

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Марченков Никита Владимирович

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

01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

член-корреспондент РАН, профессор Ковальчук Михаил Валентинович

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Цели и задачи работы	7
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ	11
1.2. РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ.....	17
1.2.1. Связь относительной вариации параметра кристаллической решетки с изменением брэгговского угла рентгеновского рефлекса	17
1.2.2. Метод двухкристальной дифрактометрии	18
1.2.4. Метод трехкристальной дифрактометрии	21
1.2.3. Метод квазимноговолновой дифракции	23
1.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ	25
1.4. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТРАДИЦИОННЫЕ (НЕРЕНТГЕНОВСКИЕ) МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ.....	31
1.4.1. Явление пьезоэффекта.....	31
1.4.2. Метод с использованием интерферометра Майкельсона.....	35
1.4.3. Емкостной метод измерения обратного пьезоэффекта	36
1.4.4. Метод измерения индуцированного заряда на электродах образца.....	38
1.4.5. Метод резонанса и антирезонанса	39
1.5. ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ПЬЕЗОЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	42
ГЛАВА II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЬЕЗОМОДУЛЕЙ КРИСТАЛЛОВ ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ДВУХ- И ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ	

ДИФРАКТОМЕТРИИ И КВАЗИМНОГОВОЛНОВОЙ ДИФРАКЦИИ 48

- 2.1. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ..... 48
- 2.2. РАСЧЕТ ПАР КОМПЛАНАРНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ РЕФЛЕКСОВ, УДОВЛЕТВОРЯЮЩИХ УСЛОВИЯМ МНОГОВОЛНОВОЙ (КВАЗИМНОГОВОЛНОВОЙ) ДИФРАКЦИИ..... 52
- 2.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЬЕЗОМОДУЛЕЙ КРИСТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ, ПОЛУЧЕННЫМ С ПОМОЩЬЮ РАЗЛИЧНЫХ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ 57
 - 2.3.1. *Двухкристальная дифрактометрия*..... 57
 - 2.3.2. *Трехкристальная дифрактометрия*..... 60
 - 2.3.3. *Квазимноговолновая дифракция*..... 62
- 2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЬЕЗОМОДУЛЯ d_{11} КРИСТАЛЛА ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА МЕТОДАМИ ДВУХ- И ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И КВАЗИМНОГОВОЛНОВОЙ ДИФРАКЦИИ 67
- 2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ВАРИАЦИИ ПЬЕЗОМОДУЛЯ d_{11} КРИСТАЛЛА ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА МЕТОДАМИ ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И КВАЗИМНОГОВОЛНОВОЙ ДИФРАКЦИИ 74
- 2.6. ВЫВОДЫ..... 79

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБНАРУЖЕННОГО ЭФФЕКТА ОБРАЗОВАНИЯ НЕФЕРРОИДНЫХ, МЕДЛЕННО ФОРМИРУЮЩИХСЯ ДОМЕНОВ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАТЕЛЛУРИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ДВУХ- И ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ..... 80

- 3.1. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ..... 80

3.2. ОБНАРУЖЕНИЕ ЭФФЕКТА ОБРАЗОВАНИЯ ДОМЕНОВ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАТЕЛЛУРИТА ПРИ НАЛОЖЕНИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ДВУХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ.....	83
3.3. МЕТОДИКА СКАНИРОВАНИЯ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА МЕТОДОМ ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ.....	86
3.3.1. ω -сканирование.....	89
3.3.2. θ - 2θ -сканирование	91
3.3.3. θ - 2θ -сканирование с фиксированной отстройкой по ω	92
3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕНОВ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАТЕЛЛУРИТА МЕТОДОМ ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ	95
3.5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТИПА ДОМЕНОВ И ИХ ВИЗУАЛИЗАЦИИ	98
3.6. ВЫВОДЫ.....	101
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ МНОГОВОЛНОВОЙ ДИФРАКЦИИ И СТАНДАРТНОЙ ДВУХВОЛНОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ	102
4.1. ИССЛЕДУЕМЫЙ ОБРАЗЕЦ.....	102
4.2. РАСЧЕТ АППАРАТНОЙ ФУНКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА И ЕЕ УЧЕТ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ДВУХКРИСТАЛЬНЫХ КРИВЫХ ДИФРАКЦИОННОГО ОТРАЖЕНИЯ.....	103
4.3. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	110
4.4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	114
4.5. ВЫВОДЫ.....	115
ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	116
ЛИТЕРАТУРА	117

ВВЕДЕНИЕ

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 двухкristальной 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 ограничено 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 специализированные рентгенодифракционные методы, требующие специфического оборудования и особой техники эксперимента (трехкristальная 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 кристаллов под внешними воздействиями.

Цели и задачи работы

Цели работы:

- Развитие специализированных рентгенодифракционных методик для 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 и компьютерного приложения для 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 от-

- ражения под воздействием электрического поля и определена локальная вариация пьезомодулей;
2. Впервые в кристаллах парателлуриата обнаружено новое явление, возникающее под воздействием внешнего постоянного электрического поля, - возникновение неферроидных медленно формирующихся доменов;
 3. Впервые продемонстрирована высокая чувствительность метода многоволновой дифракции к особенностям реальной структуры 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 [1] 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 многоволновой дифракции [2,3] 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).

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 следующих семинарах и конференциях:

- VIII Национальная конференция “Рентгеновское, Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии”. Москва, 2011. г.;
- Международная конференция “Towards Reality in Nanoscale Materials”. Леви, Финляндия, 2012 г.;
- The 11th Biennial Conference on “High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging” (ХТОР 2012). Санкт-Петербург, 2012 г.;
- Raciri Summer School 2013 (“Advanced Materials Design at X-ray and Neutron Facilities”). Санкт-Петербург, 2013 г.;
- The 46th Course of the International School of Crystallography. Эриче, Италия, 2013 г.;
- Международная конференция “Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики”. Великий Новгород, 2013. г.
- VIII Международная научная конференция “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества”. Иваново, 2014 г.
- The 12th Biennial Conference on “High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging” (ХТОР 2014). Гренобль, Франция, 2014 г.

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:

1. 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.
2. **Н.В. Марченков**, А.Е. Благов, В.А. Ломонов, Ю.В. Писаревский, М.В. Ковальчук «Изучение дефектной структуры кристалла парателлу-

рита с помощью многоволновой дифракции и стандартной двухволновой дифрактометрии» Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 181–184.

3. 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

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.

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 главе 2 показаны возможности применения рентгеновских методов для исследования пьезоэлектрических свойств кристаллических материалов на примере измерения локальной вариации пьезомодуля кристаллов лантан-галлиевого танталата методами квазимноговолновой дифракции и прецизионной двух- и трехкристальной дифрактометрии.

В главе 3 описано исследование обнаруженного эффекта образования неферроидных доменов в кристаллах TeO_2 под воздействием внешнего постоянного электрического поля.

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

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Возможность исследования атомного строения кристаллических материалов с помощью рентгеновского излучения является следствием соразмерности межатомного расстояния в кристаллах и длины волны рентгеновского излучения, что делает кристалл с его трехмерной периодической структурой естественной дифракционной решеткой для рентгеновского излучения. Таким образом, параметры дифрагированных пучков несут в себе информацию о структуре кристаллической решетки. Рассеяние излучения происходит на электронных оболочках атомов кристаллической решетки во всех направлениях, при этом такой процесс содержит как упругую, так и неупругую составляющую [4].

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах была открыта Максом Теодором Феликсом фон Лауэ (1879–1960) в 1912 году вместе с двумя его студентами В.Фридрихом и П.Книппингом [5]. Лауэ предложил метод исследования монокристаллов с помощью полихроматического рентгеновского излучения. В его исследованиях узкий полихроматический пучок рентгеновских лучей в широком диапазоне длин волн направлялся на неподвижно закрепленный монокристаллический образец (**рис. 1.1**). За образцом располагалась фотопластинка, которая регистрировала дифрагированные лучи. Рентгенограмма кристалла, полученная таким образом, позднее получила название лауэграммы (**рис. 1.2**). Лауэграмма представляет собой систему пятен (рефлексов) – дифракционных максимумов, по расположению которых можно судить о внутренней структуре и ориентации кристалла.

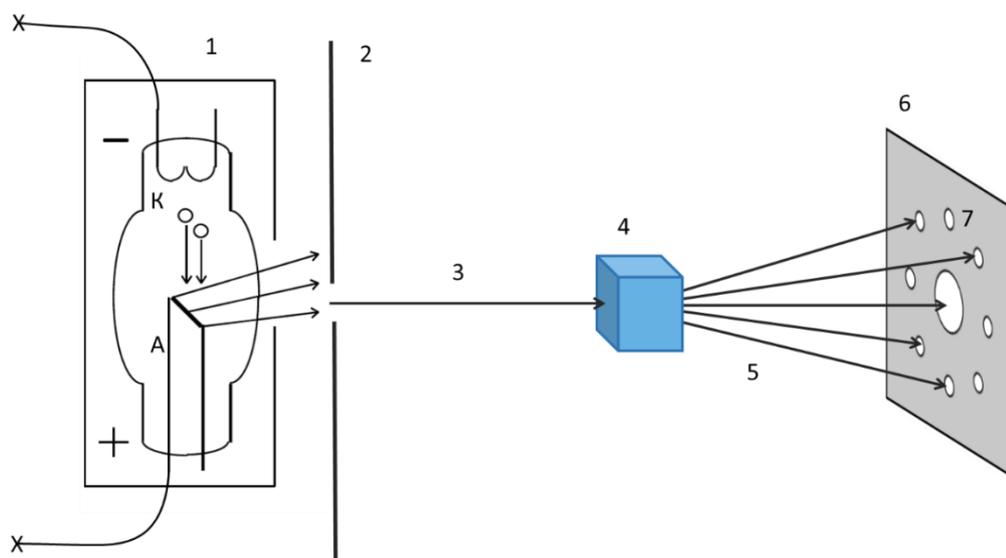


Рис. 1.1. Схема эксперимента по измерению лауэграммы. 1 – источник полихроматического рентгеновского излучения (рентгеновская трубка), 2 – коллиматор, 3 – падающий пучок рентгеновских лучей, 4 – монокристаллический образец, 5 – дифрагировавшие лучи, 6 – фотопластинка, 7 – дифракционные максимумы (рефлексы).

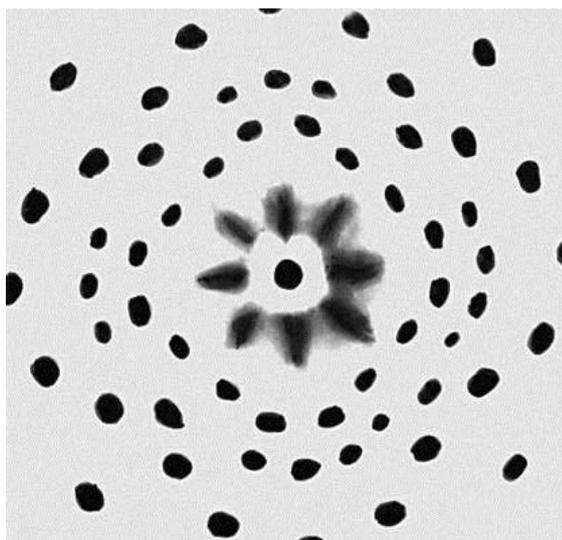


Рис. 1.2. Лауэграмма ориентированного кристалла каменной соли.

Подход Лауэ заключается в том, что кристалл состоит из тождественных микроскопических объектов (групп атомов или ионов), размещенных в узлах решетки Бравэ [6], причем каждый из них рассеивает падающее на него излучение во всех направлениях. Интенсивные максимумы наблюдаются только в тех направлениях и для тех длин волн, для которых лучи, рассеянные всеми точками решетки, испытывают так называемую конструктивную ин-

терференцию. Условие конструктивной интерференции Лауэ при рассеянии рентгеновского излучения на кристаллической решетке имеет вид:

$$\vec{r}(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (1)$$

где \vec{r} – один из векторов элементарной ячейки, \vec{k} – волновой вектор падающей волны, \vec{k}' – волновой вектор рассеянной волны, m – целое число.

Так как множество векторов решетки Бравэ (или атомных плоскостей) дискретно, то данное условие при рассеянии полихроматического рентгеновского излучения на монокристалле, имеющем фиксированную ориентацию, относительно падающего пучка (именно такая ситуация соответствует методу Лауэ), будет выполняться для дискретного набора длин волн λ .

Метод Лауэ удобен для быстрого определения симметрии кристалла и его ориентации. Он используется также для определения размеров искажений и дефектов, возникающих в кристалле при механической и термической обработке. Метод Лауэ практически никогда не используется для определения кристаллической структуры. Дело в том, что одна и та же атомная плоскость может давать несколько отражений различных порядков, так как для получения лауэграмм используется широкий интервал значений длин волн; поэтому отдельные пятна на лауэграмме могут оказаться результатом наложения отражений различных порядков. Это затрудняет определение интенсивности рефлексов, что в свою очередь приводит к недостаточной информативности для определения положения атомов.

Существует и другой способ рассмотрения дифракции в кристалле – подход Брэгга, в котором кристалл представляется как система параллельных, равноотстоящих друг от друга плоскостей [7]. В отличие от вышеизложенной геометрии «на просвет», в геометрии Брэгга происходит отражение рентгеновского излучения от этих кристаллических плоскостей (**рис. 1.3**). Таким образом, это позволяет использовать гораздо более слабые рентгеновские пучки для регистрации отраженного рефлекса. Однако, интенсивное отражение электромагнитного излучения в кристаллических структурах от

атомных плоскостей происходит не во всех направлениях, а только в тех случаях, когда отраженные от различных плоскостей волны будут распространяться в фазе и усиливать друг друга т.е., если разность хода между ними будет равна целому числу длин волн используемого рентгеновского излучения (рис. 1.3). Это условие называется законом Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (2)$$

где d - межплоскостное расстояние системы атомных плоскостей, от которых происходит отражение, θ – угол падения рентгеновского пучка на эту систему атомных плоскостей, m – целое число, называемое порядком отражения, λ – длина волны используемого излучения. Это означает, что отражение от заданной системы плоскостей происходит лишь при определенных дискретных значениях углов падения пучка на образец. Эти углы называются углами Брэгга и зависят от количества целых длин волн, укладывающихся в разности хода отраженных соседними атомными плоскостями лучей, что соответствует порядку отражения.

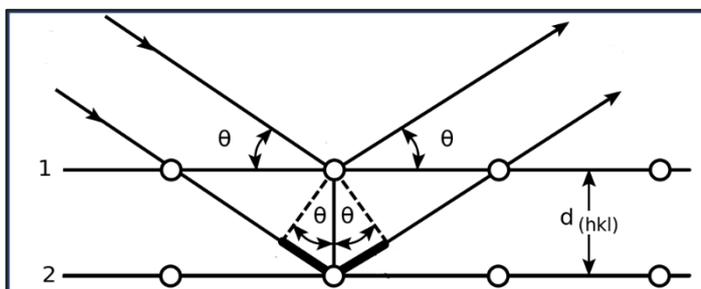


Рис. 1.3. Схема рентгеновской дифракции в брэгговской геометрии.

Зависимость интенсивности дифрагированного образцом излучения от угла падения рентгеновского пучка на поверхность образца, измеренная в окрестности брэгговского угла называется кривой дифракционного отражения (КДО, кривая качания). Судя по (2), данная зависимость должна иметь вид δ -функции, так как явление конструктивной интерференции отраженных различными атомными плоскостями рентгеновских волн должно реализовываться лишь при угле падения пучка на образец, в точности равного брэгговскому углу. На самом же деле, из-за поглощения и преломления рентгенов-

ских волн в кристалле КДО идеального монокристалла имеет вид, представленный на **рис. 1.4**.

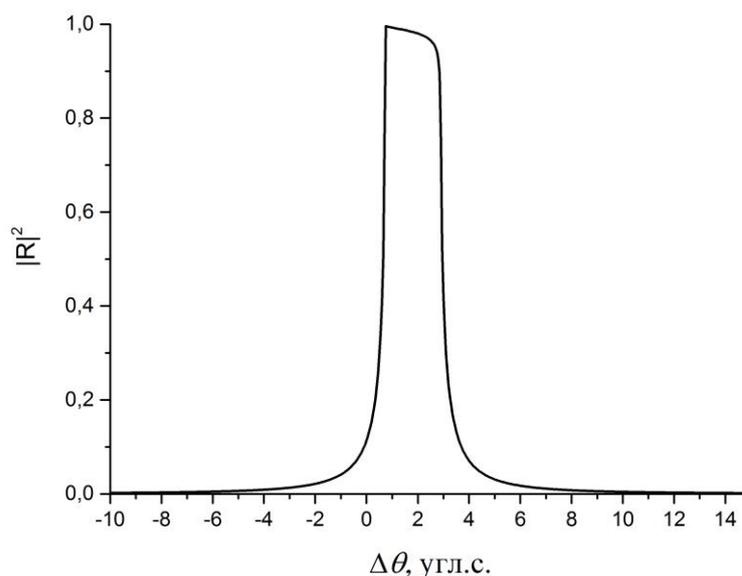


Рис. 1.4. Теоретическая кривая качания, рассчитанная для рефлекса (220) кристалла Si по формулам динамической теории дифракции рентгеновских лучей.

Из **рис. 1.4** видно, что КДО монокристалла имеет вид пика с практически плоской в некоторой области углов вершиной. Границы этой области можно определить из уравнений динамической теории рассеяния рентгеновских лучей [8]. Асимметричный вид КДО обусловлен поглощением рентгеновского излучения материалом кристалла. Также важным фактом является смещение максимума КДО относительно точного значения угла Брэгга в область больших углов в результате преломления рентгеновских волн в кристалле. В центральной области углов КДО практически достигает единицы, а вне этой области резко спадает. Эта кривая получила название кривой Дарвина (или дарвиновский «столик»).

Переходя к вопросу о проникающей способности рентгеновского излучения стоит помнить, что пучок рентгеновских лучей при прохождении через вещество, естественно, ослабляется. Ослабление подчиняется закону Бугера для поглощения излучения [9]:

$$I(l) = I_0 e^{-\mu l} \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность падающего пучка, l – толщина слоя вещества, через которое проходит излучение, μ – показатель поглощения. Глубина поглощения l/μ отвечает за толщину слоя вещества, при которой интегральная интенсивность исходного пучка спадает в e раз. Эта величина выражается через мнимую часть поляризуемости падающего излучения χ_{0i} и принимает тем большее значение, чем меньше длина волны излучения и плотность поглощающего вещества. Типичное значение глубины поглощения для воды составляет примерно 36 мм, для кремния – 0.7 мм при длине волны, соответствующей $K\alpha_1$ линии молибдена.

Однако при брэгговском или лауэвском отражении от кристалла глубина проникновения излучения резко сокращается, рентгеновская волна вытесняется из вещества, часть энергии идет на отражение и рассеяние. В этом случае говорят о глубине экстинкции [10], величина которой отличается для каждого вещества и зависит от длины волны поглощаемого излучения и составляет значение от единиц до сотен микрометров.

1.2. РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

1.2.1. Связь относительной вариации параметра кристаллической решетки с изменением брэгговского угла рентгеновского рефлекса

По причине того, что кристаллическая структура реальных кристаллов неидеальна, углы Брэгга, соответствующие отражениям рентгеновского излучения от двух различных областей исследуемого кристалла, будут отличаться друг от друга на некоторое значение $\Delta\theta_{B_{отн}}$. Используя методы, описанные в данной работе, можно определить относительное изменение угла Брэгга $\Delta\theta_{B_{отн}}$ при сканировании поверхности образца с помощью измерения кривых дифракционного отражения в различных ее точках. Зная его, можно в соответствии с законом Вульфа-Брэгга (2) рассчитать относительное изменение межплоскостного расстояния d . Принимая значение брэгговского угла в первой точке равным θ_{B_0} , а в последующих $\theta_{B_0} + \Delta\theta_{B_{отн}}$ (в дальнейшем $\theta_{B_0} + \Delta\theta_{B_i}$), можно получить следующие выражения для изменения d :

$$d_0 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{B_0}}, \quad (4)$$

$$d_i = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{B_0} + \Delta\theta_{B_i})}, \quad (5)$$

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{d_i - d_0}{d_0} = \frac{\sin \theta_{B_0}}{\sin(\theta_{B_0} + \Delta\theta_{B_i})} - 1 \quad (6)$$

Важным фактом, следующим из закона дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, является то, что зависимость межплоскостного расстояния и угла Брэгга является обратно пропорциональной. Это означает, что чем ближе расположены атомы кристаллической решетки друг к другу, тем больше угол отражения рентгеновских лучей. Исходя из этой особенности, удобно ввести вектор \mathbf{h} , называемый вектором обратной решетки, который строится

для каждой системы атомных плоскостей реальной решетки в направлении её нормали, а величина его модуля равна обратному межплоскостному расстоянию $|\vec{h}| = 1/d$ [11]. Для определения межплоскостного расстояния семейства атомных плоскостей (hkl) в кристаллографии используется формула:

$$d = \frac{1}{|ha^* + kb^* + lc^*|}, \quad (7)$$

Где h, k, l – индексы Миллера данной системы атомных плоскостей, а a^* , b^* , c^* – параметры решетки в обратном пространстве [11].

В общем случае формула, определяющая величину межплоскостного расстояния, достаточно сложна, однако для большинства сингоний эту формулу в силу соотношений структурной кристаллографии можно упростить, получив для определенных систем атомных плоскостей однозначную зависимость одного из параметров решетки от d . Это позволяет определять параметр решетки, зная угол Брэгга, либо использовать полученную зависимость для связи их относительных изменений через межплоскостное расстояние.

