоль направления [001] (ось роста кристалла) (рис. 8(a)).

На основании анализа полученных КДО были определены как отдельные домены (рис. 8(в), кривые 1, 3, 5), так и их границы (рис. 8(в), кривые 2, 4).

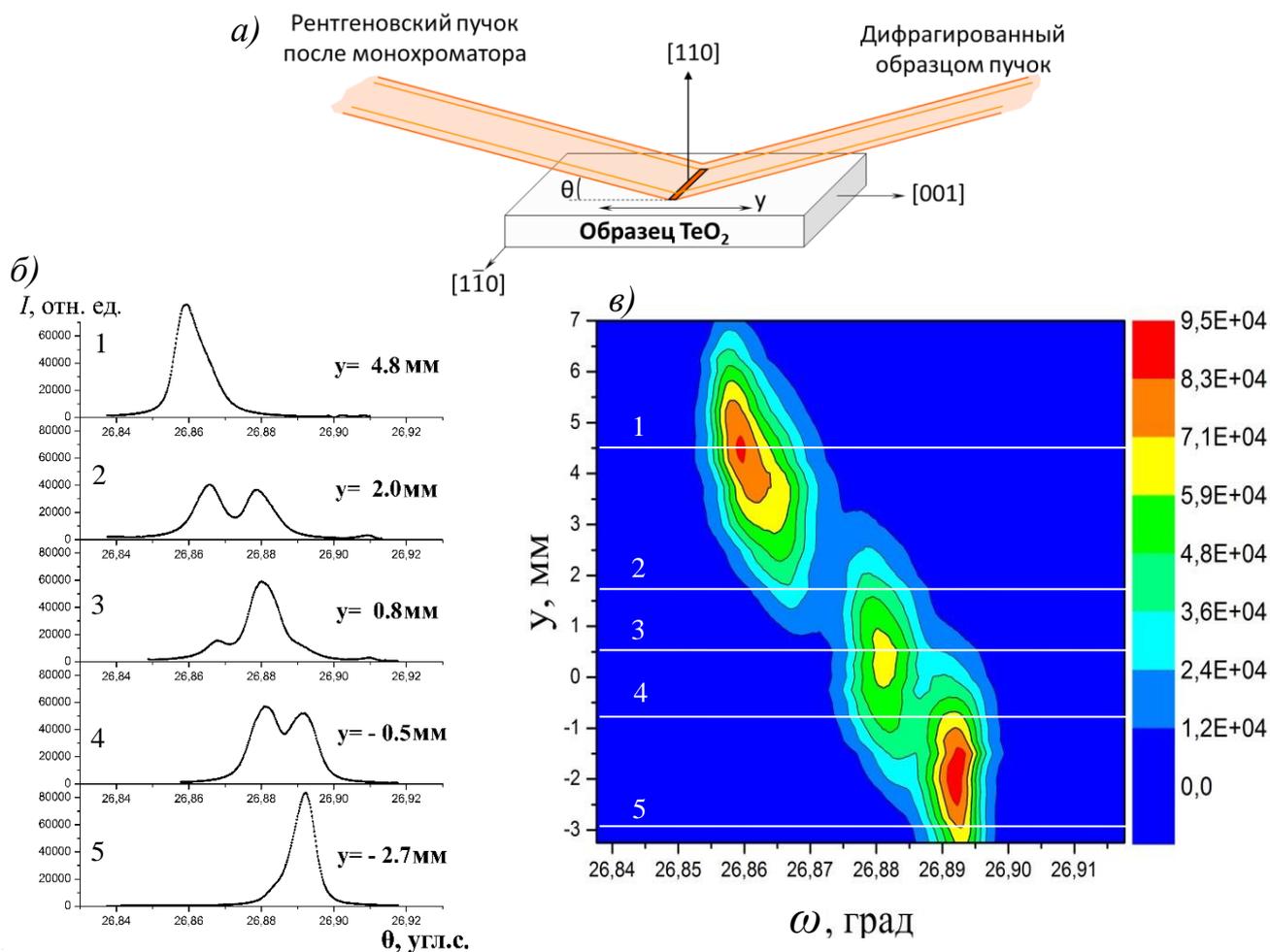


Рис. 8. Взаимная разориентация и линейные размеры доменов в кристалле TeO_2 под действием электрического поля ($E = 3750 \text{ В/мм}$): а – схема сканирования, б – примеры трехкристалльных КДО, измеренных при засветке рентгеновским пучком как областей образца, содержащих отдельные домены (1, 3, 5), так и областей, включающих междоменную границу (2, 4), в – двумерная картина дифракции в координатах «угол падения излучения (θ) – положение рентгеновского пучка на поверхности образца (y)», иллюстрирующая пространственную локализацию и изменение формы КДО при смещении пучка по поверхности исследуемого кристалла (цвет отражает интенсивность излучения, дифрагированного образцом).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что характерный размер доменов, образующихся в результате наложения на кристалл TeO_2 внешнего ЭП напряженностью 3750 В/мм , составляет $2\text{--}4 \text{ мм}$ (рис. 8(б)), а их взаимная угловая разориентация – 100 угл.с.

На пути понимания природы описанного эффекта образования доменов необходимо проводить исследования дефектной структуры кристалла в исходном состоянии, при отсутствии внешнего поля, так как именно особенности дефектной