1.2.2. Метод двухкристальной дифрактометрии

Простейшим методом измерения кривой качания, является двухкристальная схема (рис. 1.5). Так как закон Вульфа-Брэгга записывается для фиксированной длины волны, измерение кривой дифракционного отражения исследуемого кристалла требует использования монохроматического излучения. Рентгеновская трубка имеет достаточно широкий в энергетическом диапазоне спектр [12], поэтому для выделения его квазимоноэнергетической составляющей используется дополнительный рентгенооптический элемент – кристалл-монохроматор. Принцип работы данного кристалла также основан на законе Вульфа-Брэгга. Поскольку в соответствии с данным законом для фиксированного межплоскостного расстояния кристалла каждой длине волны соответствует свое значение угла Брэгга, кристалл-монохроматор разделяет пространственно по энергиям полихроматическое излучение, падающее

на него из рентгеновской трубки подобно тому, как призма раскладывает белый свет в радужный спектр. После монохроматора устанавливается коллимирующая щель, положение которой соответствует фиксированной длине волны рентгеновского излучения, а поперечный размер – спектральной ширине проходящего сквозь щель пучка.

Измерение кривой дифракционного отражения в двухкристальной схеме представляет собой запись зависимости отраженного образцом рентгеновского излучения при пошаговом повороте исследуемого кристалла относительно падающего на него квазимонохроматического излучения в окрестности точного значения угла Брэгга.

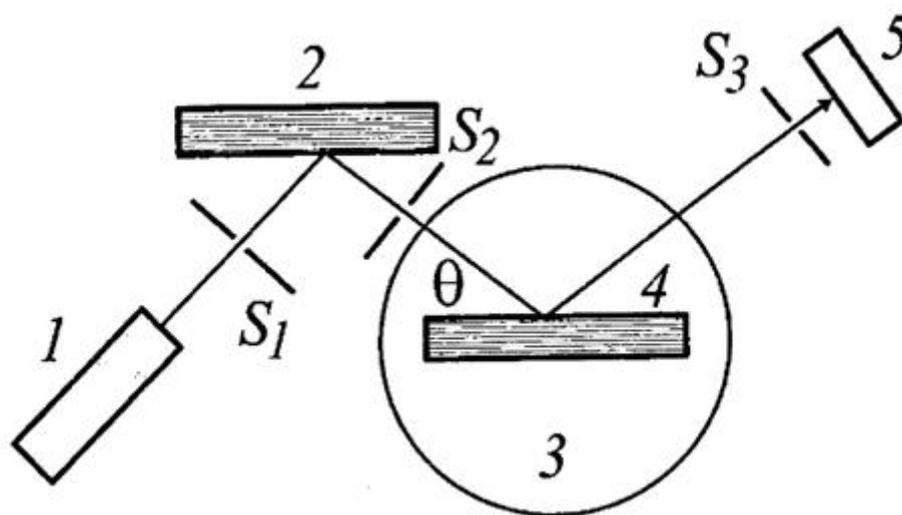


Рис. 1.5. Схема измерения двухкристальной КДО.

1 – Рентгеновская трубка, 2 – кристалл-монохроматор, 3 – гониометр, 4 – исследуемый образец, 5 – детектор, S_1, S_2, S_3 – коллимирующие щели.

Результирующая КДО, измеряемая в таком эксперименте будет представлять собой свертку собственных кривых качания кристалла-монохроматора и образца. На **рис. 1.6.** представлена двухкристальная КДО рассчитанная для экспериментальной схемы, в которой и кристаллом-монохроматором и образцом являются кристаллы кремния, настроенные в отражающее положение для системы атомных плоскостей (220). За счет свертки двух кривых результирующая КДО имеет симметричный вид, ее форма описывается функцией Гаусса.

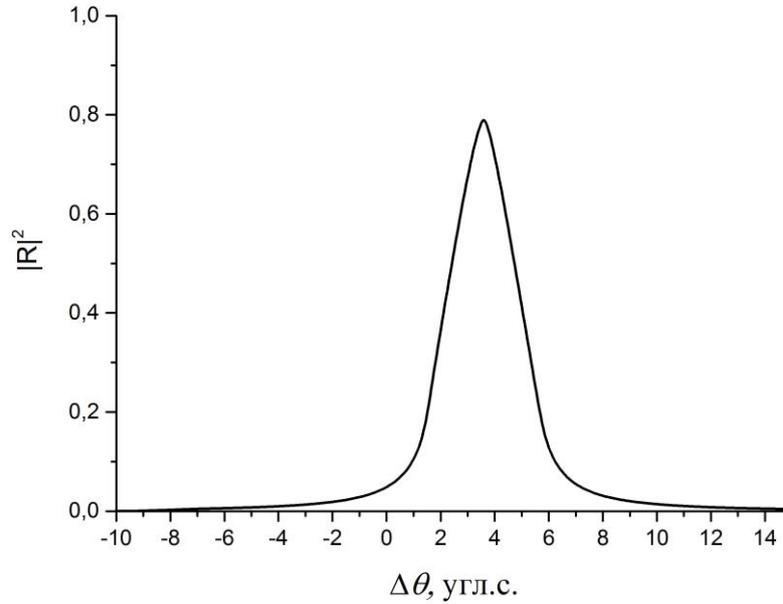


Рис. 1.6. Двухкристальная КДО рассчитанная для параллельной схемы дифракции $Si(220)$ - $Si(220)$.

Величина ширины двухкристальной КДО на полувысоте (полуширины) определяется следующим выражением:

$$\omega_{\text{эксн}}^2 = \omega_{\text{монохр}}^2 + \omega_{\text{обр}}^2 + \left[\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \left(\text{tg } \theta_{\text{Вобр}} - \text{tg } \theta_{\text{Вмонохр}} \right) \right]^2, \quad (8)$$

где $\omega_{\text{обр}}$, $\omega_{\text{монохр}}$ – полуширины КДО образца и монохроматора, соответственно, а $\theta_{\text{Вмонохр}}$ и $\theta_{\text{Вобр}}$ – их брэгговские углы, λ – длина волны используемого излучения, $\Delta\lambda$ – его спектральная ширина.

Кристалл-монохроматор подбирается таким образом, чтобы вклад дисперсионного члена $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \left(\text{tg } \theta_{\text{Вобр}} - \text{tg } \theta_{\text{Вмонохр}} \right)$ в ширину кривой дифракционного отражения (8) был минимальным, другими словами, выбирается рефлекс монохроматора с углом Брэгга максимально близким к углу Брэгга используемого рефлекса исследуемого образца. Схема, в которой кристалл-монохроматор подбирается таким же, как и образец, при использовании рефлексов с одинаковыми индексами Миллера называется бездисперсионной, так как при такой экспериментальной конфигурации за счет строгого равенства углов Брэгга исчезает дисперсионный член в (8). Полуширина двухкристальной кривой в

такой схеме в $\sqrt{2}$ раз превышает собственную полуширину кристалла образца. Определяя угловое положение максимума измеренной в эксперименте КДО, равное брэгговскому углу, можно в соответствии с законом Вульфа-Брэгга рассчитывать межплоскостное расстояние используемой системы атомных плоскостей образца и, соответственно, его параметры решетки.

При реализации метода двухкристальной дифрактометрии точность определения межплоскостного расстояния ограничивается точностью определения брэгговского угла θ_B . Для улучшения точности может быть использован прецизионный гониометр, позволяющий с ошибкой, не превышающей одну угловую секунду, определять абсолютные значения углов. Но подобные установки имеют весьма сложное устройство и, соответственно, зачастую являются дорогостоящими с точки зрения производства и обслуживания.

1.2.4. Метод трехкристальной дифрактометрии

Метод трехкристальной дифрактометрии [13] дает возможность с высокой точностью определить угол Брэгга для дальнейшего расчета межплоскостного расстояния d и, как следствие, параметра решетки a . Преимущество метода заключается в том, что он позволяет проводить измерения для изогнутого и неоднородного образца [14]. Экспериментальная схема предполагает использование трех кристаллов, один из которых – кристалл-монохроматор, второй – образец, третий – анализатор (**рис. 1.7**). Кристалл-анализатор выбирается, как и монохроматор, высокосоввершенным, чаще всего используется кремний или германий с плоскостью среза параллельной отражающим плоскостям. Для монохроматора и анализатора выбираются отражающие плоскости, значения углов Брэгга которых совпадают или существенно отличаются от брэгговского угла выбранной системы плоскостей образца для уменьшения эффекта дисперсии. Данное условие позволяет избавиться от параметра невязки для конечного определения межплоскостного расстояния, содержащего в себе разность тангенсов брэгговских углов для образца и кристалла-монохроматора. Анализатор устанавливается в брэггов-

ское положение между образцом и детектором на пути отраженного пучка. Детектор жестко связан с анализатором и выставлен на двойной угол Брэгга анализатора относительно направления пучка, дифрагированного образцом. В такой геометрии анализатор играет роль своеобразной щели перед детектором с угловой апертурой, равной ширине собственной кривой отражения, что для совершенных монокристаллов составляет несколько угловых секунд. Использование третьего кристалла позволяет изучать угловое распределение дифрагированного образцом излучения при сканировании его системой анализатор-детектор и с высокой точностью определять значение угла рассеяния (угла между падающим и дифрагированным образцом лучами), равного двойному брэгговскому углу.

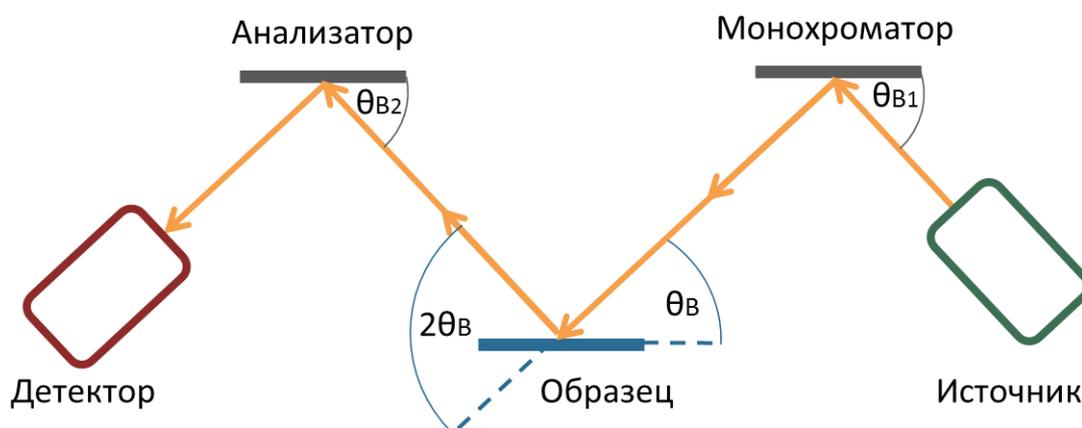


Рис. 1.7. Принципиальная схема метода трехкристальной дифрактометрии.

На конечный результат влияет точность юстировки установки, а также ошибки, связанные с выбором начала отсчета углов, точностью определения брэгговского пика, отклонением плоскости дифракции, а также наличием люфтов установки при сканировании пика. Меньше требований возникает при измерении относительной вариации параметра решетки a , так как в этом случае отпадает необходимость точного определения начала отсчета.

Метод с использованием анализатора является одним из наиболее прецизионных, именно благодаря наличию этого третьего кристалла. Он реали-

зуюм в лабораторных условиях, требует малого количества времени. Его преимуществами являются:

- высокая степень локальности, которая достигается малыми углами поворота детектора и наличием анализатора;
- возможность измерять изогнутые кристаллы.

1.2.3. Метод квазимноговолновой дифракции

Метод пары компланарных рефлексов основан на измерении угла между двумя дифракционными максимумами, соответствующими паре предварительно подобранных рефлексов, для которых выполняются условия, близкие к многоволновой дифракции [15] (квазимноговолновая рентгеновская дифракция). Он был впервые разработан для исследования кристаллов кубических сингоний [16], однако в настоящее время успешно применяется и для низших и средних сингоний. Для повышения информативности данного метода его можно использовать более чем для двух компланарных рефлексов, однако существует ряд ограничений и трудностей, возникающих при подборе пар систем атомных плоскостей, удовлетворяющих всем необходимым условиям.

Для угла между положениями кристалла, соответствующими дифракционным максимумам рефлексов $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, справедливо соотношение:

$$\psi = \varphi - |\theta_1 - \theta_2| \quad (9)$$

где θ_1 и θ_2 – углы Брэгга, кристаллографических плоскостей $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, а φ – угол между этими плоскостями. ψ – это угол, на который нужно повернуть образец (ось вращения перпендикулярна плоскости дифракции), находящийся в условиях брэгговской дифракции для первой системы атомных плоскостей, чтобы перевести его в положение, при котором будет происходить дифракция на второй системе атомных плоскостей. Другими словами, это угол между рентгенодифракционными пиками, соответствующими паре

используемых в эксперименте рефлексов. Этот угол и является величиной, непосредственно измеряемой в эксперименте.

Все величины, находящиеся в правой части (9) при фиксированной длине волны рентгеновского излучения λ зависят лишь от параметров элементарной ячейки $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ исследуемого кристалла, следовательно, величина ψ также определяется лишь этими параметрами. Предварительный отбор пар рефлексов, удовлетворяющих условиям квазимноговолновой дифракции, а также решение обратной задачи (нахождение параметров ячейки по известному значению ψ) проводится в соответствии с формулами структурной кристаллографии [11].

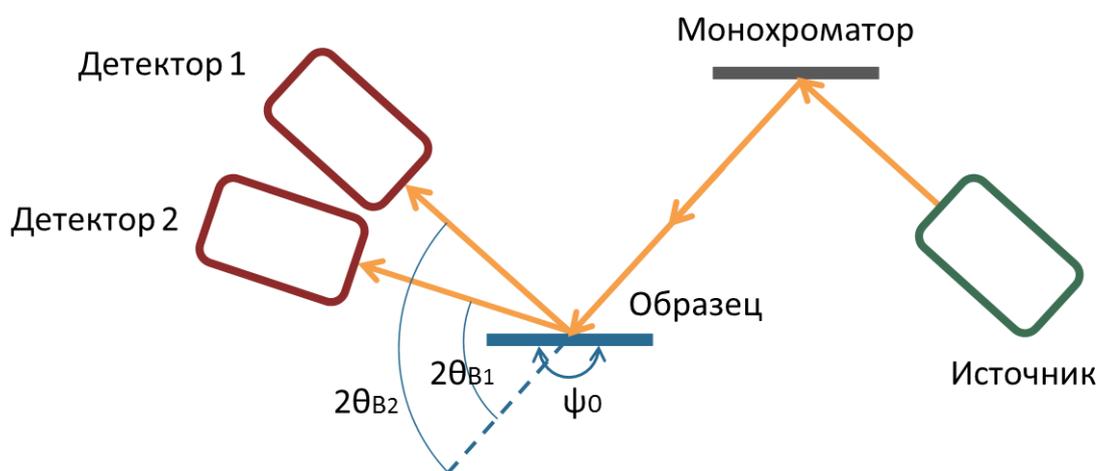


Рис. 1.8. Принципиальная схема метода квазимноговолновой дифракции.

Главным достоинством метода является возможность определения локальных изменений параметра решетки с высоким пространственным разрешением до десятков микрон и хорошей точностью их измерения, вплоть до 10^{-5} в лабораторных условиях. Такая точность обычно зависит от угла ψ и реализуется при его значениях, меньших $300''$, т.к. при столь небольших углах поворота образца во время эксперимента область засветки рентгеновским пучком практически не смещается по его поверхности, тогда как бóльшие значения ψ приводят к увеличению времени эксперимента и накоплению приборных ошибок. Данное условие, накладываемое на величину ψ , следует учитывать при подборе пар рефлексов.

К недостаткам метода с использованием нескольких компланарных рефлексов стоит отнести трудности, возникающие при подборе пар плоскостей, удовлетворяющих одновременно условиям квазимоноволновой дифракции и геометрическим особенностям экспериментальной установки.

1.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Развитие современной промышленности и технологий, а также повышение качества и точности при производстве электроники наряду с ее миниатюризацией, приводит к необходимости создания новых материалов, превосходящих по своим характеристикам уже существующие. В связи с этим все сильнее возрастают требования к чистоте и совершенству кристаллов, используемых в различных устройствах, поскольку дефекты оказывают негативное влияние на характеристики электронных приборов, воздействуют на пластичность и прочность кристаллов, на их электронную и ионную проводимость, диффузионные свойства. Дефектная структура кристалла при влиянии тех или иных внешних воздействий, наоборот, может служить важным источником информации о его свойствах, строении, наличии фазовых переходов и других процессов, изучение которых представляет особый интерес с точки зрения применения готовых кристаллов.

В процессе зарождения и роста кристаллов множество факторов приводит к нарушению расположения частиц в кристаллической решетке. Отклонения от закона построения идеального кристалла порождают дефекты. Дефекты в реальном кристалле можно разделить на химические примеси, нарушения стехиометрии состава и собственно дефекты решетки.

По Ван–Бюрену [17], все дефекты можно разделить на:

- нульмерные, или точечные, дефекты, к которым относятся вакансии, межузельные атомы, сочетания этих дефектов, центры окраски и т.п.;
- одномерные, или линейные дефекты: дислокации;
- двумерные, или поверхностные: границы зерен и двойников, межфазные границы, страты роста, границы зон роста;
- трехмерные, или объемные, дефекты: включения второй фазы, скопления вакансий, образующие поры и каналы; частицы, оседающие на различных дефектах (декорирующие), например, пузырьки газов и т.д.

Существует множество методов исследования дефектов. К наиболее распространённым относятся поляризационно-оптические методы [18], рамановская спектроскопия [19], травление [20], атомно-силовая микроскопия поверхности [21], электронно-просвечивающая микроскопия [22], рентгеновская топография [23-27] и синхротронное излучение [28]. Последние два подхода предполагают использование пучков высокой интенсивности и энергий, а также дорогостоящего оборудования для регистрации дифракционной картины. Более простым в реализации, но зачастую не менее информативным является метод двухкристальной рентгеновской дифрактометрии.

Поляризационно-оптическим методом (метод фотоупругости) выявляются макроскопические напряжения в исследуемом образце, а также микроскопические напряжения, связанные с отдельными дислокациями. Образец располагается между поляризатором и анализатором. Из-за того, что дефекты рассеивают свет и меняют направление его поляризации, на экране возникает оптически-неоднородная картина. Возможность получения изображений дефектов в этом методе не зависит от ориентации образца. Достоинством данного метода является его высокая скорость в ущерб информативности.

Другой оптический метод – с использованием интерферометра Майкельсона. Данный метод позволяет по изменению интерференционной кар-

тины с высокой точностью фиксировать наличие дефектной структуры оптически-прозрачных материалов.

Среди методов микроскопического исследования кристаллов широко применяется избирательное травление поверхности благодаря надежности, скорости и простоте. С помощью подходящих травителей можно получить дислокационную структуру в кристаллах, определить положение двойниковых границ и реальную симметрию кристаллов, которую можно выявить по фигурам растворения (травления). Помимо химического, используются электрохимическое, термическое, ионное (посредством ионной бомбардировки) травление, сквозная коррозия (каналообразование). Метод избирательного травления позволяет по расположению и числу фигур травления характеризовать дислокационную структуру кристалла с максимальным разрешением 1-2 мкм. Однако данный способ является разрушающим, а также требует осмысленного подбора состава и концентрации необходимого травителя, а количественные оценки полученного результата крайне затруднительны.

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволяет получать изображение объектов с максимальным увеличением до 10^6 раз, благодаря использованию, в отличие от оптического микроскопа, пучка электронов с высокими энергиями вместо светового потока. Электронный пучок создается посредством катода (вольфрамового, LaB_6 , Шоттки или холодной полевой эмиссии). Полученный электронный пучок ускоряется обычно до +200 кэВ (используются различные напряжения от 20 кэВ до 1 мэВ), фокусируется системой магнитных линз (иногда электростатических линз) и проходит через образец таким образом, что часть электронов рассеивается на образце, а часть — нет. Прошедший через образец электронный пучок несет информацию о структуре образца. Далее пучок проходит через систему увеличивающих линз и формирует изображение на люминесцентном экране, фотопластинке или CCD-камере. Разрешение ПЭМ лимитируется в основном сферической аберрацией и составляет несколько нанометров. Основными недостатками ПЭМ являются невысокая проникающая способность электронов,

и, как следствие, необходимость в специальном приготовлении очень тонких образцах (порядка 100 нм), а также неустойчивость (разрушение) образцов под пучком.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) — эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения веществ. Комбинационное рассеяние возникает при взаимодействии монохроматического света с оптическими фононами, а интенсивность процесса рассеяния пропорциональна числу взаимодействующих частиц [29]. В отличие от рэлеевского, в случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества. Конечный спектр содержит стоксовы и антистоксовы компоненты рассеяния, смещенные соответственно в сторону большей и меньшей относительно исходной энергии фотонов (рис. 1.9).