структуры, подверженные воздействию электрического поля, могут быть причиной структурных перестроек, возникающих при его воздействии.

В **главе 4** представлены результаты экспериментального исследования дефектной структуры кристалла парателлурита методом стандартной двухволновой дифрактометрии и фазочувствительным методом многоволновой дифракции.

Исследуемый образец представлял собой срез кристаллической булы парателлурита, выращенной в ИК РАН методом Чохральского, с ориентацией поверхности (110). Сканирование образца методами двухволновой дифрактометрии и многоволновой дифракции проводилось в направлении одного из диаметров булы, т.е. вдоль фронта кристаллизации (**Рис. 9**). Всего было исследовано 18 точек поверхности, с шагом 0,5 см.

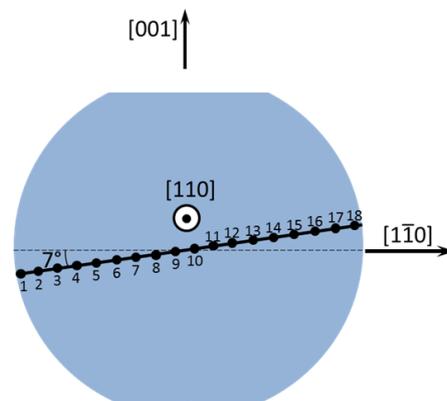


Рис. 9. Кристаллографическая ориентация и направление пространственного сканирования вдоль поверхности исследуемого кристалла парателлурита.

При исследовании дефектной структуры кристалла TeO_2 методом многоволновой дифракции наиболее оптимальной для экспериментальной реализации парой рефлексов с точки зрения особенностей геометрии рентгеновского дифрактометра и соотношения пиковых интенсивностей, определяющего характер проявления многоволнового взаимодействия, была выбрана пара (220)-(371) (**рис. 10**).

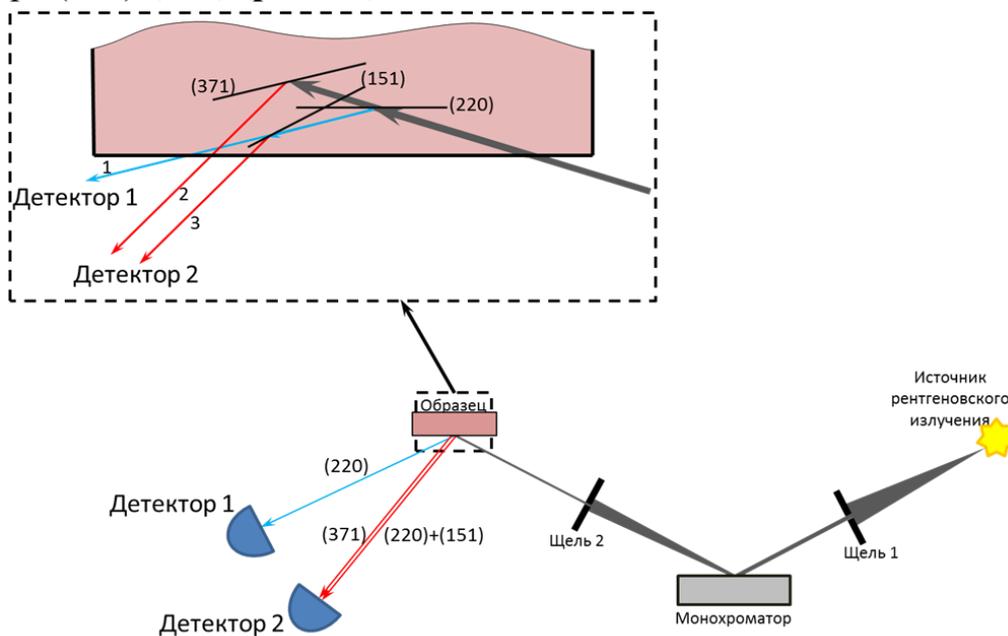


Рис. 10. Схема компланарной многоволновой дифракции в кристалле парателлурита для пары рефлексов (220)-(371).

Результаты сканирования представлены на **рис. 11**. Типичные кривые, соответствующие областям кристалла с малым содержанием дефектов и измеренные в большинстве точек поверхности образца, представлены на **рис. 11(а)** (точка 1-3, 7-18 на **Рис. 9**). Двухволновая кривая имеет форму Гаусса, что соответствует теории дифракции на идеальном кристалле, а многоволновая КДО - идеальный, соответствующий теории, профиль с ярко выраженной дисперсионной областью. На **рис. 11(б)** (точка 4 на **Рис. 9**) обе кривые отчетливо свидетельствуют о наличии дефектной области, что проявляется в виде уширения и отклонения от гауссово-й формы двухволновой КДО и появления дополнительных особенностей в области фазочувствительной части многоволновой КДО. На **рис. 11(в)** и, особенно, на **Рис. 11(г)** (точки 5 и 6 на **Рис. 9**) двухволновая кривая (220) практически соответствует стандартной, гауссово-й форме, в то время как многоволновая область КДО (371) имеет два четко выраженных минимума вместо одного, так как при измерении данных КДО рентгеновским пучком все еще засвечивалась дефектная область кристалла. Таким образом, многоволновая дифракция в силу своих особенностей позволяет получить информацию о дефектах структуры кристаллов, скрытую для двухволновой дифракции.