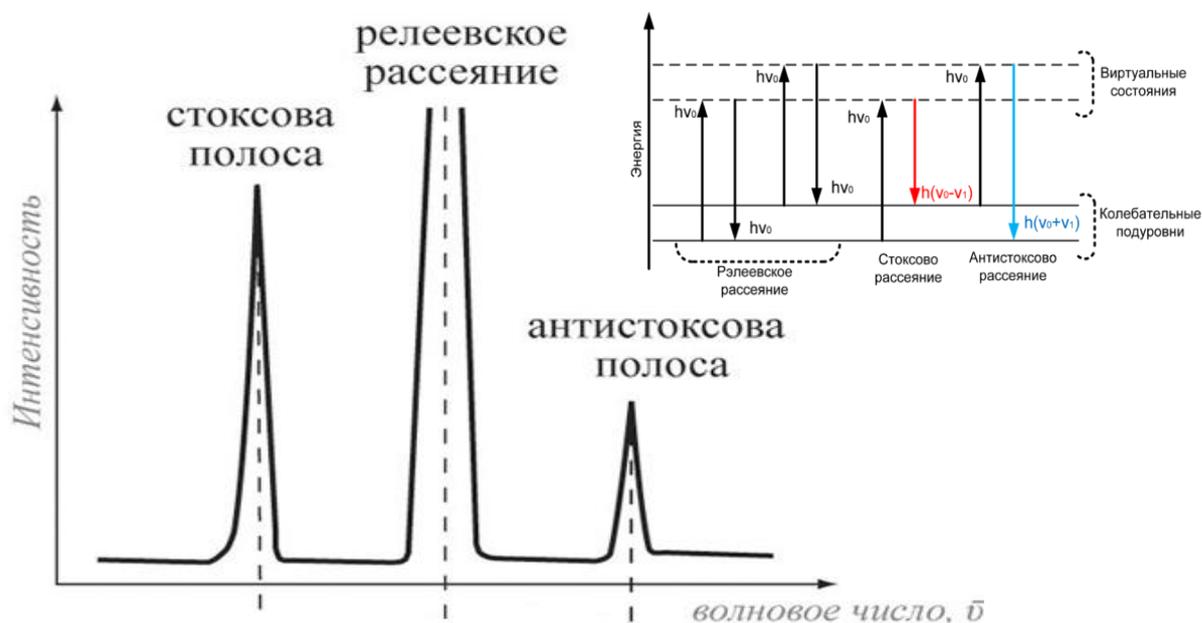


Рис. 1.9. Пример спектра рамановского рассеяния света.

В большинстве случаев интенсивность линий рамановского рассеяния на много порядков меньше, чем интенсивность основной линии, соответствующей падающему излучению. Однако эффективность рассеяния может возрастать в условиях резонанса, когда частоты близки к частотам электронных пе-

реходов в веществе, а также в низкоразмерных структурах и неоднородных средах. Колебательная спектроскопия дает ключевую информацию о структуре молекул. Например, положение и интенсивность полос в КР спектре может использоваться для изучения особенности молекулярной структуры, атомного окружения, химической идентификации образца, регистрации изменения фазового состава.

Рентгеновская топография, как метод исследования дефектов

Нарушение идеальности кристаллической структуры, обусловленное разбросом атомных факторов рассеяния, а также отсутствием или смещением атомов из их регулярного положения в узлах кристаллической структуры сказывается на форме и полуширине пика дифракционного отражения рентгеновских лучей. Поэтому рентгеноструктурный анализ хорошо зарекомендовал себя в качестве неразрушающего метода изучения дефектной структуры различных кристаллов.

Особое место в рентгеновских методах занимает топография, с помощью которой изучают такие структурные несовершенства как блоки и границы структурных элементов, дефекты упаковки, дислокации, скопления атомов примесей, деформации. Осуществляя дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах различными методами «на просвет» и «на отражение», получают рентгенограмму — дифракционное изображение кристалла, называемое в структурном анализе топограммой. Физическую основу топографии составляет дифракционный контраст в изображении



Рис. 1.10. Топограмма монокристалла кремния, полученная по методу Бормана. Толщина кристалла 0.3 мм. Видны отдельные ростовые дислокации (тёмные линии).

различных областей кристалла в пределах одного дифракционного пятна, фиксируемого 2D-детектором (Image plate или CCD). Этот контраст формируется вследствие различий интенсивностей или направлений лучей от разных точек кристалла в соответствии с совершенством или ориентацией кристаллической решётки кристалла в этих точках. Эффект, вызываемый изменением хода лучей, позволяет оценивать размеры и дезориентации элементов субструктуры в кристаллах, а различие в интенсивностях пучков используется для выявления дефектов упаковки, дислокаций, сегрегаций примесей и напряжений.

Рентгеновскую топографию отличают от других рентгеновских методов исследования кристаллов высокая разрешающая способность и чувствительность, а также возможность исследования объёмного расположения дефектов в сравнительно крупных по размеру практически совершенных кристаллах (до десятков сантиметров). Линейное разрешение многих методов рентгеновской топографии составляет от 20 до 1 мкм. Чувствительность определяется контрастом в интенсивностях дифрагированных лучей от «совершенных» и «искажённых» областей кристалла.

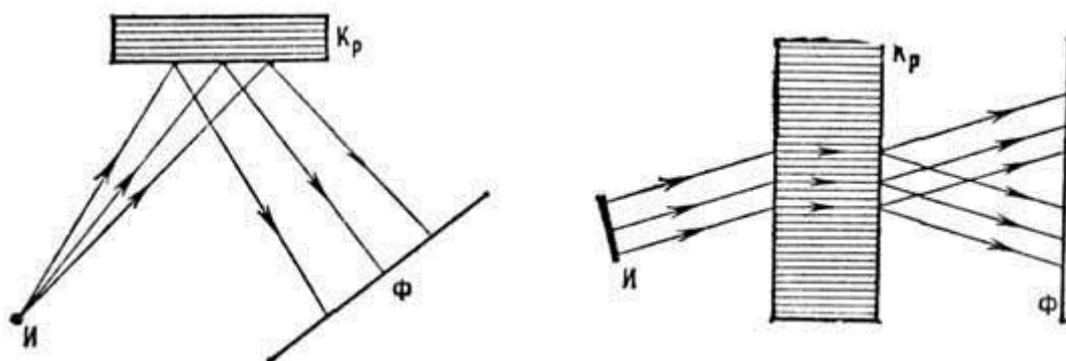


Рис. 1.11. Схемы измерения рентгеновских топограмм (И – источник рентгеновского излучения, K_p – кристаллический образец, Ф – фотопластинка): метод Шульца для исследования блочных кристаллов с использованием непрерывного спектра излучения (повороты блоков приводят к смещению их изображения на детекторе) (а), метод Бормана (дефекты, для которых не выполняется условие Брэгга - Вульфа, поглощают излучение, что приводит к их изображению на детекторе) (б).

1.4. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТРАДИЦИОННЫЕ (НЕРЕНТГЕНОВСКИЕ) МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

1.4.1. Явление пьезоэффекта

Под действием механического напряжения или деформации в некоторых кристаллах возникает электрическая поляризация, величина и знак которой зависят от приложенного напряжения. Это явление называют пьезоэлектрическим эффектом. Обратный пьезоэлектрический эффект – это механическая деформация кристалла, вызываемая приложенным электрическим полем, причем величина и тип деформации зависят от величины и направления приложения поля. Кристаллы, обладающие пьезоэлектрическим эффектом, применяют в качестве преобразователей электрической энергии в механическую и обратно.

Прямой и обратный пьезоэлектрический эффекты наблюдаются в одних и тех же кристаллах — пьезоэлектриках. Прямой эффект открыт братьями Жаком и Пьером Кюри в 1880 году [30]. Обратный эффект был предугадан в 1881 году Липпманом [31] на основе термодинамических соображений и в том же году экспериментально подтверждён братьями Кюри [32].

Явление пьезоэффекта широко применяется в различных областях промышленности и техники. Прямой пьезоэффект используется:

- в пьезозажигалках, для получения высокого напряжения до искрового пробоя воздуха;
- в датчиках физических величин, например, в силоизмерительных датчиках и датчиках давления жидкостей и газов;
- в качестве чувствительного элемента в микрофонах и приемных элементах сонаров;
- в контактном пьезоэлектрическом взрывателе (например, РПГ-7).

Обратный пьезоэлектрический эффект используется:

- в пьезоизлучателях звука в воздух (эффективны на высоких частотах и имеют небольшие габариты, устанавливаются в музыкальные открытки, различные оповещатели для различных бытовых устройств), ультразвуковых излучателях;
- в излучателях гидролокаторов (сонарах);
- в системах сверхточного позиционирования, например, для позиционирования иглы в сканирующем туннельном микроскопе или в позиционере головки жёсткого диска;
- для подачи чернил в струйных принтерах;
- в пьезоэлектрических двигателях;
- в адаптивной оптике, для изгиба отражающей поверхности деформируемого зеркала.

Прямой и обратный эффект одновременно используются:

- в кварцевых резонаторах, используемых как эталон частоты;
- в пьезотрансформаторах для изменения напряжения высокой частоты.

Пьезоэффект наблюдается в анизотропных диэлектриках, преимущественно в кристаллах некоторых веществ, обладающих определенной, достаточно низкой симметрией. Пьезоэффектом могут обладать кристаллы, не имеющие центра симметрии, а имеющие так называемые полярные направления (оси). Пьезоэффектом могут обладать также некоторые поликристаллические диэлектрики, керамические материалы и полимеры. Наиболее употребляемыми материалами в производстве пьезорезонаторов являются кварц (SiO_2 – диоксид кремния) и пьезокерамика [33].

При пьезоэффекте возникающее в кристаллах электрическое поле можно охарактеризовать вектором электрической поляризации \mathbf{P} , вектором электростатического смещения \mathbf{D} или вектором \mathbf{E} , а действующее на кристалл механическое усилие – тензором механических напряжений T_{ij} или тензором деформаций ε_{ij} .

В общем случае каждая компонента вектора \mathbf{P} связана с каждой компонентой тензора T_{ij} соотношением:

$$P_i = d_{ijk} T_{jk} \quad (10)$$

Входящие в эти уравнения 27 компонент образуют тензор третьего ранга – тензор пьезоэлектрических модулей d_{ijk} . Из-за симметрии тензора механических напряжений T_{jk} , число независимых компонент тензора пьезомодулей сокращается до 18. В сокращенных матричных обозначениях уравнение (10) записывается так:

$$P_m = d_{mn} T_n \quad (11)$$

где $m = 1, 2, 3, n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Матрица пьезомодулей в сокращенном виде выглядит следующим образом:

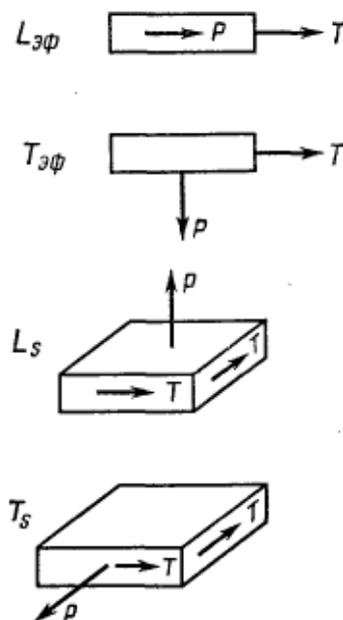


Рис. 1.12. Виды пьезоэффекта.

Таблица 1

Поляризация	Напряжение					
	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

Анализируя все 18 компонент тензора пьезомодулей (таблица 1), можно прийти к выводу, что они характеризуют четыре типа пьезоэлектрических эффектов. Коэффициенты $L_{эф}$ и $T_{эф}$ характеризуют электрическую поляризацию, вызванную напряжениями сжатия и растяжения, а коэффициенты L_s и T_s – поляризацию, вызванную напряжениями сдвига. Коэффициенты $L_{эф}$, т.е. пьезомодули d_{11} , d_{22} , d_{33} , характеризуют связь между растягивающим/сжимающим напряжением и поляризацией в том же направлении, то

есть характеризуют продольный пьезоэффект. В поперечных эффектах $T_{эф}$ – поляризация перпендикулярна вызывающей ее деформации сжатия или растяжения, она определяется пьезомодулями $d_{12}, d_{13}, d_{21}, d_{23}, d_{31}, d_{32}$. Эффекты типа L_s – это эффекты продольного сдвига: поляризация параллельна оси сдвига и нормальна плоскости сдвига. Сюда относятся пьезомодули d_{14}, d_{25}, d_{36} . Эффекты типа T_s – это эффекты поперечного сдвига: сдвиговое напряжение вызывает поляризацию в плоскости сдвига, поперечную к оси сдвига; связь между вектором поляризации и сдвиговым напряжением определяется пьезомодулями $d_{15}, d_{16}, d_{24}, d_{26}, d_{34}, d_{35}$.

Из-за наличия симметрии в кристаллах различных сингоний, вид пьезотензора может существенно упрощаться, так как соответствующие компоненты тензора обнуляются [34].

Обратный пьезоэлектрический эффект, то есть изменение формы кристалла под действием приложенного электрического поля, подчиняется уравнению:

$$\varepsilon_{ij} = d_{kj} E_k \quad (12)$$

Механическое напряжение и электрическая поляризация в случае прямого пьезоэффекта связаны теми же коэффициентами, что и электрическое поле, и механическая деформация в случае обратного эффекта.

Необходимость в разработке и исследовании новых, а также оптимизации свойств уже существующих пьезоматериалов, которые являются основой целого ряда разнообразных устройств и приборов, особенно актуальна для современной микроэлектроники, в которой используются объекты микро и наномасштаба. Вследствие этого требуется точный и объективный метод измерения пьезомодулей, так как именно эти величины в первую очередь характеризуют пьезоэлектрические свойства материала.

Существует несколько традиционных методик определения пьезоэлектрических констант, в основе которых лежит изучение прямого (измерение

электрического поля в кристалле, вызванное внешней деформацией) или обратного (измерение деформаций всего кристалла, вызванных внешним электрическим полем) пьезоэффекта. Они подразделяются на статические и динамические. К статическим относятся: емкостной метод измерения обратного пьезоэффекта, метод с использованием интерферометра Майкельсона, метод измерения индуцированного заряда на электродах образца (прямой пьезоэффект). Примером динамического является метод, основанный на измерении резонанса и антирезонанса кристалла-образца.

1.4.2. Метод с использованием интерферометра Майкельсона

Оптические методы исследования пьезоэффекта обладают рядом важных достоинств: позволяют проводить бесконтактные измерения, характеризуются высокой чувствительностью, допускают работу в широкой области частот вибраций и позволяют измерять абсолютные значения смещений объекта. Большое развитие оптические методы исследования получили в связи с распространением лазерной техники, благодаря чему удалось значительно улучшить технические характеристики приборов для измерения малых смещений.

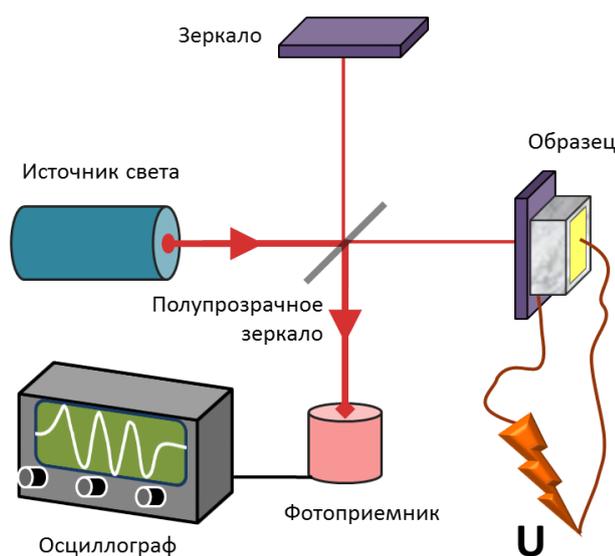


Рис. 1.13. Оптическая схема интерферометра Майкельсона

Одним из таких методов является использование кристалла в качестве одного из плеч интерферометра Майкельсона [35,36] (**рис. 1.13**). При использовании данного метода значение пьезомодуля кристалла определяется по изменению интерференционной картины под действием приложенного к образцу электрического поля. Такой способ имеет существенные требования к качеству поверхности кристалла-образца, который должен иметь абсолютно ровную, хорошо полированную поверхность. Следует отметить, что относительное изменение размера пьезокристалла в большинстве случаев составляет $10^{-6} - 10^{-5}$, что для типичного образца миллиметрового размера составляет величину в сотню раз меньшую длины волны красного лазера, а значит, для точного измерения пьезомодуля требуется использовать значительные усложнения метода и связанные с ними расчеты.

1.4.3. *Емкостной метод измерения обратного пьезоэффекта*

Суть данного метода основана на изменении емкости специально изготовленного конденсатора в результате обратного пьезоэффекта. Конденсатор образован двумя обкладками, одна из которых жестко закреплена и неподвижна, а вторая находится на исследуемом кристалле параллельно первой (**рис. 1.14**). При подаче поля на кристалл, происходит его пьезоэлектрический отклик, результатом которого является перемещение пластины обкладки, закрепленной на кристалле вверх или вниз, что соответственно приводит к изменению емкости конденсатора. Между обкладками конденсатора находится воздух либо жидкий диэлектрик с большой диэлектрической проницаемостью для большей точности.

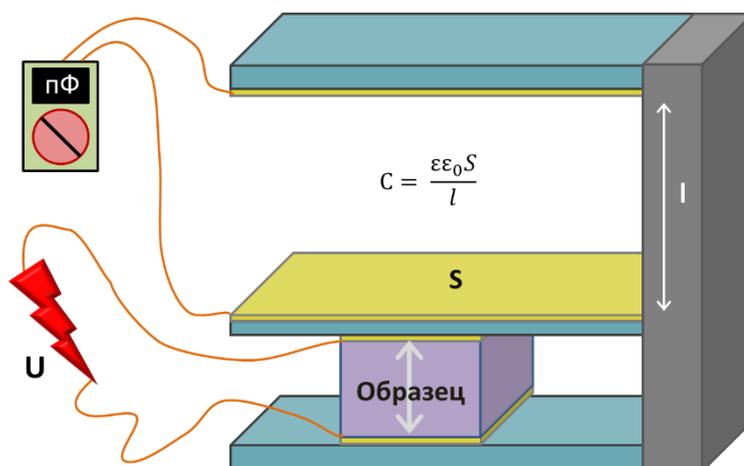


Рис. 1.14. Принципиальная схема емкостного метода измерения пьезомодуля.

Для определения емкости существуют различные методы: баллистический, мостовой, резонансный и другие. Определяя с высокой точностью емкость конденсатора одним из этих методов до и после наложения электрического поля на кристалл и используя формулу для плоского конденсатора $C = \varepsilon_0 S / l$ (где S и l – площадь обкладок и расстояние между ними соответственно), можно рассчитать соответствующее изменение расстояния между обкладками. При помощи такого способа возможно измерение как продольных, так и поперечных пьезомодулей.

Деформации пьезоэлектрика, возникающие вследствие пьезоэлектрического эффекта, незначительны по абсолютной величине. Например, кварцевая пластина толщиной 1 мм под действием напряжения 100 В изменяет свою толщину всего на $2,3 \cdot 10^{-7}$ мм. Незначительность величин деформаций пьезоэлектриков объясняется их очень высокой жесткостью. Из-за этого данный способ имеет невысокую точность и ряд трудностей при реализации. Если взять слишком тонкий образец, то изменение его размеров в электрическом поле будет несущественным и сравнимым с величиной погрешности при измерении емкости. Однако для кристаллов большей толщины требуется большая разность потенциалов на обкладках кристалла для достижения такой же относительной деформации образца. Отсюда следует, что данный метод обеспечивает хорошую точность лишь при условии высоких электрических

напряжений, достичь которых в лабораторных условиях не всегда представляется возможным.

1.4.4. Метод измерения индуцированного заряда на электродах образца

Широко распространенным методом измерения прямого пьезоэффекта и определения пьезомодуля в статическом режиме является измерение заряда на электродах образца в момент снятия нагрузки приложенной по оси поляризации [37]. Чтобы обнаружить, использовать или измерить пьезоэлектрические заряды на определенные грани пьезоэлектрика накладывают электроды. При деформации на разомкнутых электродах появляется разность потенциалов, если электроды замкнуты, на них образуются индуцированные заряды, равные по величине и противоположные по знаку поляризационным зарядам. Если деформацию убрать, то пьезоэлектрические заряды исчезнут, а между электродами пройдет суммарный заряд, который можно измерить (рис. 1.15). Этот заряд равен пьезоэлектрическому заряду.

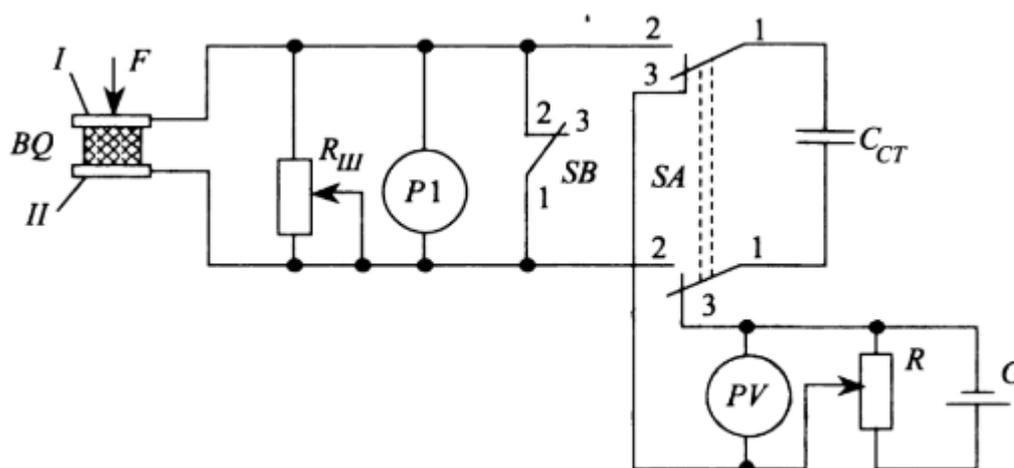


Рис. 1.15. Принципиальная схема для измерения пьезомодуля в статическом режиме. BQ – испытуемый пьезоэлемент, SB – кнопка, для снятия заряда, $R_{ш}$ – шунтирующий резистор служащий для подстройки чувствительности, $P1$ – баллистический гальванометр, $C_{ст}$ – конденсатор известной емкости, PV – вольтметр постоянного напряжения, R – потенциометр для регулировки напряжения на конденсаторе, G – источник постоянного напряжения.