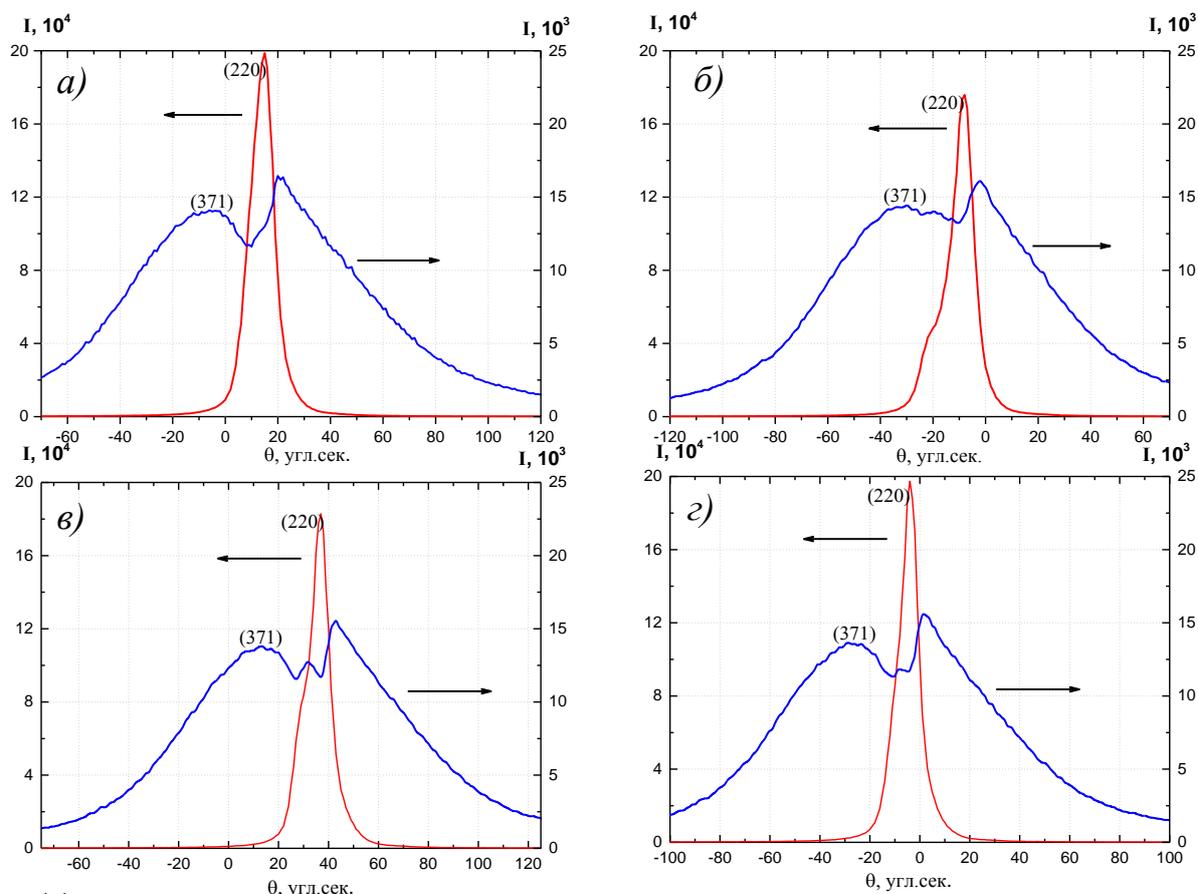


Рис. 11. Кривые дифракционного отражения рефлексов (220) и (371), находящиеся в условиях многоволновой дифракции, измеренные в бездефектной (а) и дефектной (б-г) областях исследуемого образца.

Выводы и основные результаты работы.

1. Разработан аппаратно-программный комплекс на базе трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС-К), а также развит методологический подход на основе рентгенодифракционных методик (трехкристальной дифрактометрии, многоволновой и квазимноговолновой дифракции) для экспериментального исследования кристаллов в условиях внешних электрических полей;
2. Разработаны алгоритмы и компьютерное приложение для поиска пар рентгеновских рефлексов, удовлетворяющих условиям многоволновой/квазимноговолновой дифракции, для кристаллов низших, средних и высших сингоний;
3. Проведены измерения пьезомодулей кристаллов лантан-галлиевого танталата рентгеновскими методами двух- и трехкристальной дифрактометрии, а также квазимноговолновой дифракции;
4. Рентгеновскими методами трехкристальной дифрактометрии и квазимноговолновой дифракции проведены локальные измерения вариации величины пьезомодуля вдоль поверхности кристаллов лантан-галлиевого танталата с пространственным разрешением 30 мкм и обнаружено существенное уменьшение полуширины КДО под воздействием внешнего электрического поля;
5. Впервые обнаружен и исследован эффект образования медленно формирующихся неферроидных доменов, возникающих в кристаллах TeO_2 под воздействием внешнего постоянного электрического поля, размер доменов составляет 2-4 мкм, а угловая разориентация 100 угл.с. при напряженности внешнего поля 4 кВ/мм;
6. Проведены сравнительные исследования дефектной структуры кристалла парателлурита рентгеновскими методами двухкристальной дифрактометрии и многоволновой дифракции. Показана более высокая чувствительность метода многоволновой дифракции к обнаружению и исследованию дефектов кристаллической структуры по сравнению со стандартной двухволновой дифракцией.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ РАБОТ

1. А.Е. Благов, М.В. Декапольцев, М.В. Ковальчук, В.В. Лидер, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1003–1008.
2. И.А. Зельцер, М.В. Ковальчук, Р.М. Имамов, Р.С. Сеничкина // Электронная промышленность. 1982. В. 10–11. С. 63–68.
3. А.Е. Благов, М.В. Ковальчук, В.Г. Кон, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 12 – 17.
4. А.Е. Благов, М.В. Ковальчук, В.Г. Кон, Э.Х. Мухамеджанов, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 9. С. 12 – 17.
5. И. А. Андреев // Журнал технической физики. 2006. Т. 76. № 6. С. 80-86.
6. Z. Wang, D. Yuan, L. Pan, X. Cheng // Appl. Phys. Lett. 2003. № 77. P. 683–685.
7. Е.А. Тюнина, В.Б. Рыбаков, А. Куссон, О. Захарко // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 1. С. 57-68.
8. П.А. Просеков Многоволновая и квазимноговолновая дифракция рентгеновских лучей в кристаллах парателлуриата и лангата: Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – М., 2011. – 24 с.
9. N.S. Kozlova, E.V. Zabelina, O.A. Buzanov, V.V.Geraskin // Abstract Booklet of 9th European Conference on Applications of polar Dielectrics, Roma, Italy. 2008. P. 247.
10. J. Bohm, E. Chilla, C. Flannery // Journal of Crystal Growth. 2000. V.216. P. 293-298.

Список авторских публикаций по теме диссертации:

1. Н.В. Марченков, А.Е. Благов, А.Ю. Серегин. Прецизионные измерения локальных значений параметра кристаллической решетки кристаллов семейства LGS с использованием двух компланарных рентгеновских рефлексов. // Сборник трудов второй школы молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов. 2011. С. 114-115.
2. Н.В. Марченков, А.Е. Благов, А.Ю. Серегин. Изучение локальной вариации параметра решетки монокристаллов тригональной сингонии методом компланарных рентгеновских рефлексов. // Сборник трудов III международной молодежной научной школы «Современные методы анализа дифракционных данных». 2011. С. 76.
3. Н.В. Марченков, А.Е. Благов, А.Ю. Серегин. Изучение локальной вариации параметра решетки монокристаллов средних сингоний методом компланарных рентгеновских рефлексов. // Сборник трудов VIII Национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии». 2011. С. 331.
4. N. Marchenkov, A. Blagov, Yu. Pisarevsky, P. Prosekov. Lattice parameter local determination for trigonal crystal systems using several complanar X-ray reflections. // Proc. of V international conference «Towards Reality in Nanoscale Materials». 2012. P. 78.
5. N. Marchenkov. Using of the quasi-multiwave X-Ray diffraction method for the investigation of LGT crystal piezoelectric and thermal properties. // Proc. of The 4 Russian-German Travelling Seminar. 2012. P. 22-23.
6. N.V. Marchenkov, M.V. Kovalchuk, Yu.V. Pisarevsky, A.E. Blagov, P.A. Prosekov. The LGT crystal piezoelectric and thermal expansion coefficients measurement using the quasi-multiwave X-Ray diffraction method. // Proc. of XTOP 2012. С. 245-246.
7. О.А. Кондратьев, Н.В. Марченков, А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков. Изучение деформаций кристалла лантан-галлиевого танталата в условиях внешних воздействий методом квазимноговолновой рентгеновской дифракции. // Сборник трудов XIV школы молодых ученых «Актуальные проблемы физики». 2012. С. 115-116.
8. А. Е. Благов, Н. В. Марченков, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков, М. В. Ковальчук. Измерение пьезоэлектрических констант кристалла лантан-галлиевого танталата рентгенодифракционными методами. // Кристаллография. 2013. Т.58. № 1. С. 28–33.