Заряд, возникающий на образце под действием механической силы, измеряют с помощью баллистического гальванометра. Этот прибор предназначен для измерения заряда, проходящего через цепь при кратковременных импульсах тока. Зная заряд и силу, приложенную к образцу, можно определить пьезомодуль.

Недостатком данного метода является тот факт, что у кристалла пьезоэлектрика также есть свое сопротивление, через которое за некоторое время накопленный на обкладках такого конденсатора заряд будет стекать. Пьезоэлектрик не является идеальным диэлектриком, а значит, рекомбинация заряда через толщу образца будет вносить свой вклад в результаты измерений. Для этого вводят поправочные коэффициенты, что может существенно усложнять расчеты. Однако данный способ является наиболее простым и легко реализуемым в лабораторных условиях.

1.4.5. Метод резонанса и антирезонанса

Все рассмотренные выше методы являются статическими, это значит, что в них снимаются показания приборов без изменения условий схемы. Динамические же методы подразумевают изменение параметров и условий наблюдения, в зависимости от которых можно наблюдать различные эффекты. Примером такого динамического метода является способ, основанный на измерении частоты резонанса пьезокристалла, где кристалл можно представить, как пьезорезонатор [38].

Когда частота приложенного к пьезорезонатору переменного напряжения изменяется вблизи резонансной частоты упругих колебаний, наблюдается значительное изменение их амплитуды и, как следствие, такое же изменение амплитуды тока во внешней цепи. На резонансной частоте амплитуда тока во внешней цепи становится максимальной. Поэтому пьезоэлектрический резонатор, включенный в электрическую цепь, эквивалентен последовательному колебательному контуру с такой же высокой добротностью, которая характеризует резонансные свойства упругих колебаний [39].

Эквивалентная электрическая схема пьезорезонатора показана на **рис. 1.16**. Конденсатор C_0 на этом рисунке отображает наличие не связанной с пьезоэффектом ёмкости, которой обладают электроды, нанесённые на пьезоэлемент, проводники, соединяющие электроды с внешней цепью и кристаллодержатель. Ёмкость C_0 , называется параллельной или шунтирующей ёмкостью и имеет типичную величину порядка единиц пФ. Ёмкость C , индуктивность L и резистор R являются параметрами колебательного контура, эквивалентного пьезоэлектрическому резонатору [40]. Эти три величины называют динамическими параметрами пьезорезонатора.

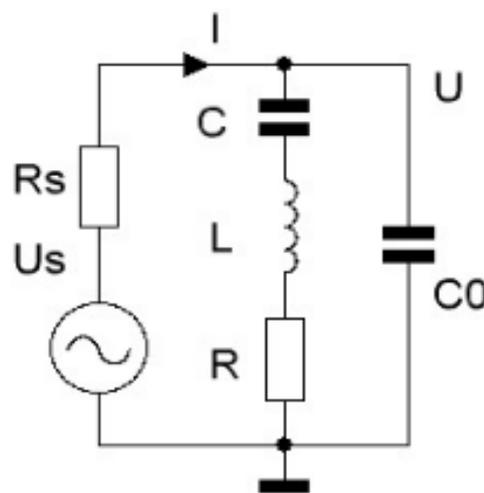


Рис. 1.16. Схема установки для измерения резонансной частоты пьезоэлектрика.

Импеданс эквивалентной электрической схемы пьезорезонатора выражается следующим образом:

$$Z_1 = \frac{X_0(R + X)}{R + X + X_0}, \quad (13)$$

где $X = j\omega L + 1/j\omega C$ - реактивное сопротивление, эквивалентного колебательного контура, $X_0 = 1/j\omega C_0$ - реактивное сопротивление параллельной ёмкости. В этой цепи при малых потерях R возможны два резонанса:

Последовательный резонанс происходит на частоте ω_0 , на которой реактивные сопротивления эквивалентного колебательного контура компенсируются и импеданс Z_1 принимает минимальное значение. В этом случае реактивное сопротивление X равно нулю.

Параллельный резонанс или антирезонанс имеет место на частоте ω_1 , на которой реактивные проводимости LCR-ветви и параллельной ёмкости ком-

пенсуют друг друга и импеданс Z_1 принимает максимальное значение. Тогда реактивное сопротивление $X+X_0$ равно нулю.

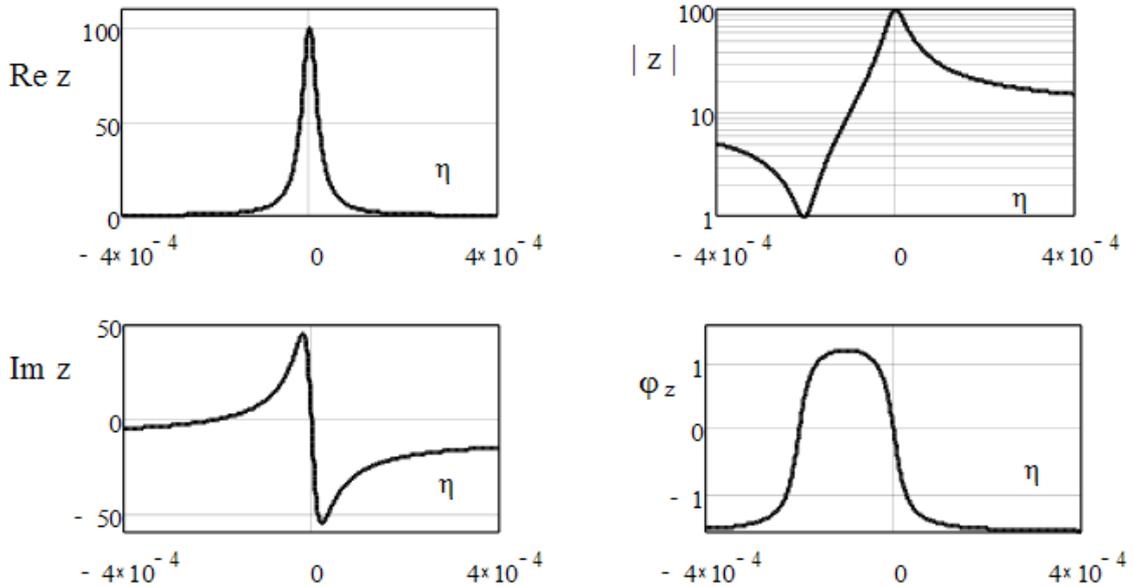


Рис. 1.17. Частотная зависимость нормированного импеданса пьезорезонатора $z = Z_1/R$. $Q = 5 \cdot 10^4$, $m = 2 \cdot 10^{-4}$.

Несмотря на всю сложность данного метода, суть его заключается в экспериментальном определении резонансного промежутка, связанного с емкостным соотношением $m = C/C_0$. Так как величина шунтирующей емкости задана и равна нескольким пикофарадам, то из данной формулы можно получить величину электрического эквивалента жесткости, то есть определить емкость C . Она в общем случае задается соотношением для плоского конденсатора (при строгой геометрии образца): $C = \varepsilon_0 S/l$. Изменение величины l пьезокристалла при обратном пьезоэффекте приводит к тому, что емкость кристалла изменяется обратно пропорционально. Измеряя последовательно расстояние между резонансными пиками с приложенным к образцу полем и без него (разность потенциалов между обкладками), получим для изменения толщины образца Δl (расстояния между обкладками) в случае продольного пьезоэффекта:

$$\begin{cases} m_0 C_0 = \varepsilon_0 S / l \\ m_1 C_0 = \varepsilon_0 S / (l + \Delta l) \\ \Delta l / l = dE \end{cases} . \quad (14)$$

Решая эту систему уравнений относительно пьезомодуля d , получим:

$$d = (m_0 / m - 1) / E. \quad (15)$$

Все традиционные методы исследования пьезоэффекта схожи в том, что в них кристалл рассматривается как сплошная среда и измеряется макроскопическая деформация всего образца, как единого целого. Существенно иным подходом обладают рентгеновские методы исследования структуры кристалла. Благодаря соразмерности длины волны рентгеновского излучения и межатомного расстояния в кристалле они позволяют рассматривать деформацию на уровне элементарной ячейки. Одним из очевидных преимуществ рентгеновских методов является то, что их использование дает возможность локально определять деформации под воздействием электрического поля в различных точках исследуемых кристаллов, не влияя на образец и не взаимодействуя с ним, следовательно, с их помощью можно с высокой точностью получать распределение пьезомодулей по объему исследуемых пьезоэлектриков.

1.5. ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Первые работы, посвящённые изучению влияния внешнего электрического поля на картину рентгеновской дифракции от кристалла, к которому это поле приложено, появились в 30-е годы XX века [41-47]. В [41-46] были проведены исследования изменения интенсивностей и структуры лауэвских рефлексов различных пьезоэлектрических кристаллов при наложении на них переменного электрического поля. В результате было показано, что при

наложении переменного поля интенсивность рефлексов увеличивается в их центральной области, что вызвано отражением от внутренней части осциллирующего пьезоэлектрического кристалла. В [47] проведено исследование кварца, слюды и гипса в условиях постоянного электрического поля. Было изучено влияние электрического поля на дифракционную картину от исследуемых образцов, а именно, изменение интенсивности и формы рефлексов под воздействием поля. В работе продемонстрировано, что наложение постоянного поля приводит к увеличению интенсивности рефлексов на лауэграмме и сужению центрального пятна (**рис. 1.18**), что вызвано увеличением степени совершенства кристаллической структуры под воздействием поля. Кроме того, исследование формы рефлексов позволило авторам [47] исследовать явление диффузии ионов Al (материала электродов) в объем исследуемых кристаллов, а также зависимость формы рентгеновских рефлексов от способов нанесения электродов на поверхность образцов. Стоит отметить, что все описанные выше научные работы по исследованию пьезоэлектрических свойств рентгенодифракционными методами носили качественный характер.

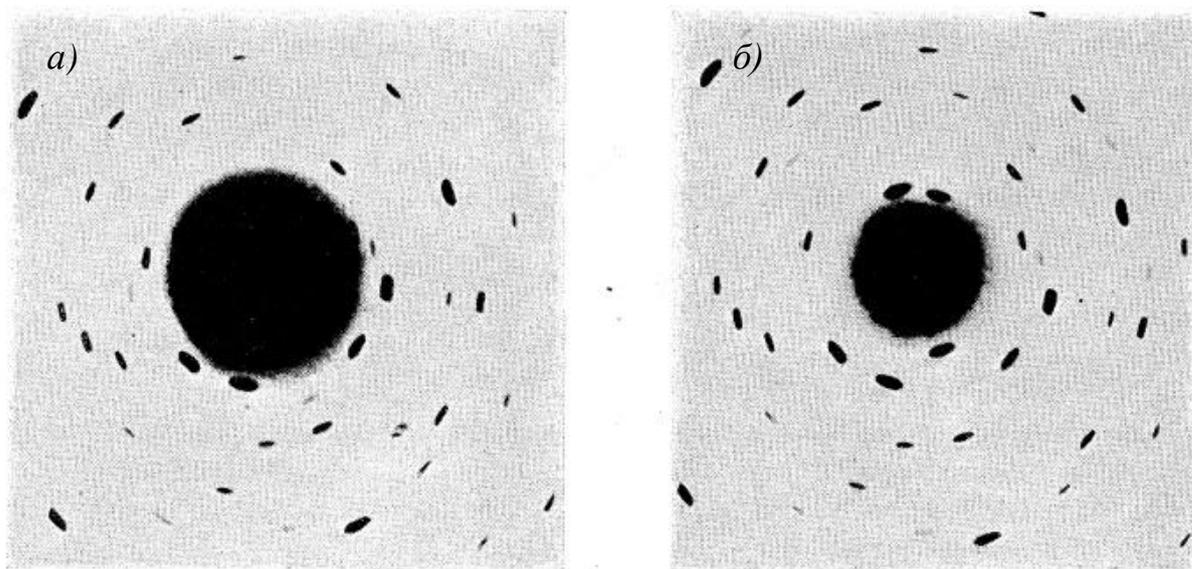


Рис. 1.18. Лауэграммы слюды в отсутствие (а) и при наличии (б) внешнего поля.

Результаты количественных исследований величин пьезомодулей с помощью измерения кривых дифракционного отражения были впервые представлены в [48]. В данной работе был использован двухкристальный рентге-

новский спектрометр для измерения малых деформаций, возникающих в пьезоэлектрических кристаллах под воздействием электрического поля. В качестве тестового эксперимента исследования проводились на X-срезе кристаллов α -кварца. Полученное значение пьезомодуля $6.94 \cdot 10^{-12}$ м/В находится в хорошем согласии с результатами, полученными ранее косвенными методами. Принципиальным преимуществом метода двухкристальной рентгеновской дифракции перед другими, нерентгеновскими методами определения пьезомодулей, как отмечено в [48], является возможность исследовать очень маленькие образцы, что позволяет изучать пьезоэлектрические свойства новых материалов, прежде чем выращивать большие высокосовершенные кристаллы. Также отмечена важность постоянства температуры в процессе эксперимента и специфика закрепления образцов, не создающего внутренних напряжений. Приведен список результатов измерения пьезомодуля d_{11} α -кварца различными статическими и динамическими методами, представленными в литературе с 1880 г.

В 1976 г. была опубликована большая теоретическая работа по расчету различных элементов тензора пьезомодулей кристаллов с помощью измерения набора КДО различных рентгеновских рефлексов [49]. В ней представлены аналитические уравнения, необходимые для экспериментального определения полного набора пьезоэлектрических констант. Для всех 20 кристаллических классов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, были заданы выражения в явном виде для продольного и поперечного пьезоэффекта. Для 19 пьезоэлектрических классов моноклинной, орторомбической, тригональной, гексагональной и кубической систем в явном виде были получены выражения связи вариации угла Брэгга и вариации величины электрического поля через различные пьезокоэффициенты для простейших кристаллических срезов. В частности, применимость данных уравнений продемонстрирована на примере численного эксперимента с кристаллом симметрии $mm2$.

В дальнейшем было опубликовано еще множество работ по исследованию пьезоэлектрических свойств кристаллов с помощью измерения двухкри-

стальных кривых дифракционного отражения и определения изменения параметра решётки образца под воздействием внешнего поля по угловому сдвигу максимума КДО [50-55]. В [50] также исследовались пьезоэлектрические свойства кристалла кварца. Авторы данной работы отстраивали исследуемый образец от точного угла Брэгга таким образом, чтобы находится на крутом участке склона КДО. При такой схеме эксперимента даже незначительный сдвиг КДО при воздействии на исследуемый кристалл электрического поля вызывал достаточно большие изменения интенсивности излучения, попадающего в детектор. В процессе эксперимента фиксировалось изменение интенсивности рефлекса ($4\bar{2}0$) при наложении на исследуемый образец электрического поля различной полярности (рис. 1.19) Проведенные исследования позволили установить величину пьезомодуля d_{11} , которая хорошо согласуется с данными, представленными в литературе. Также в работе отмечено, что метод определения пьезомодулей по данным двухкристальной дифрактометрии может быть очень удобен при измерениях в условиях низких и высоких температур, так как интенсивность КДО меняется мгновенно при включении внешнего электрического поля.

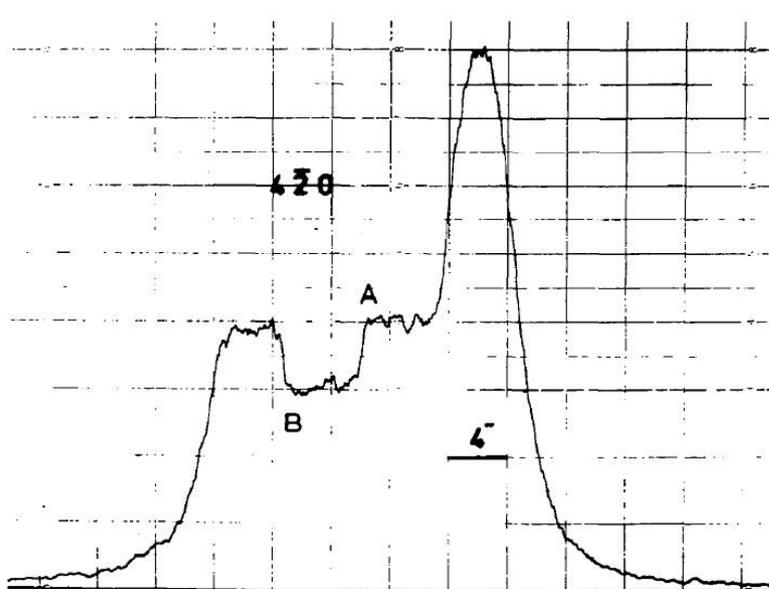


Рис. 1.19 Изменение интенсивности КДО рефлекса ($4\bar{2}0$) кристалла кварца. Электрическое поле прикладывается в точке А и выключается в точке В при прекращении вращения образца.

Целая серия научных работ [51-54] была посвящена изучению пьезоэлектрических свойств монокристаллов α -GaPO₄ и BiV_3O_6 с использованием рентгенодифракционного метода двухкристальной дифрактометрии. В данных работах были исследованы изменения интенсивностей КДО и их углового положения под воздействием внешнего электрического поля и определены величины пьезомодулей исследуемых образцов на основе экспериментальных данных (рис. 1.20).

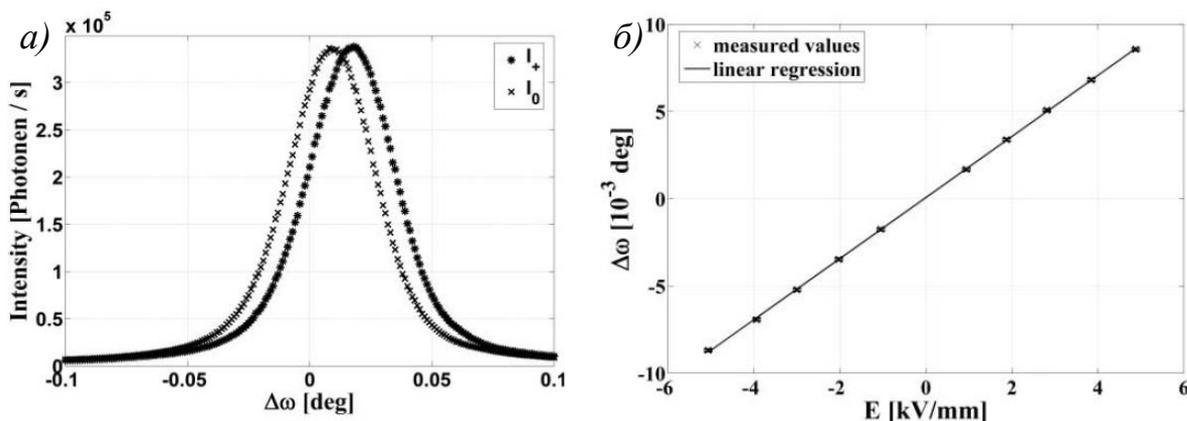


Рис. 1.20. Сдвиг максимума КДО рефлекса $(08\bar{7})$ кристалла BiV_3O_6 вследствие пьезоэлектрической деформации решетки при наложении электрического поля вдоль кристаллографического направления $[010]$ (а) и зависимость углового сдвига пика КДО рефлекса $(\bar{7}510)$ от напряженности приложенного электрического поля (б).

Стоит также отметить, что метод двухкристальной дифрактометрии применялся для исследования пьезоэлектрических свойств не только неорганических монокристаллов. Например, в [55] исследуемыми образцами были гетероструктуры, в состав которых входили тонкие пленки пьезокерамики. Также методом двухволновой дифрактометрии с использованием синхротронного излучения исследовался mNA (мета-нитроанилин) – органический нелинейный оптический материал [56]. Измеренные в работе угловые сдвиги КДО различных рефлексов позволили рассчитать все элементы тензора пьезомодулей для данного материала (рис. 1.21).

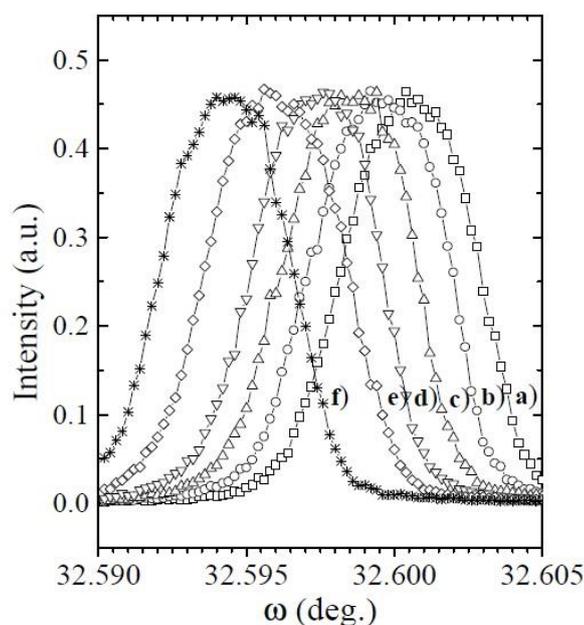


Рис. 1.21. Сдвиг максимума КДО рефлекса (0140) мета-нитроанилина электрического поля вдоль оси c кристалла при различной напряженности: а) 0 В/м ; б) $2 \cdot 10^5 \text{ В/м}$; в) $4 \cdot 10^5 \text{ В/м}$; д) $6 \cdot 10^5 \text{ В/м}$; е) $8 \cdot 10^5 \text{ В/м}$; ф) $10 \cdot 10^5 \text{ В/м}$;

Таким образом можно сделать вывод, что метод двухкристальной дифрактометрии широко распространен для исследования пьезоэлектрических свойств различных объектов. Измерение углового сдвига максимума кривой качания и расчет соответствующей деформации кристаллической решетки при наложении электрического поля позволяет определять величины пьезоэлектрических постоянных, согласующиеся в пределах определённой погрешности с данными, полученными традиционными, нерентгеновскими методами. В то же время стоит отметить, что более локальные и прецизионные, но, в то же время более сложные рентгенодифракционные методики, такие как метод многоволновой дифракции или метод трехкристальной дифрактометрии, практически не применялись для исследования кристаллов в условиях внешних электрических полей.

ГЛАВА II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЬЕЗОМОДУЛЕЙ КРИСТАЛЛОВ ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ДВУХ- И ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И КВАЗИМНОГОВОЛНОВОЙ ДИФРАКЦИИ

2.1. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Кристаллы семейства лантан-галлиевого силиката ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ – LGS и $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ – LGT) применяются для изготовления датчиков физических величин (давления, детонации), резонаторов, а также в качестве широкополосных монолитных фильтров в системах связи и для изготовления устройств на объемных и поверхностных акустических волнах. Эти кристаллы обладают весьма примечательными пьезоэлектрическими свойствами, что позволяет использовать их в последнее время при разработке высокотемпературных датчиков давления, работающих на прямом пьезоэффекте, и даже в двигателях внутреннего сгорания, благодаря высокой температуре плавления. Наиболее распространенные изделия в пьезотехнике – это элементы стабилизации и селекции радиочастот – резонаторы и фильтры. Основным материалом в пьезотехнике является кварц, имеющий стабильные температурно-частотные характеристики, но, в силу невысокого значения коэффициента электромеханической связи, область его применения ограничена. Кристаллы лантан-галлиевого танталата (лангатат) по сравнению с традиционными материалами (пьезокерамикой и кварцем), также применяемыми в датчиках, имеют ряд преимуществ:

- отсутствие фазовых переходов вплоть до температур плавления $1510\text{ }^\circ\text{C}$ [57];
- отсутствие пьезоэлектрического эффекта;
- отсутствие гистерезиса физических свойств;
- высокий $K_{ЭМС}$, более чем в два раза превышающий $K_{ЭМС}$ кварца;

- постоянный в диапазоне температур до 600 °С пьезомодуль d_{11} (изменение d_{11} до температуры 450 °С не более 5% [58]);
- высокое удельное сопротивление (не менее 108 Ом·м при температуре 540 °С).

Наличие пьезосвойств делает кристаллы лангатата перспективными в акустооптике [59], а также дает возможность совмещать рентгеновские методики анализа вещества с акустическими, что позволяет более быстро и точно получать полезную информацию о строении и качестве образца.

Особенностью строения LGS являются наличие трех позиций для атомов галлия: $Ga(1)$ – октаэдрическая ($1a$), $Ga(2)$ – тетраэдрическая ($3f$) (большой тетраэдр), $Ga(3)$ – тригонально-пирамидальная ($2d$) (малый тетраэдр), в которой атомы кремния частично замещают атомы галлия (рис. 2.1). Атомы La занимают додекаэдрическую ($3e$) позицию, Si – тригонально-пирамидальную ($2d$) (малый тетраэдр). Смешанный каркас структуры лангасита, состоящий из двух типов тетраэдров $2d$, $3f$, октаэдра $1a$, допускает широкие замещения во всех позициях, что позволило синтезировать более 40 соединений разнообразных составов [60].

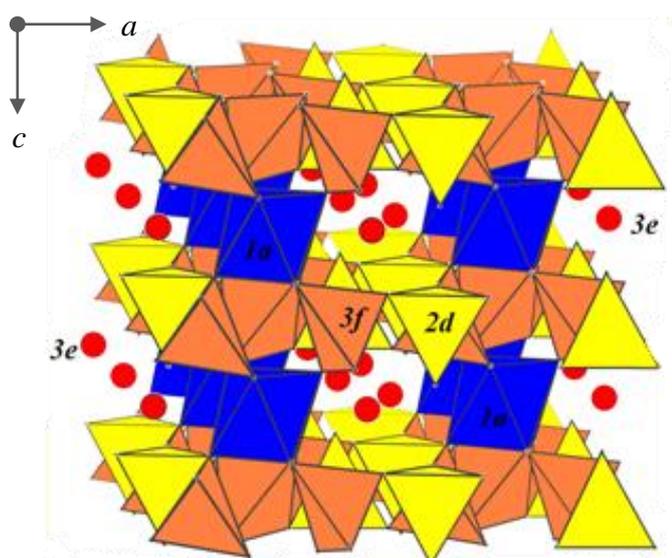


Рис. 2.1. Схема структуры кристаллов семейства лангасита.
 $3e$ – La , $1a$ – Ga , $3f$ – Ga , $2d$ – Ga , Si .

Исследуемые образцы были изготовлены в виде тонких пластин прямоугольной формы с размерами $16 \times 8 \times 0.3$ мм, вырезанные из кристаллической булы LGT. Нормаль к плоскости пластины была направлена вдоль оси $[11\bar{2}0]$ (оси X), а длинная сторона - вдоль оси $[10\bar{1}0]$ (оси Y).

Как и для всех кристаллических структур, для монокристаллов группы лангасита применение стандартных приёмов шлифовки-полировки, например, оксидом церия, приводит к появлению нарушенного приповерхностного слоя и царапин глубиной до 10 – 15 мкм, физические параметры которого существенно отличаются от свойств матрицы кристалла. В связи с этим для исследования микроструктуры кристаллов нарушенный слой удаляют с помощью химического травления. В качестве травителя были использованы кислоты HCl и HNO₃ различной концентрации. На изображениях, полученных с помощью оптического микроскопа (рис. 2.3) видно, что наиболее гладкой поверхностью после травления обладали кристаллы, для которых в качестве травителя использовалась кислота HCl с концентрацией 30%. В этом случае достигается высокое качество поверхности образцов кристаллов при средней скорости травления порядка 10-20 мкм/ч при комнатной температуре.

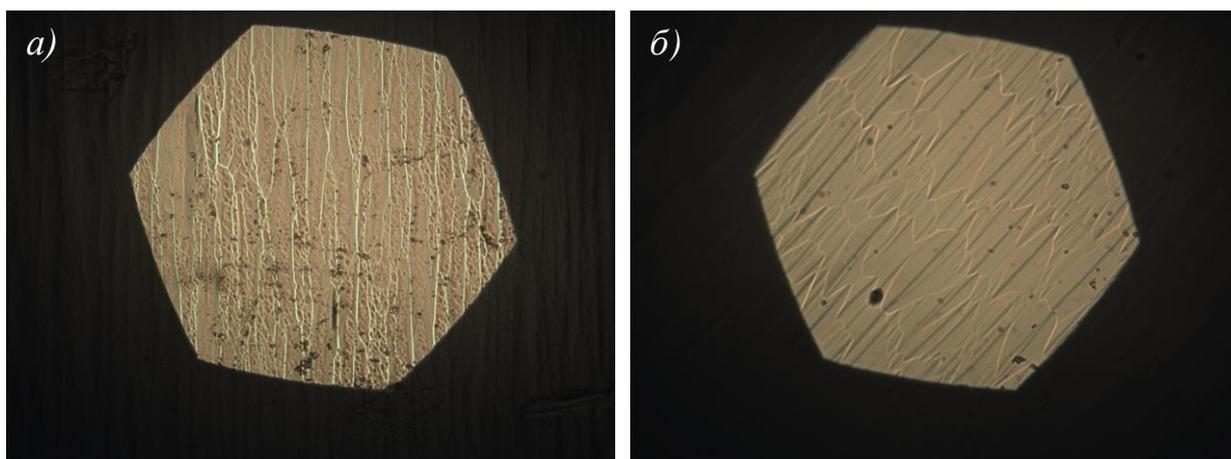


Рис. 2.3. Изображения поверхности кристалла лангасита после травления кислотами HNO₃(а) и HCl(б) (концентрация 30%), полученные на оптическом микроскопе с увеличением $\times 50$.

На грани $(11\bar{2}0)$ методом термического напыления были нанесены Au проводящие покрытия с подслоем Cr, необходимые для создания однородно-

го электрического поля во всем объеме образца, которое направлено вдоль оси X кристалла.

2.2. РАСЧЕТ ПАР КОМПЛАНАРНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ РЕФЛЕКСОВ, УДОВЛЕТВОРЯЮЩИХ УСЛОВИЯМ МНОГОВОЛНОВОЙ (КВАЗИМНОГОВОЛНОВОЙ) ДИФРАКЦИИ.

Использование рентгеновского метода квазимноговолновой дифракции позволяет прецизионно определять локальные изменения параметра кристаллической решетки в различных областях исследуемого образца, а также изучать влияние внешних воздействий, таких как электрическое поле или тепловая нагрузка, на деформацию кристаллической решетки. Подбор пары компланарных рефлексов, удовлетворяющих условиям квазимноговолновой дифракции, является времязатратной и сложной процедурой, которая может быть значительно упрощена за счет использования специально разработанного программного обеспечения. В основе него лежит математический аппарат, построенный на формулах современной кристаллографии. Ниже приведен алгоритм, в соответствии с которым производится подбор компланарных рефлексов, удовлетворяющих условиям многоволновой или квазимноговолновой дифракции.

Основной величиной, измеряемой в экспериментах по квазимноговолновой дифракции, является угловое расстояние ψ между брэгговскими пиками рефлексов, находящихся в компланарной геометрии. В случае если данная величина не превышает нескольких десятков угловых секунд, соответствующие ей рефлексы можно считать удовлетворяющими условиям многоволновой дифракции, так как они взаимодействуют, по крайней мере, на хвостах (т.е. существуют такие углы падения пучка на образец, при которых дифракция реализуется сразу на нескольких системах атомных плоскостей). Если же величина ψ находится в диапазоне нескольких сотен угловых секунд, пара компланарных рефлексов удовлетворяет условиям квазимного-

волновой дифракции. Следовательно, в зависимости от особенностей эксперимента возникает необходимость подбора пар рентгеновских рефлексов, величина углового расстояния между соответствующими пиками КДО которых удовлетворяет конкретному критерию.

Угловое расстояние ψ между пиками КДО используемых компланарных рефлексов в эксперименте представляет собой угол, на который надо повернуть исследуемый кристалл, чтобы перейти от отражения, создаваемого первой системой атомных плоскостей, к отражению, создаваемому второй системой атомных плоскостей. Из геометрических соображений следует, что данный угол поворота ψ зависит от значений углов Брэгга θ_1 и θ_2 используемых в эксперименте систем атомных плоскостей, а также угла φ между этими плоскостями:

$$\psi = \varphi - |\theta_1 - \theta_2|. \quad (18)$$

Значения брэгговских углов θ_1 и θ_2 вычисляются из закона Вульфа-Брэгга:

$$2d_{1,2} \sin \theta_{1,2} = m\lambda, \quad (19)$$

где $d_{1,2}$ – величина межплоскостного расстояния для первой или второй системы атомных плоскостей, λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, m – порядок отражения.

Выражение для межплоскостного расстояния $d_{1,2}$ приведено в кристаллографических справочниках [62] и в общем случае имеет вид:

$$d_{hkl} = |ha^* + kb^* + lc^*|^{-1} \quad (20)$$

$$|ha^* + kb^* + lc^*|^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos\alpha^* + 2lhc^*a^* \cos\beta^* + 2hka^*b^* \cos\gamma^*, \quad (21)$$

где a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* – параметры элементарной ячейки решетки обратного пространства, которые напрямую связаны с параметрами прямой ячейки кристалла [62].

Очевидно, межплоскостное расстояние зависит от индексов Миллера (hkl) данной системы атомных плоскостей и параметров элементарной ячейки кристалла $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.

Что касается величины угла между плоскостями φ , она также рассчитывается в соответствии с формулами, приведенными в кристаллографических справочниках [62]. В общем случае произвольной сингонии выражение для φ имеет вид:

$$\cos\varphi = d_1 \cdot d_2 \cdot \{h_1 h_2 a^{*2} + k_1 k_2 b^{*2} + l_1 l_2 c^{*2} + (k_2 l_1 + l_2 k_1) b^* c^* \cos\alpha^* + (h_2 l_1 + l_2 h_1) a^* c^* \cos\beta^* + (h_2 k_1 + k_2 h_1) a^* b^* \cos\gamma^*\}, \quad (22)$$

Как видно, угол между двумя системами атомных плоскостей также зависит от индексов Миллера $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$ этих плоскостей, а также параметров элементарной ячейки $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ исследуемого кристалла. Формула (22) существенно упрощается по мере повышения симметрии.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что при заданной длине волны используемого излучения и известных параметрах элементарной ячейки исследуемого кристалла можно рассчитать величину углового расстояния между пиками кривых дифракционного отражения конкретных рентгеновских рефлексов с заданными значениями индексов Миллера $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$.

На основании приведенной выше логики был реализован математический алгоритм отбора пар компланарных рефлексов, удовлетворяющих условиям многоволновой/квазимноговолновой дифракции.

Первым этапом отбора пар рефлексов является выбор из специализированной базы данных исследуемого кристалла и используемого излучения. При этом переменным $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ и λ в программе присваиваются соответствующие значения параметров элементарной ячейки и длины волны излучения, хранящиеся в той же самой базе данных. Затем задается диапазон индексов Миллера систем атомных плоскостей, среди которых будет проходить поиск и отбор тех, которые удовлетворяют необходимым значениям углового расстояния ψ между пиками соответствующих КДО. После этого в программе устанавливается сам критерий отбора пар компланарных рефлексов, который представляет собой интересующий экспериментатора диапазон значений ψ . На этом этап ввода входных данных заверен, данный набор параметров является необходимым и достаточным для отбора пар рефлексов.

Для перебора всевозможных пар рефлексов в алгоритме задано 6 вложенных друг в друга циклов по индексам Миллера $h_1, k_1, l_1, h_2, k_2, l_2$. Таким образом обеспечивается перебор абсолютно всех возможных пар рефлексов. Для каждой пары рефлексов, определяемой набором 6 чисел $h_1, k_1, l_1, h_2, k_2, l_2$ в соответствии с формулами (18-22) рассчитывается значение величины ψ углового расстояния между брэгговскими пиками КДО. В том случае, если полученное значение величины ψ удовлетворяет условиям многоволновой/квазимноговолновой дифракции, заданным пользователем в виде диапазона подходящих значений ψ , соответствующая ему пара компланарных рефлексов выводится на экран и циклический перебор индексов Миллера продолжается дальше. Таким образом, в результате подобного расчета на экране отображаются все пары компланарных рефлексов исследуемого кристалла, характеризующиеся их индексами Миллера, которые при использовании рентгеновского излучения заданной длины волны удовлетворяют условиям многоволновой или квазимноговолновой дифракции, задаваемым непосредственно пользователем в виде критерия отбора.

Помимо этого, существует возможность подбора пары для уже заданного рентгеновского рефлекса, что является существенно важным при исследовании кристалла с уже известной ориентацией. В этом случае задаются конкретные значения h_1, k_1, l_1 , совпадающие с ориентацией поверхности кристалла, или кратные им, а перебор осуществляется только по трем параметрам h_2, k_2, l_2 , что в значительной мере уменьшает затрачиваемое на расчет время. В **таблице 2** приведен пример расчета пар рентгеновских рефлексов X-среза кристалла LGT (симметричный рефлекс (110) и его порядки), удовлетворяющих условиям квазимноговолновой дифракции.

Таблица 2.

h_1	k_1	l_1	h_2	k_2	l_2	θ_{B1} , град.	θ_{B1} , град.	φ , град.	ψ , угл.с.
MoK_{α1} ($\lambda=0.709$ Å)									
1	1	0	2	6	0	4,9410	21,0135	16,1021	106,75
7	7	0	2	6	0	37,0785	21,0135	16,1021	133,35
MoK_{α2} ($\lambda=0.714$ Å)									
1	1	0	6	6	5	4,9708	38,7392	33,8198	185,13
3	3	0	4	6	1	15,0668	26,2091	11,1971	197,35
7	7	0	2	5	1	37,3396	18,6682	18,6555	57,55
7	7	0	4	6	1	37,3396	26,2091	11,1971	239,83

В дополнение стоит отметить, что использование синхротронного излучения существенно увеличивает количество пар компланарных рефлексов, удовлетворяющих условиям многоволновой дифракции, так как кроме перебора значений индексов Миллера также появляется возможность дополнительного перебора длин волн используемого излучения, что значительно упрощает реализацию экспериментальной схемы данного метода за счет использования излучения с перестраиваемой длиной волны. Кроме того, зачастую рефлексy, удовлетворяющие условиям многоволновой дифракции, имеют высокие значения индексов Миллера, и, как следствие, низкую отражающую способность, что приводит к трудностям при их детектировании. Данная проблема также отчасти решается с помощью использования синхротронного излучения, интенсивность пучка которого на несколько порядков выше, чем у лабораторного источника.

2.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЬЕЗОМОДУЛЕЙ КРИСТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ, ПОЛУЧЕННЫМ С ПОМОЩЬЮ РАЗЛИЧНЫХ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ

2.3.1. Двухкристальная дифрактометрия

Метод двухкристальной дифрактометрии заключается в измерении и последующей обработке КДО исследуемого кристалла. Параметры этих кривых содержат в себе богатую информацию о реальной структуре исследуемых объектов. Прецизионное измерение углового положения пика КДО позволяет рассчитать значение постоянных решетки, сравнение полуширины экспериментальной КДО с теоретической дает возможность сделать выводы о степени совершенства структуры, а профиль КДО – о наличии локализованных дефектов (двойников, доменов). Высокий уровень развития рентгеновской техники позволяет измерять кривые качания в двухкристальной геометрии с угловым разрешением вплоть до долей угловых секунд, а время записи одной КДО может составлять мили- и даже микросекунды [63].

Одним из самых распространенных применений метода двухкристальной дифрактометрии является определение параметра решетки кристаллических материалов. В том случае, если двухкристальный дифрактометр оснащен абсолютной шкалой углов, существует возможность прецизионного определения абсолютного значения угла Брэгга исследуемого кристалла, соответствующего положению максимума КДО. При этом параметр кристаллической решетки (межплоскостное расстояние) рассчитывается напрямую из закона Вульфа-Брэгга. Если же абсолютная шкала углов на дифрактометре не предусмотрена, возможно измерение вариации параметра решетки в различных точках исследуемого кристалла или его изменение при наличии внешних воздействий. Для этого угловому положению первой измеренной КДО присваивается справочное значение угла Брэгга для исследуемого кристалла $\theta_{В\text{ идеал}}$, а для всех остальных КДО измеряется лишь угловое смещение максимума кривой $\Delta\theta_{\text{реал}}$, вызванное либо смещением области засветки рентге-

новским пучком по поверхности образца, либо наложением на кристалл внешних воздействий. После этого в соответствии с формулами (4), (5), (6) рассчитывается вариация межплоскостного расстояния. Стоит отметить, что для измерения пьезомодулей кристалла нет необходимости в измерении абсолютного значения угла Брэгга и определении величины параметра решетки – нужно знать лишь амплитуду их относительной вариации при воздействии электрического поля различной напряженности и полярности.

Настройки образца в методе двухкристальной дифрактометрии начинаются с процедуры располовинивания пучка, необходимой для того, чтобы при повороте кристалла область засветки рентгеновским пучком не смещалась по поверхности образца. Для этого необходимо, чтобы центр засвечиваемой рентгеновским излучением области лежал на оси вращения кристалла. Это условие достигается в случае, когда образец расположен таким образом, что перекрывает ровно половину излучения, распространяющегося напрямую от рентгеновской трубки в детектор, при том, что поверхность образца строго параллельна падающему пучку (рис. 2.4).

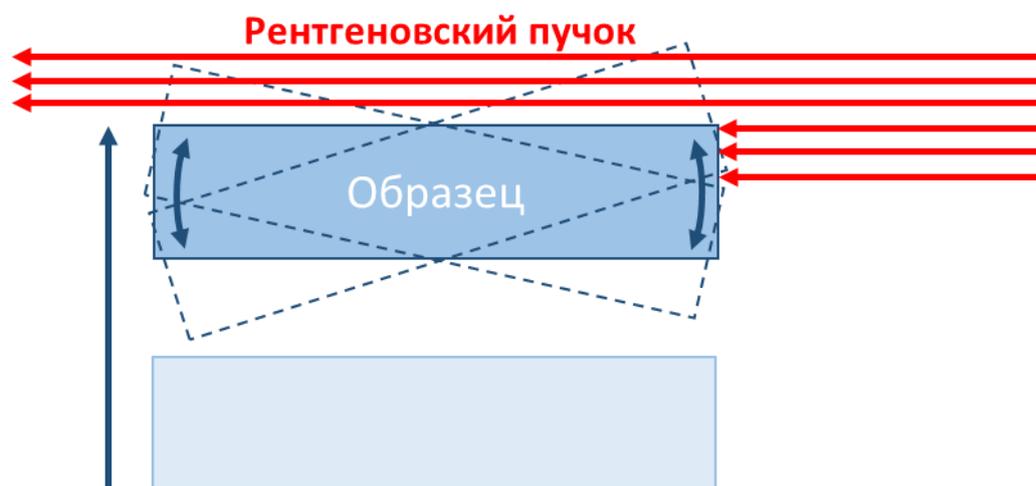


Рис. 2.4. Схема располовинивания пучка.