9. Н.В. Марченков, А.Е. Благов, В.А. Ломонов, Ю.В. Писаревский, М.В. Ковальчук. Изучение дефектной структуры кристалла парателлурита с помощью многоволновой дифракции и стандартной двухволновой дифрактометрии. // *Кристаллография*. 2013. Т. 58. № 2. С. 181–184.
10. A.G. Kulikov, N.V. Marchenkov, A.E. Blagov, Yu.V. Pisarevsky. Development of X-Ray diffraction methods for piezoelectric constants determination. // Proc. of Raciri Summer School 2013 (Advanced Materials Design at X-ray and Neutron Facilities). 2013.
11. N. Marchenkov, A. Blagov, Yu. Pisarevsky, M. Kovalchuk. Determination of lanthanum-gallium tantalate crystal piezoelectric constants using X-Ray diffraction methods. // Proc. of the 46th Course of the International School of Crystallography 2013. P. 265.
12. Н.В. Марченков, А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, О.А. Кондратьев. Исследование пьезоэлектрических свойств кристаллов лангата рентгенодифракционными методами. // Сборник трудов четвертой международной молодежной научной школы-семинара «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики». 2013. С. 76-78.
13. N.V. Marchenkov, A.E. Blagov, Yu.V. Pisarevsky. Development of X-ray diffraction methods for piezoelectric properties investigation // Сборник тезисов II Балтийской школы по физике твердого тела. 2013. С. 25-26.
14. Н.В. Марченков, А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, В.А. Ломонов. Выращивание высококачественных кристаллов парателлурита и изучение их дефектной структуры с помощью многоволновой дифракции и стандартной двухволновой дифрактометрии. // Сборник трудов VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» 2014. С. 155.
15. П.А. Просеков, М.А. Марченкова, А.Е. Благов, Ю.А. Дьякова, Е.Ю. Терещенко, Л.А. Задорожная, Ю.В. Писаревский, О.А. Кондратьев, Н.В. Марченков, М.В. Ковальчук. Исследования *in situ* процессов зарождения, роста и деградации кристаллов лизоцима методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии // Сборник трудов VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». 2014. С. 189.
16. М.В. Ковальчук, А.Е. Благов, А.Г. Куликов, Н.В. Марченков, Ю.В. Писаревский. Возникновение необычных неферроидных доменов в кристаллах TeO_2 под действием внешнего электрического поля // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 6. С. 934-938.

- 17.** P.A. Prosekov, M.A. Marchenkova, A.E. Blagov, Yu.A. Dyakova, E.Yu. Tereschenko, L.A. Zadorozhnaya, Yu.V. Pisarevsky, O.A. Kondratiev, N.V. Marchenkov, M.V. Kovalchuk. In situ study of growth and degradation processes in tetragonal lysozyme crystals on silicon substrates by High-Resolution X-ray Diffraction // Proc. of the 12th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (ХТОР 2014). P. 166.
- 18.** N. Marchenkov, A. Kulikov, A. Blagov, Yu. Pisarevsky, M. Kovalchuk. Unusual nonferroic domains formation in TeO₂ single crystals under external electric field // Proc. of the 12th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (ХТОР 2014). P. 147.
- 19.** Н.В. Марченков, А.Е. Благов, О.А. Кондратьев, А.Г. Куликов, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков, М.В. Ковальчук. Исследование реальной структуры кристаллов TeO₂ во внешнем электрическом поле рентгенодифракционными методами // Сборник тезисов «Совещания и Молодежной конференции по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах». 2014. С. 141.