После процедуры располовинивания пучка рентгеновская схема настраивается таким образом, чтобы угол падения рентгеновского излучения на выбранную систему атомных плоскостей равнялся брэгговскому углу, а угол между направлением падения рентгеновского пучка и направлением, на ко-

торое установлен по отношению к образцу детектор – двойному брэгговскому углу. Также необходимо произвести юстировку образца по наклону, для того, чтобы вывести вектор обратной решетки точно в плоскость дифракции. Измерение двухкристальной КДО заключается в пошаговом повороте кристалла относительно падающего пучка в заданном угловом диапазоне и измерении интенсивности дифрагированного образцом излучения в каждом угловом положении исследуемого кристалла. Полученная кривая аппроксимируется функцией Лоренца, Гаусса или их суперпозицией, после чего определяется угловое положение ее максимума.

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решетке чувствительна к ее деформациям лишь в направлении вектора обратной решетки, перпендикулярного соответствующим ему атомным плоскостям. Таким образом, задача определения пьезомодулей растяжения/сжатия сводится к поиску рефлексов, межплоскостное расстояние которых чувствительно лишь к этим деформациям. В общем случае, для определения всех N элементов тензора пьезомодулей, число которых зависит от сингонии и в случае триклинной сингонии достигает 18, необходимо измерить N независимых рефлексов.

Тензор пьезомодулей кристалла лангата имеет всего два независимых элемента: модуль растяжения/сжатия d_{11} и сдвиговой модуль d_{14} . Электрическое поле, приложенное к кристаллу LGT вдоль оси X, будет вызывать деформацию растяжения вдоль оси X и деформацию сжатия вдоль оси Y, а также сдвиг атомных плоскостей в плоскости YZ, при этом коэффициент пропорциональности между деформацией растяжения или сжатия и величиной напряженности электрического поля, вызывающего эту деформацию, равен пьезомодулю d_{11} (рис. 2.5):

$$d_{11} = \frac{\Delta l / l}{E}, \quad (23)$$

где $\Delta l / l$ - относительная деформация образца LGT в направлении осей X или Y, E – напряженность внешнего электрического поля, равная отношению подаваемой на кристалл разности потенциалов к толщине этого кристалла.

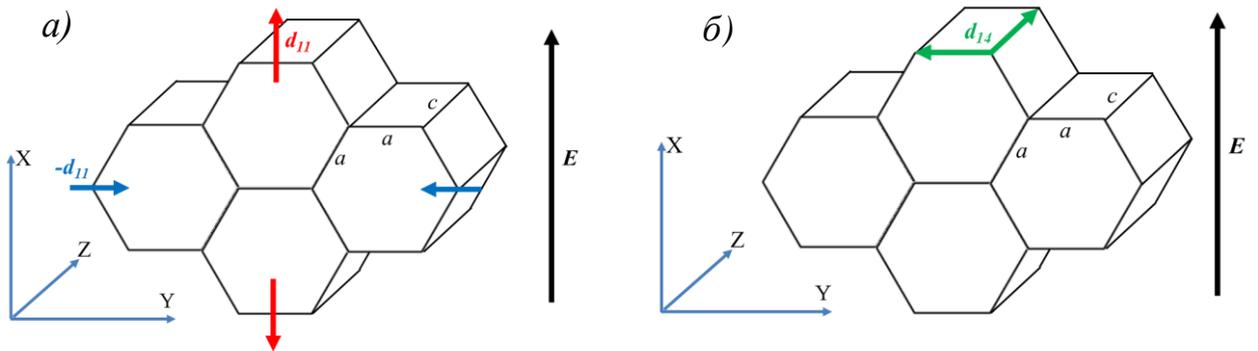


Рис. 2.5. Схематическое изображение пьезоэффекта в кристалле лангата на примере нескольких элементарных ячеек при наложении поля направленного вдоль оси X (а - деформация растяжения/сжатия, б - деформация сдвига)

Таким образом, измеряя в эксперименте КДО рентгеновских рефлексов, вектор обратной решетки которых параллелен оси X кристалла (и направлению приложения поля), и рассчитывая по угловому сдвигу КДО относительное изменение межплоскостного расстояния, можно по формуле (18) рассчитать величину пьезомодуля d_{11} . Изменяя затем КДО любой наклоненной по отношению к оси X системы атомных плоскостей, можно с учетом известной величины d_{11} рассчитать значение d_{14} .

2.3.2. Трехкристальная дифрактометрия

Измерение кривых дифракционного отражения в трехкристальной схеме выполняется практически аналогично двухкристальной геометрии. Первым этапом подготовки к измерениям является операция располвинивания пучка образцом, описанная выше. Затем производится юстировка исследуемого образца в двухкристальной схеме, в отсутствие анализатора.

После достижения максимальной интенсивности настройкой по наклону кристалла в брэгговском отражении переходят к установке кристалла-анализатора. Процесс располвинивания пучка анализатором повторяет уже известную процедуру для образца. После всех последовательных действий требуется расположить анализатор и детектор таким образом, чтобы дифрагированный образцом пучок отражался от анализатора и попадал в детектор. Для этого производится поворот кристалла-анализатора на угол Брэгга, а де-

тктора – на двойной угол. На данном этапе поворот детектора осуществляется при помощи кольца гониометрической системы анализатора, ось вращения детектора совпадает с осью вращения анализатора, а положения соответствующего кольца, расположенного на основном гониометре, остается неизменным. Фиксируемый детектором после трехкратного отражения пик является очень узким с низкой интенсивностью и требует тщательной юстировки каждого элемента схемы и высокой мощности пучка. После настройки третьего кристалла система анализатор-детектор остается жестко связанной до конца эксперимента.

Измерение непосредственно КДО в трехкристальной геометрии проводится в режиме θ - 2θ -сканирования посредством пошагового поворота образца на угол θ и системы анализатор-детектор на угол 2θ в малом угловом диапазоне (рис. 2.6). Такая геометрия сканирования необходима для того, чтобы в детектор попадала лишь зеркальная компонента отраженного образцом излучения. Выбор рефлексов, КДО которых необходимо измерять для определения различных элементов тензора пьезомодулей, и сама процедура расчета пьезокоэффициентов аналогичны описанным для метода двухкристальной дифрактометрии. Различие методов заключается в более высокой точности определения угла Брэгга методом трехкристальной дифрактометрии.

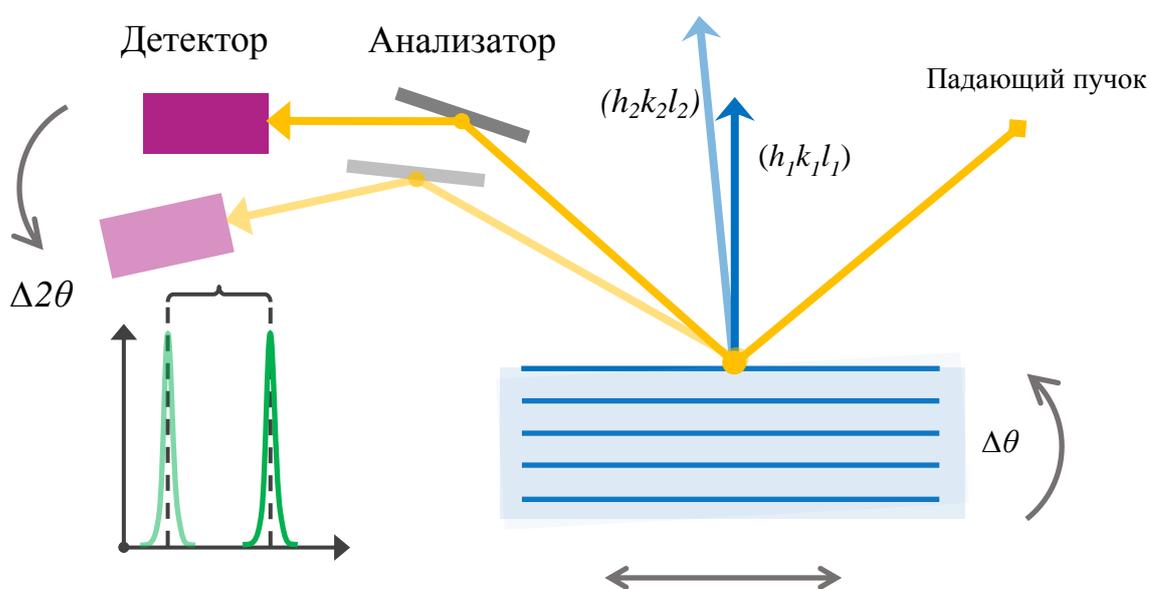


Рис. 2.6. Схема измерения вариации параметра решетки с использованием кристалла-анализатора.

Погрешность определения пьезомодуля складывается из статистических ошибок определения значения брэгговского угла и, как следствие, параметра решетки и ее вариации при воздействии электрического поля, погрешности установки напряжения внешнего электрического поля, а также ошибок, возникающих из-за колебаний параметра решетки вследствие изменения температуры окружающей среды. Соответствующие расчеты, в процессе которых был учтен коэффициент теплового расширения исследуемого кристалла LGT и относительная точность установки напряжения на высоковольтном источнике, показали, что наибольший вклад в определение пьезокоэффициентов вносит статистическая ошибка измерения угла Брэгга. Для расчёта данной погрешности необходимо провести серию экспериментов по определению положения пика КДО в одной точке кристалла при постоянных условиях эксперимента. Впоследствии данная статистическая погрешность пересчитывается по формуле погрешности косвенных измерений в относительную ошибку определения вариации параметра решетки:

$$S\left(\frac{\Delta a}{a}\right) = \sqrt{\left(-\frac{\cos(\theta_B)}{\sin(\theta_B)}\right)^2 S^2(\Delta\theta_B)} \quad (24)$$

где θ_B – теоретически известное значение угла Брэгга, а $S(\Delta\theta_B)$ - средний статистический разброс величины брэгговского угла, измеренной в эксперименте. По этой же формуле учитывается погрешность определения углового положения, которая связана с шагом углового сканирования и точностью аппроксимации.

2.3.3. Квазимноговолновая дифракция

При использовании метода квазимноговолновой дифракции после операции располвинивания пучка образцом, необходимо вывести используемые системы атомных плоскостей в отражающее положение, т.е. в такое, при котором для обоих рефлексов будет выполняться условие Вульфа-Брэгга.

Для этого кристалл выставляется на угол Брэгга, соответствующий симметричному рефлексу (отражающие атомные плоскости параллельны поверхно-

сти кристалла), детектор – на двойной угол этого же отражения. После появления сигнала на детекторе настраивается угол наклона образца для выведения вектора обратной решетки данного рефлекса в плоскость дифракции, что соответствует максимальной интенсивности на детекторе. Второй детектор выставляется на двойной брэгговский угол асимметричного рефлекса (отражающие плоскости не параллельны поверхности кристалла).

Далее необходимо настроить компланарную схему дифракции, т.е. в положение, при котором вектор обратной решетки для асимметричного рефлекса лежит в одной плоскости с вектором обратной решетки симметричного рефлекса и падающим пучком (плоскости дифракции). Для выведения пары рефлексов в компланарную геометрию производится сканирование по азимутальному углу φ . Вектор обратной решетки \mathbf{h} для симметричного рефлекса перпендикулярен поверхности кристалла. С помощью азимутального поворота по φ необходимо настроить положение атомных плоскостей асимметричного рефлекса. Их вектор обратной решетки \mathbf{h}_1 находится под углом к поверхности образца, и при азимутальном вращении образца будет оборачиваться по конусу вокруг неподвижного вектора \mathbf{h} (рис. 2.7).

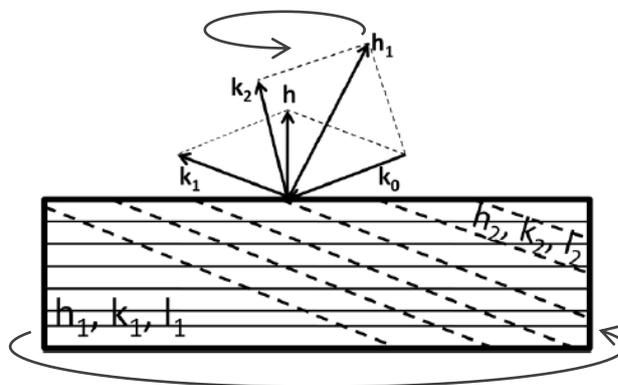


Рис. 2.7. Отражение рентгеновского излучения от двух систем атомных плоскостей $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$. k_0, k_1, k_2 – волновые вектора падающего и отраженных излучений соответственно, h и h_1 – вектора обратной решетки этих плоскостей. Вращение вектора h_1 вокруг h при азимутальном повороте образца.

по конусу вокруг неподвижного вектора \mathbf{h} (рис. 2.7).

Требуемый азимутальный угол, соответствующий компланарной конфигурации, находится экспериментально при исследовании зависимости углового расстояния ψ между пиками КДО используемых рефлексов от азимутального угла кристалла φ . Для точного определения величины ψ в каждом отдельном эксперименте полученные кривые аппроксимируются функциями Лоренца или Гаусса, после чего определяется угловое расстояние между положениями максимумов соответствующих КДО обоих рефлексов. Далее

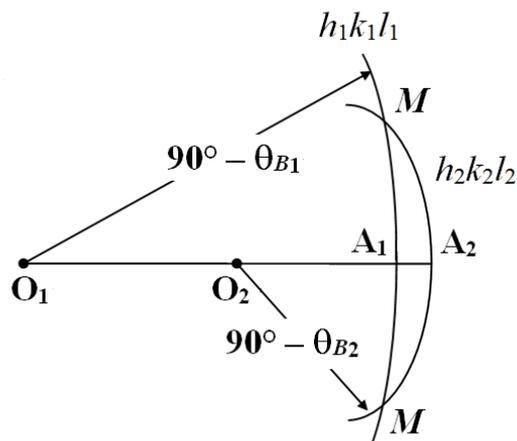


Рисунок 2.8. Стереографические проекции для двух компланарных рефлексов в брэгговской дифракции; θ_{B1} , θ_{B2} – углы Брэгга, соответствующие рефлексам $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$; $A_1A_2 = \psi_0$; M – многоволновая область дифракции.

необходимо построить график зависимости ψ от φ . При азимутальном положении кристалла, соответствующем компланарной геометрии дифракции, угловое расстояние между пиками КДО используемых рефлексов принимает максимальное значение и соответствует отрезку A_1A_2 на **рис. 2.8**. На **рис. 2.9** представлен пример экспериментальной зависимости расстояния ψ между пиками и полуширины КДО асимметричного рефлекса от азимутального угла φ .

В случае идеальной юстировки азимутальное положение максимума угла ψ между пиками КДО совпадает с положением минимума полуширины КДО асимметричного рефлекса, но из-за погрешности в юстировке достичь этого не всегда удастся, что не влияет на измерение относительного изменения параметра решетки. На этом этап подготовки к проведению эксперимента считается окончанным.

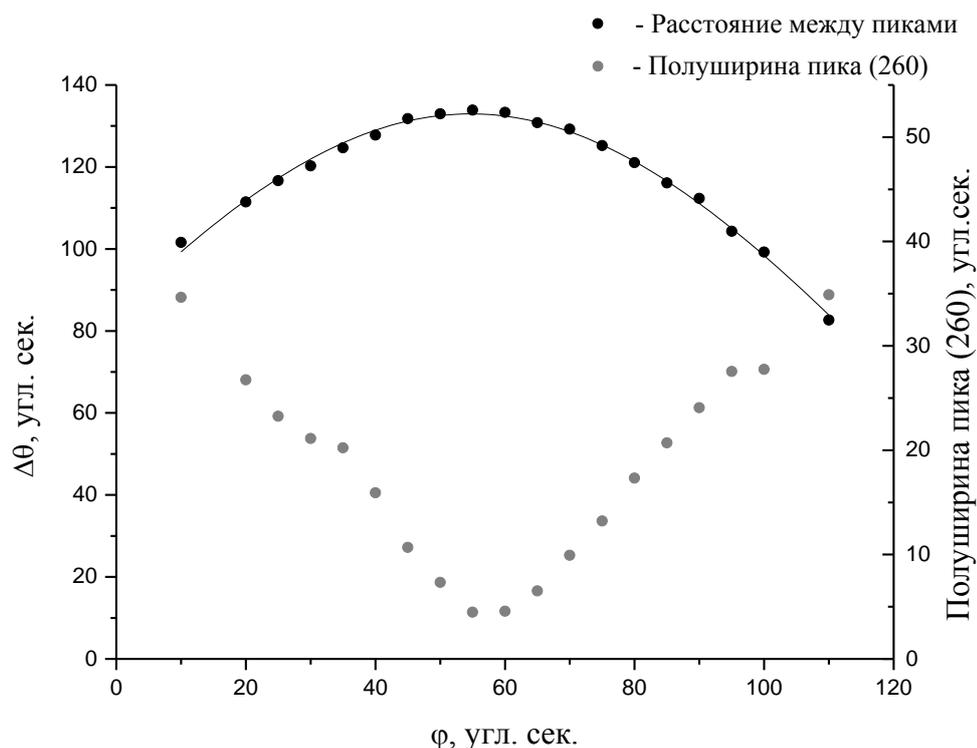


Рисунок 2.9. График зависимости углового расстояния между пиками КДО рефлексов (260) и (770) LGT (1) и полуширины асимметричного рефлекса (2) от азимутального угла.

Для определения пьезомодуля d_{11} проводится запись кривых дифракционного отражения от пары используемых рефлексов посредством ω -сканирования (рис. 2.10). Измеряемой величиной является угловое расстояние между пиками КДО используемых рефлексов. Расчет величины пьезомодуля по измеренному в эксперименте углу ψ производится следующим образом: происходит перебор с заданным шагом, величины пьезомодуля из определенного пользователем диапазона значений, с учетом влияния данного элемента тензора пьезомодулей исследуемого кристалла вычисляется изменение межплоскостных расстояний используемых рефлексов и угла между ними под воздействием электрического поля, а затем рассчитывается величина угла ψ для такого рода деформированного кристалла. Расчет происходит до тех пор, пока рассчитанная для какого-то значения пьезомодуля величина ψ с определённой точностью не совпадет с измеренной экспериментально. Точность и время подобных вычислений зависит от шага, с которым будет варьироваться величина пьезомодуля.

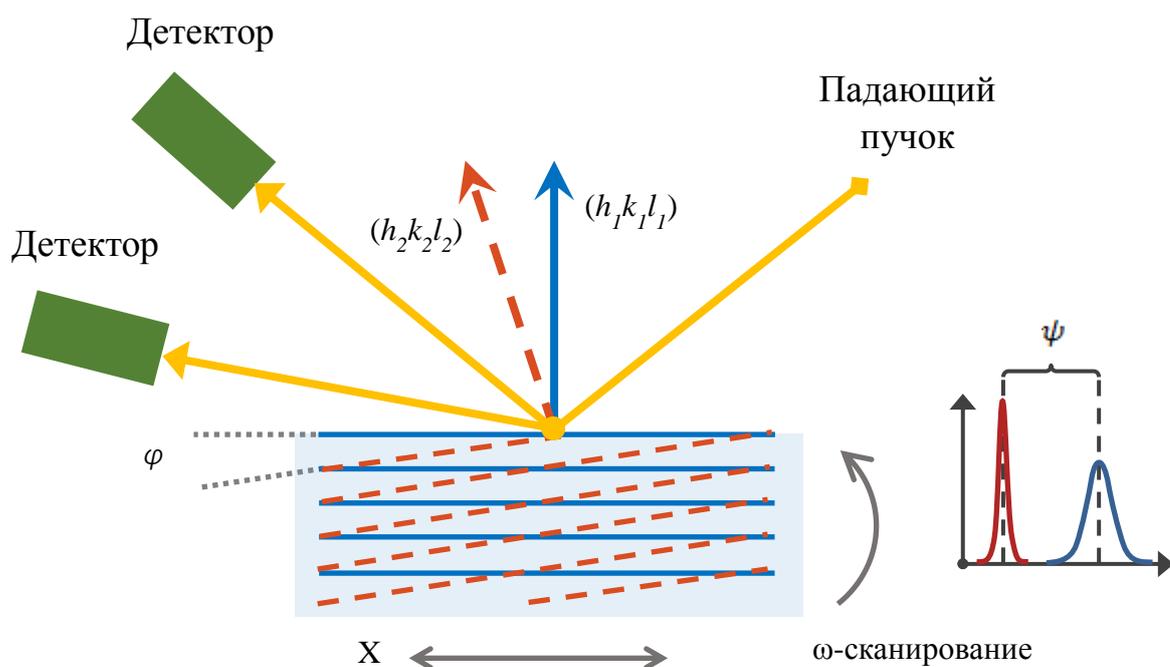


Рис. 2.10. Схема измерения вариации параметра решетки с использованием пары компланарных рефлексов

Для учета экспериментальной ошибки измерения ψ , которая может возникнуть в процессе эксперимента из-за наличия люфтов гониометра, проводится серия экспериментов, в которых измеряется угловое расстояние между пиками кривых дифракционного отражения рефлексов при неизменном положении кристалла и постоянной комнатной температуре (рис. 2.11). Аппроксимация пиков и определение положений максимумов производится при помощи программного пакета OriginLab. В дальнейшем эта статистическая ошибка учитывается наряду с погрешностью определения положения брэгговских максимумов, определяемой точностью аппроксимации и зависящей от углового шага гониометра. Суммарная ошибка рассчитывается исходя из этих двух погрешностей, каждая из которых связана с погрешностью для параметра решетки соотношением:

$$S\left(\frac{\Delta a}{a}\right) = \frac{\delta\psi}{|\operatorname{tg} \theta_{B1} - \operatorname{tg} \theta_{B2}|} \quad (25)$$

где $\delta\psi$ – ошибка определения величины ψ .

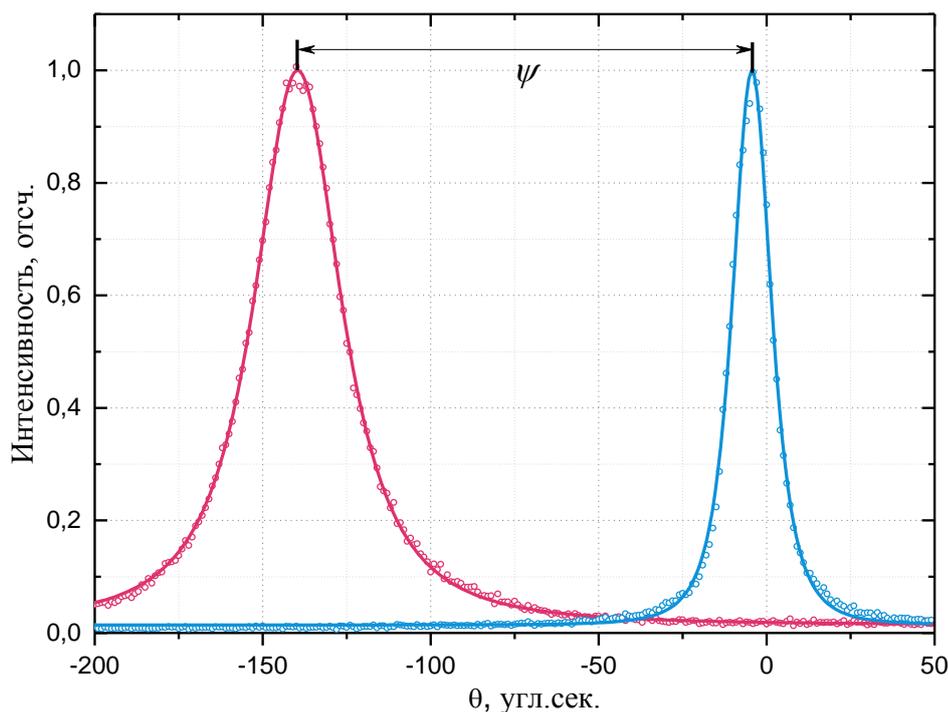


Рис. 2.11. Кривые дифракционного отражения от атомных плоскостей (770) (красный пик) и (260) (синий пик) LGT в условиях квазимоноволновой дифракции.

2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЬЕЗОМОДУЛЯ d_{11} КРИСТАЛЛА ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА МЕТОДАМИ ДВУХ- И ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И КВАЗИМОНОВОЛНОВОЙ ДИФРАКЦИИ

Все эксперименты по определению пьезомодулей кристаллов LGT методами трехкристальной дифрактометрии и квазимоноволновой дифракции проводились на установке трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС-К) [64]. Данный прибор оснащен трубкой с молибденовым анодом, монокристалльным монохроматором (Si или Ge), многокружным гониометром, позволяющим осуществлять позиционирование образца и детекторов с точностью вплоть до долей угловых секунд, блоком анализатора для реализации трехкристальной схемы и двумя сцинтилляционными детекторами для проведения экспериментов методами многоволновой и квазимоноволновой дифракции (рис. 2.12).

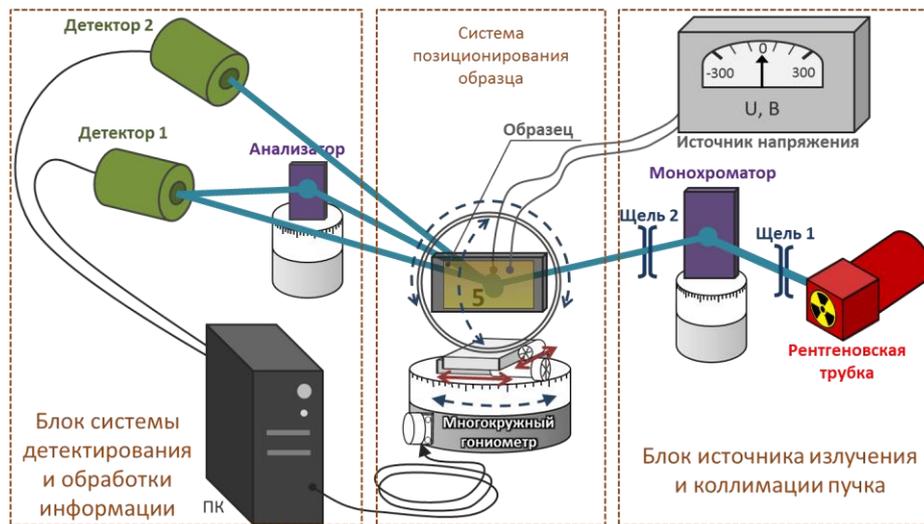


Рис. 2.12. Схематическое изображение установки ТРС-К, предназначенной для измерения пьезомодулей кристаллов рентгеновскими методами квазимоноволновой дифракции и трехкристальной дифрактометрии.

При измерении пьезомодуля методом прецизионной двухкристальной дифрактометрии эксперименты проводились на полуавтоматическом дифрактометре Smartlab. Дифрактометр был оснащен источником излучения с вращающимся медным анодом мощностью 9 kW. Пучок формировался с использованием симметричного двукратного монохроматора Ge(220), после чего ограничивался в вертикальном (рабочем) направлении щелью 0.05 mm перед исследуемым образцом (рис. 2.13). Это позволяло использовать спектральную линию $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), а также задавать пространственное разрешение (локальность) измерений при проведении экспериментов.

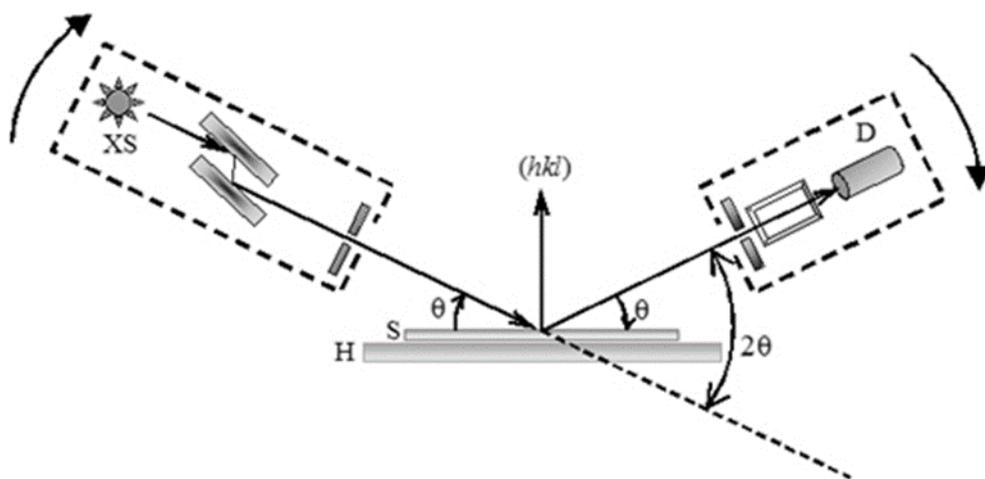


Рис. 2.13. Схема эксперимента по определению пьезомодуля кристалла методом высокоразрешающей дифрактометрии на дифрактометре SmartLab.

Электрическое поле подавалось на электроды кристалла с помощью высоковольтного источника напряжения, позволяющего прикладывать разность потенциалов до 3 кВ с точностью 1 В.

В эксперименте по определению пьезоэлектрического коэффициента LGT важной частью работы оказалось закрепление образца. Были опробованы различные методы закрепления: при помощи торцевых зажимов, магнитных зажимов на поверхности образца, крепление при помощи смолы и другие способы. Из-за малой толщины образец очень легко поддается деформации при наличии внешних сил, действующих на образец. Такие силы обеспечивают как сами зажимы, так и контакты, припаянные к торцам кристалла. С другой стороны, образец должен быть закреплен достаточно плотно, чтобы избежать разъюстировки рентгенооптической схемы в процессе проведения эксперимента. Наиболее подходящим оказалось крепление кристалла при помощи зажимов к стеклянной подложке. Выбиралось такое положение зажимов, которое оказывало бы минимальное воздействие на образец, при этом плотно удерживало его, предотвращая движение кристалла и его разъюстировку. Предварительно перед закреплением к электродам на поверхность кристалла были припаяны медные контакты с использованием сплава Вуда с низкой температурой плавления 68.5 °С. Во время всех экспериментов с помощью термопары осуществлялся контроль температуры кристалла, которая за время проведения одного эксперимента не должна была изменяться более чем на 0.5°С.

Двухкристальная дифрактометрия.

В эксперименте по определению пьезоэлектрического модуля кристалла LGT методом двухкристальной дифрактометрии проводились измерения двойного угла Брэгга рефлекса (770) без поля и при приложении напряжения +300 В и -300 В (что с учетом толщины исследуемых кристаллов, эквивалентно напряженности электрического поля $2.5 \cdot 10^6$ В/м). Атомные плоскости, соответствующие данному рефлексу, расположены перпендикулярно направлению линий напряженности прикладываемого электрического поля,

что в результате наложения электрического поля приводит к возникновению деформаций кристаллической решетки (изменениям 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} .

$$d_{11} = \frac{\Delta d_{(770)}/d_{(770)}}{E}, \quad (26)$$

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

Результаты измерения КДО рефлекса (770) кристалла LGT при наличии внешнего электрического поля различной полярности представлены на **рис. 2.14**. Значение пьезомодуля d_{11} , определённое на основании экспериментально измеренного углового сдвига КДО под воздействием электрического поля, равняется $(6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$ м/В.

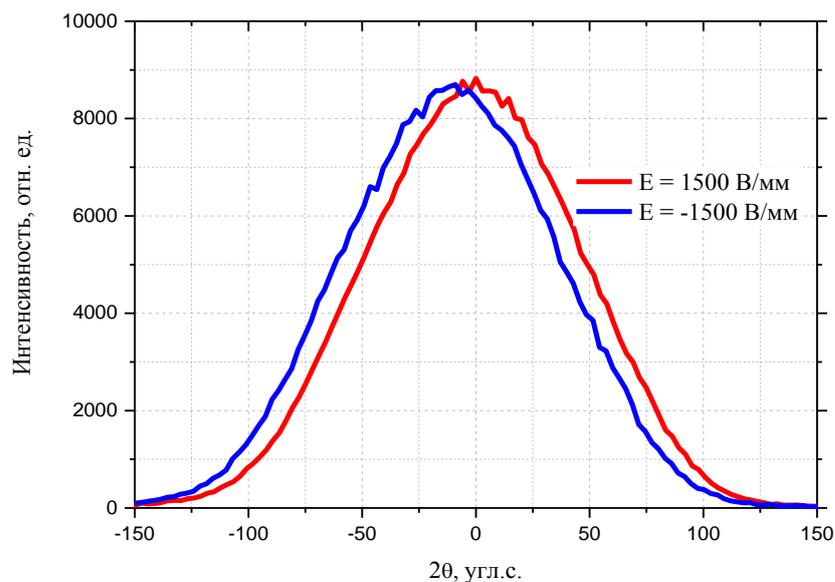


Рис. 2.14. КДО рефлекса (770) кристалла LGT, измеренная методом двухкристалльной дифрактометрии при различных значениях напряженности электрического поля, приложенного к образцу.

Квазимноговолновая дифракция.

При определении пьезоэлектрического коэффициента d_{11} кристалла LGT квазимноговолновым методом производилось измерение кривых качания рефлексов (770) ($\theta_B = 37.1^\circ$) и (260) ($\theta_B = 21.0^\circ$). Данная пара рефлексов, во-первых, удовлетворяет условиям квазимноговолновой дифракции, что показывает соответствующий расчет (см. табл. 2), во-вторых, включает в себя симметричный рефлекс, что значительно упрощает процедуру настройки компланарной схемы, а в-третьих, состоит из рефлексов с нулевыми l -тыми индексами Миллера, что делает ее нечувствительной к параметру решетки c , а связь величины ψ с параметром решетки a - однозначной.

В эксперименте использовался монохроматор Si (440). Его угол Брэгга ($\theta_B = 21.6^\circ$) близок к углу Брэгга одного из рефлексов образца (260), что позволяет минимизировать явление дисперсии для этого рефлекса. Смещение пиков КДО при различных значениях электрического поля в одной из точек поверхности образца изображено на рис. 2.15.

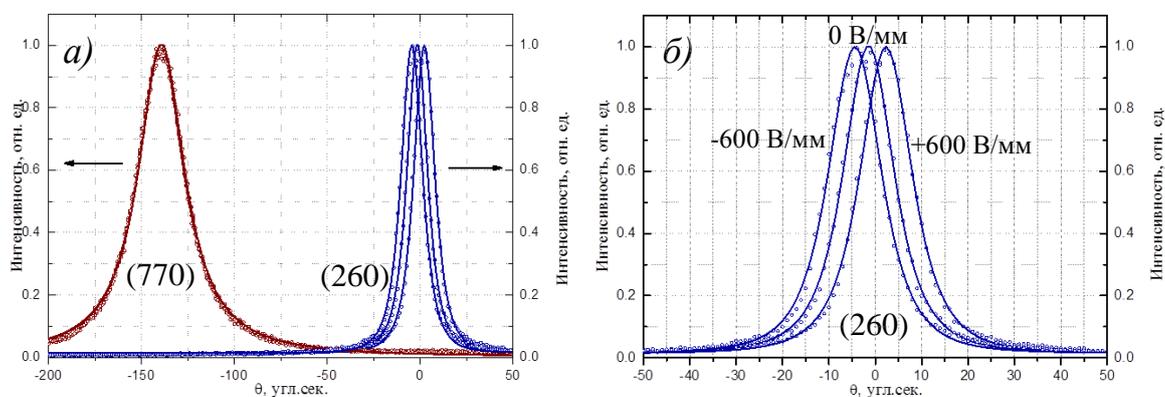


Рис. 2.15. КДО рефлексов (260) и (770) кристалла LGT, находящиеся в условиях квазимноговолновой дифракции и измеренные при различных значениях напряженности электрического поля, приложенного к образцу (а) и увеличенное изображение КДО рефлекса (260) при различных значениях напряженности электрического поля (б).

Расстояние между пиками с полем и без поля в каждой точке поверхности кристалла численным расчетом переводилось в значение параметра решетки и по его изменению рассчитывалась величина растяжения/сжатия образца (продольный пьезоэффект), по которому затем определялся соответ-

ствующий пьезомодуль. Формула для расчета пьезомодуля d_{11} выглядит следующим образом:

$$d_{11} = \frac{\Delta a/a}{U/l} \quad (27)$$

где U – величина приложенного напряжения к обкладкам кристалла, а l – толщина образца. $\Delta a/a$ – относительное изменение параметра решетки и связанного с ним межплоскостного расстояния в направлении приложенного поля. Определенное методом квазимноговолновой дифракции значение пьезомодуля d_{11} кристалла LGT равняется $(7,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$ м/В.

В качестве погрешности вычисления пьезомодуля учитывалась ошибка определения толщины образца, приложенного к нему электрического поля, статистическая погрешность, рассчитанная как стандартное отклонение от среднего и включающая в себя приборную ошибку гониометрической системы, ошибка определения углового положения, связанная с аппроксимацией пиков. Температура также влияет на конечный результат эксперимента, поскольку ее изменение приводит к растяжению или сжатию кристаллической решетки. Коэффициент относительного температурного расширения LGT $\alpha_{11} = 6,02 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Во время эксперимента поддерживалось постоянное значение температуры, а ее флуктуации были учтены в статистической погрешности. Значение суммарной погрешности в эксперименте по определению пьезомодуля в кристалле LGT составило $S(d_{11}) = 0,32 \cdot 10^{-12}$ м/В.

Трехкристальная дифрактометрия.

Определение пьезокоэффициента лангатата в трехкристальной схеме производилось с использованием дифракционного пика (440) ($\theta_B = 20,2^\circ$) методом θ - 2θ -сканирования (в режиме поворота кристалл-детектор) с шагом 0,2" по углу 2θ . В качестве монохроматора использовался высокосвершенный монокристалл Si (440). В условиях отсутствия электрического поля, а также при воздействии на образец электрическим полем различной напряженности экспериментальным образом определялось угловое положение пика КДО. Изменение положения пика КДО при воздействии на кристалл элек-

трическим полем (**рис. 2.15**) по формуле (6) переводилось в относительное изменение параметра решетки, исходя из которого по формуле (23) вычислялось значения пьезомодуля d_{11} , равное $(6,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$ м/В.

Погрешность для трехкристального метода, как и для квазимноговолнового, определялась исходя из погрешности аппроксимации пика, погрешности определения толщины образца и приложенного к нему поля и статистической приборной ошибки. Рассчитанное значение погрешности пьезоэлектрического модуля оказалось равным $S(d_{11}) = 0.34 \cdot 10^{-12}$ м/В.

Следует отметить впервые экспериментально установленную в работе интересную особенность: при измерении КДО в трехкристальной схеме, было обнаружено уменьшение полуширины и увеличение пиковой интенсивности КДО (интегральная интенсивность сохраняется) при включении внешнего электрического поля (см. **рис.2.16**), что свидетельствует о более высокой чувствительности метода трехкристальной дифрактометрии к изменению структурного фактора кристалла по сравнению с двухкристальной.

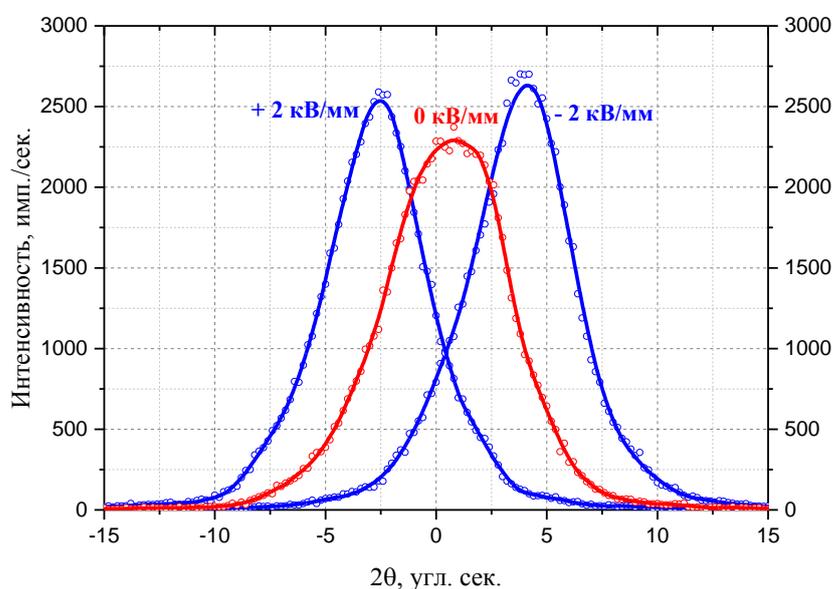


Рис. 2.16. КДО рефлекса (440) кристалла LGT, измеренная методом трехкристальной дифрактометрии (б) при различных значениях напряженности электрического поля, приложенного к образцу. Полуширина КДО, измеренной в трехкристальной схеме, в отсутствие электрического поля 7 угл. с.. при наличии внешнего поля – 5 угл. с.

Все величины пьезомодуля d_{11} , полученные в рамках данной диссертации с помощью различных рентгенодифракционных методик, приведены в **таблице 3**. Также в ней для сравнения указаны значения того же самого пьезомодуля кристалла лангатата, встречающиеся в литературе. На основании данных, представленных в **таблице 3** можно сделать вывод, что результаты, полученные с помощью рентгенодифракционных методов, хорошо согласуются с данными, полученными традиционными, нерентгеновскими методами.

Таблица 3

Метод исследования	Значение пьезомодуля d_{11} , 10^{-12} м/В
Двухкристальная дифрактометрия	6.5 ± 0.5
Метод квазимоноволновой дифракции	7.1 ± 0.3
Метод трехкристальной дифрактометрии	$6,9 \pm 0.3$
Электромеханические методы	6.5 [65]
Метод резонанса-антирезонанса	7.02 [58]

2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ВАРИАЦИИ ПЬЕЗМОДУЛЯ d_{11} КРИСТАЛЛА ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА МЕТОДАМИ ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И КВАЗИМОНОВОЛНОВОЙ ДИФРАКЦИИ

Все многокомпонентные кристаллы имеют некоторое варьирование структуры и свойств по объему, а в кристалле LGT, за счет того, что атомы Ta статистически замещают атомы Ga в одной из его позиций, это варьирование усугубляется. Вследствие этого локальное исследование пьезоэлектрических свойств в кристалле LGT является особо актуальной задачей.

При исследовании локальной вариации величины пьезомодуля d_{11} проводились измерения вариации параметра решетки в отсутствие и при наличии внешнего электрического поля методом квазимоноволновой дифракции и трехкристальной дифрактометрии при смещении области засветки рентге-

новским пучком по поверхности образца с фиксированным шагом, реализуемом при помощи микрометрического винта. В процессе всего эксперимента с помощью термопары осуществлялся контроль температуры кристалла. Для того, чтобы вклад тепловых деформаций кристалла был намного меньше деформаций, вызываемых воздействием электрического поля, изменения температуры не должны были превышать 0.5°C .

Квазимноговолновая дифракция.

Шаг смещения области засветки рентгеновского излучения по поверхности кристалла при исследовании локальных значений пьезокоэффициента d_{11} составлял 1 мм, это значение превышает ширину проекции пучка на образец, которая составляла величину 50 мкм при ширине коллимационной щели 30 мкм перед образцом. В каждой исследуемой области поверхности образца проводилось измерение углового расстояния между пиками КДО рефлексов (770) и (260) с шагом 0.5 угл.с. как в отсутствии приложенной разности потенциалов на торцевых контактах кристалла, так и при наличии внешнего напряжения 2кВ обеих полярностей. Напряженность электрического поля между торцами кристалла при таком напряжении и с учетом толщины кристалла составляла $6.6 \cdot 10^6$ В/м.

На **рис. 2.17** представлено распределение величины ψ по поверхности кристалла при различных напряженностях электрического поля. Локальные значения пьезомодуля d_{11} были рассчитаны в каждой точке, исходя из изменения расстояния между пиками КДО используемых рефлексов в отсутствие и при наличии воздействия на кристалл электрическим полем. После этого была построена картина распределения пьезомодуля d_{11} по кристаллу LGT. (**рис. 2.18**). Следует отметить, что график распределения ψ , измеренный в отсутствие внешнего поля, связан с локальной вариацией параметра решетки в каждой точке кристалла. Профиль данной кривой может быть связан с фронтом кристаллизации при выращивании, наличием структурной неоднородности и другими локальными особенностями образца.

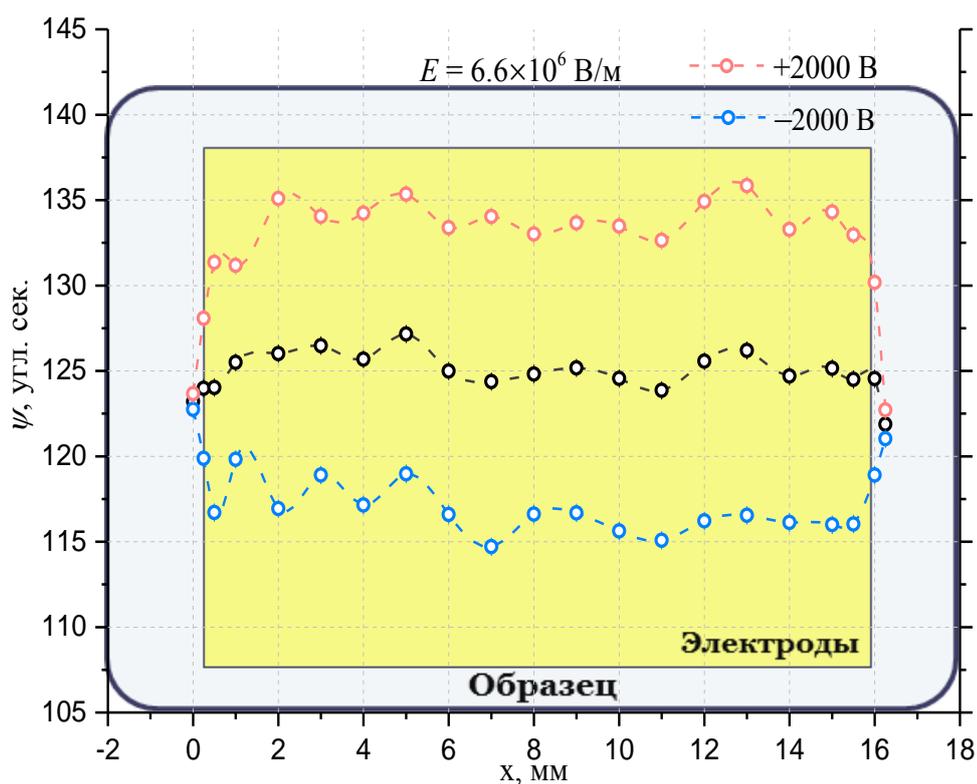


Рис. 2.17. Распределение углового расстояния ψ между пиками КДО рефлексов (770) и (260) кристалла LGT при различных значениях приложенного напряжения.

Точки, в которых отсутствует изменение величины ψ при наложении электрического поля, соответствуют краям кристалла, где отсутствуют электроды. Соответственно, эти области не учитывались в определении пьезоэлектрического коэффициента, в то время как центральная часть кристалла находится под равномерным воздействием внешнего электрического поля.

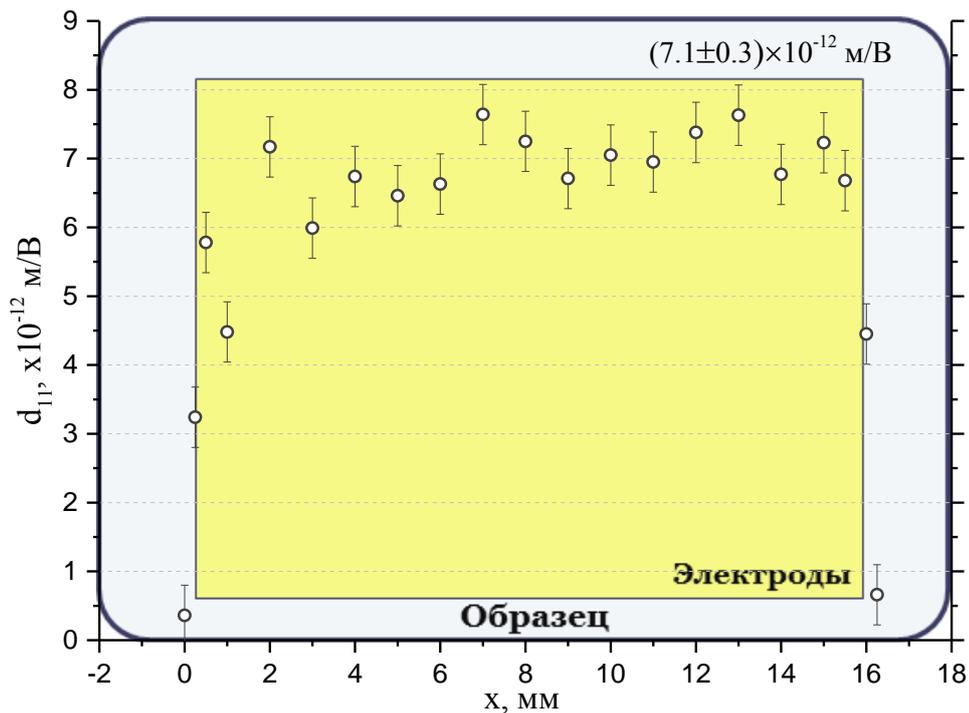


Рис. 2.18. Вариация величины пьезомодуля d_{11} кристалла LGT вдоль поверхности образца, измеренная методом квазимноговолновой дифракции.

Трехкристальная дифрактометрия.

В эксперименте по определению пьезоэлектрического коэффициента в трехкристальной схеме на электроды подавалось постоянное напряжение и проводилось сканирование аналогичное квазимноговолновому методу вдоль поверхности кристалла-образца с фиксированным шагом. Измерения проводились с шагом 1 мм вдоль поверхности образца с проекцией пучка 90 мкм. По экспериментальным данным рассчитывалось угловое смещение максимума КДО рефлекса (440) в различных точках поверхности образца при воздействии электрического поля (рис. 2.19). Полученные значения переводились в величины изменения межплоскостного расстояния, и в каждой точке в соответствии с (27) вычислялась величина пьезомодуля d_{11} . В результате была получена картина локальной вариации величины d_{11} , изображенная на рис. 2.20.

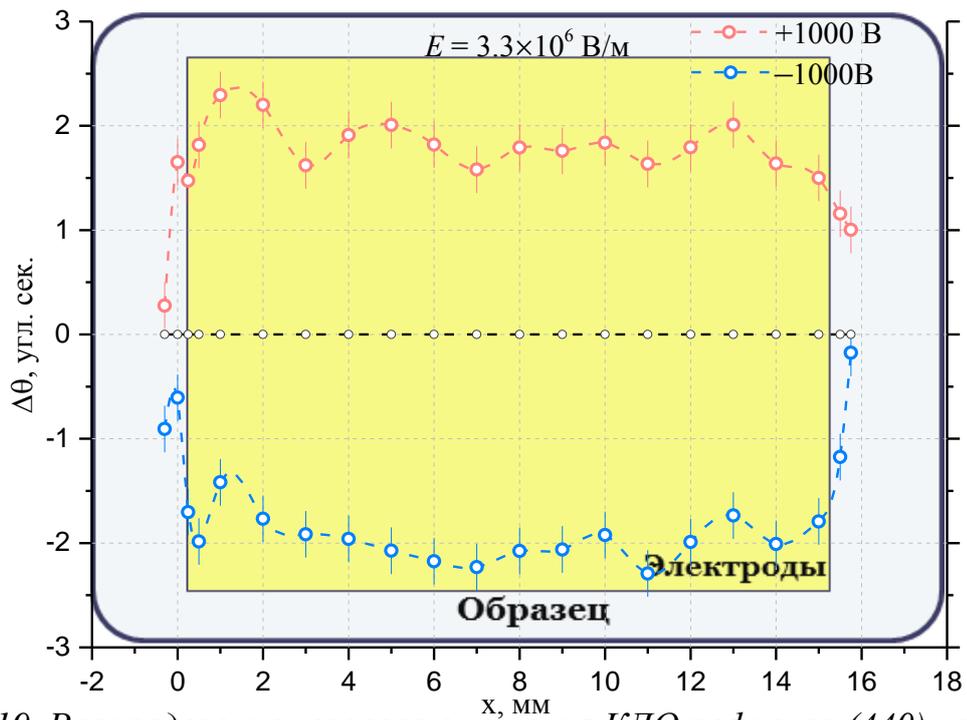


Рис. 2.19. Распределение углового смещения КДО рефлекса (440) кристалла LGT при различных значениях приложенного напряжения.

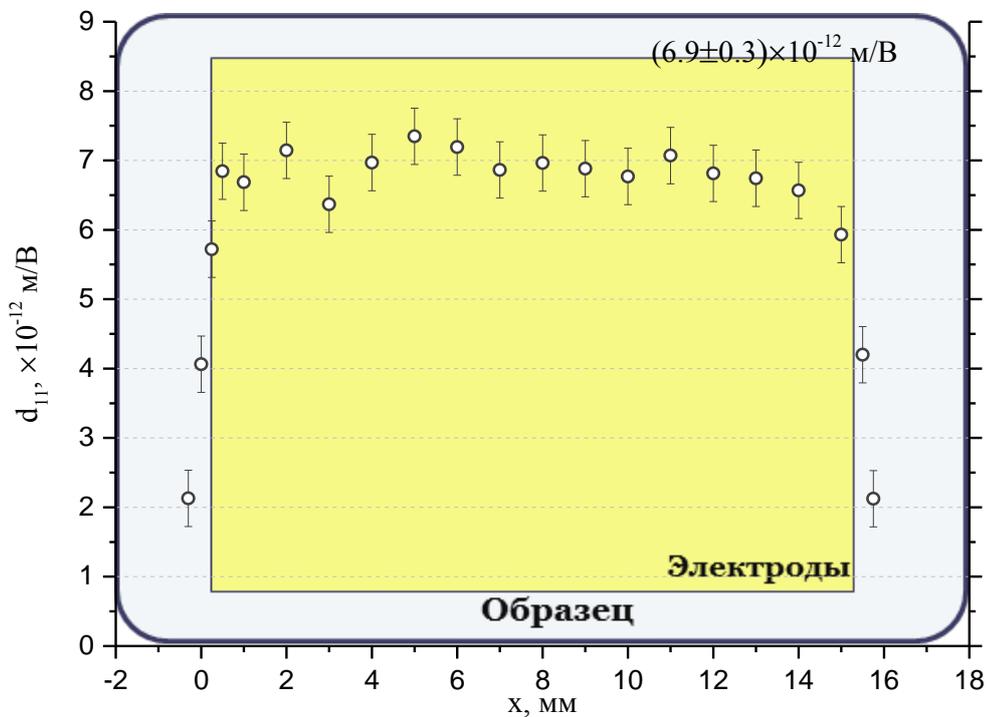


Рис. 2.20. Вариация величины пьезомодуля d_{11} кристалла LGT вдоль поверхности образца, измеренная методом трехкристальной дифрактометрии.

2.6. ВЫВОДЫ

Определенные 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 (см. **таблицу 3**).

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод, что 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 кристаллов (не приводящих к изменению кристаллической структуры).

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБНАРУЖЕННОГО ЭФФЕКТА ОБРАЗОВАНИЯ НЕФЕРРОИДНЫХ, МЕДЛЕННО ФОРМИРУЮЩИХСЯ ДОМЕНОВ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАТЕЛЛУРИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ДВУХ- И ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

В кристаллах парателлурита измерение пьезомодулей рентгенодифракционными методами было затруднено из-за значительного уширения КДО при воздействии на образец постоянным электрическим полем, вызванного образованием доменов в кристалле.

Образование доменов в кристаллах под влиянием внешних воздействий – хорошо известное явление. Обычно известные типы доменов образуются в ферроидных фазах кристаллов, и в этих случаях возможно несколько состояний доменов, отличающихся друг от друга направлением спонтанной намагниченности в ферромагнетиках, направлением спонтанной поляризации в ферроэлектриках и т.п. В рамках данной работы с помощью рентгенодифракционных методов было обнаружено и исследовано необычное образование неферроидных доменов в монокристаллах TeO_2 под воздействием постоянного электрического поля (ЭП).

3.1. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Кристалл парателлурита (TeO_2) является перспективным пьезоэлектриком и активно используется в качестве акустических элементов приборов [66], в том числе, в качестве элементов рентгеноакустической оптики. Явление дифракции света на акустических волнах широко используется для контроля характеристик оптического излучения. Взаимодействие света и ультразвука находит применение в науке и технике, в частности, в оптике, акустике, оптоэлектронике и оптической обработке информации. Акустооптические устройства успешно используются в спектроскопии, лазерной технике, меди-

цине, экологии, астрономии и многих других областях. Они обеспечивают работу в ультрафиолетовом, видимом, ближнем и среднем инфракрасных диапазонах оптического спектра. В большинстве приборов применяются монокристаллы парателлуриата. Этот пьезооптический материал характеризуется рекордно высоким значением коэффициента акустооптического качества $M_2 = 1.2 \cdot 10^{-15} \text{ с}^3/\text{г}$, что объясняет относительно малые мощности управляющего электрического сигнала в устройствах на парателлуриате [67]. Примечательной особенностью парателлуриата является наличие у него анизотропии упругих свойств [68]. Имеет место анизотропия модуля Юнга, отличающегося в направлениях x и z на порядок [69,70,71], анизотропия скорости звука в зависимости от направления его распространения в кристалле. Так парателлуриат характеризует очень низкое значение скорости сдвиговых акустических волн (616 м/с), распространяющихся вдоль направления кристалла (110), в то время как скорость волны вдоль декартовых осей X и Y в 5 раз выше (3050 м/с) [72]. Поглощение ультразвука в зависимости от направления акустической волны изменяется в диапазоне от 10 Дб/см до 300 Дб/см, анизотропия поглощения гармонической ультразвуковой составляющей коррелирует с распределением в пространстве ангармонической составляющей тепловых колебаний атомов.

Монокристаллы теллура встречаются в двух различных вариациях: минерал теллуриата желтого цвета ромбической сингонии – β -TeO₂ и синтетический бесцветный тетрагональный кристалл парателлуриата α -TeO₂ с более упорядоченной структурой (рис. 3.1).

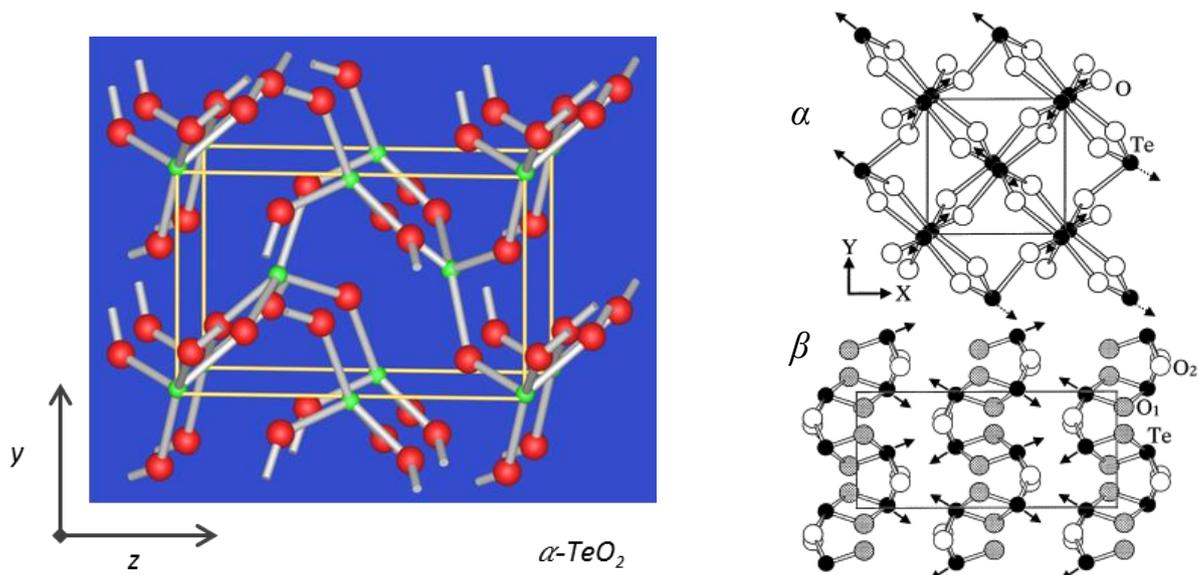


Рис. 3.1. Атомная структура α - TeO_2 , проекция YZ (слева). Структура α - и β - TeO_2 , проекция XY (справа)

Наибольшая часть информации, касающаяся химических и физических особенностей, была получена в исследованиях с участием парателлурита α - TeO_2 . При комнатной температуре и атмосферном давлении кристалл TeO_2 имеет структуру слегка искаженного рутила с симметрией D_4^4 с числом формульных единиц в примитивной ячейке $z = 4$. Парателлурит сохраняет свою структуру при нормальном давлении и понижении температуры вплоть до 10 К [73]. Однако, как показано в работе [74] при комнатной температуре и давлении $p = 8.86$ кБар, TeO_2 претерпевает фазовый переход второго рода с понижением симметрии до орторомбической (D_2^4) с сохранением числа формульных единиц в примитивной ячейке кристалла. Такой переход характерен для собственно-сегнетоэластических материалов. Действительно, на основании ряда работ [75-79], можно сделать вывод, что данный кристалл обладает частичными сегнетоэластическими свойствами и является полным ферроэластоэлектриком. Помимо этого, парателлурит является пьезоэлектриком и, как уже было сказано, пьезооптическим материалом.

Температура плавления и плотность материала соответственно равны $T_{пл} = 732$ °С и $\rho = 5.67$ г/см³. Кристаллы α - TeO_2 имеют параметры ячейки

$a = 4.810 \text{ \AA}$, $c = 7.613 \text{ \AA}$. Для тетрагонального кристалла парателлуриата матрица пьезомодулей имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (28)$$

Параметр решетки однозначно связан с межплоскостным расстоянием для среза (110) по формуле (7):

$$a = \sqrt{d^2(h^2 + k^2)} = \sqrt{2}d \quad (29)$$

Многочисленные исследования позволили обнаружить необычные акустические и оптические свойства парателлуриата, определить значения констант жесткости, изучить рамановские спектры фазовых переходов, в ряде работ уточнялись и перепроверялись зависимости параметров решетки кристалла и координат атомов от давления и температуры [80]. Столь полный набор данных сделал кристалл парателлуриата уникальным объектом исследования, допускающим возможность проверять и сравнивать разные теоретические подходы к описанию фазовых переходов.

3.2. ОБНАРУЖЕНИЕ ЭФФЕКТА ОБРАЗОВАНИЯ ДОМЕНОВ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАТЕЛЛУРИТА ПРИ НАЛОЖЕНИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ДВУХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Первоначальной целью исследований было определение пьезомодуля кристалла TeO_2 с помощью рентгенодифракционных методов. Эксперименты проводились на дифрактометре трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС-К), в двухкристальной геометрии дифракции (**рис. 3.2**). Источник излучения представлял собой рентгеновскую трубку с молибденовым анодом ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, длина волны $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$). Для коллимации и монохроматизации пучка были использованы монокристалльный монохроматор $\text{Ge}(220)$ и входная щель 200 мкм .

При включении ЭП, напряженность которого превышала пороговое значение 125 В/мм, было обнаружено расщепление двухкристальной КДО рефлекса (220) партеллурита, величина которого увеличивалось пропорционально величине напряженности поля (рис. 3.3, 3.4). При этом значение интегральной интенсивности отраженного образцом рентгеновского излучения оставалось постоянным.

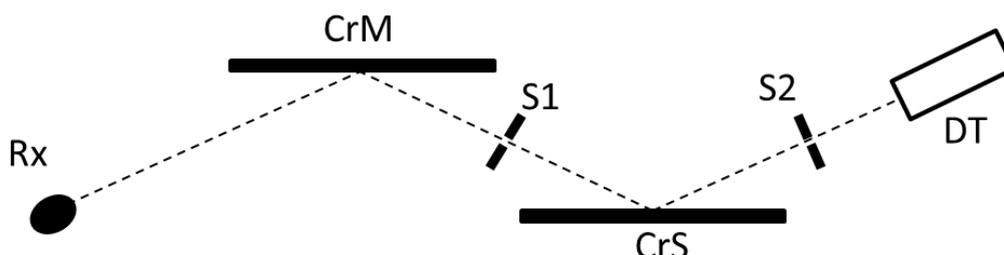


Рис. 3.2. ($n, -n$)-схема двухкристального дифрактометра для измерения бездисперсионных КДО. Rx – рентгеновская трубка, CrM – кристалл-монохроматор, CrS – кристалл-образец, DT – детектор, $S1$ и $S2$ – щели.

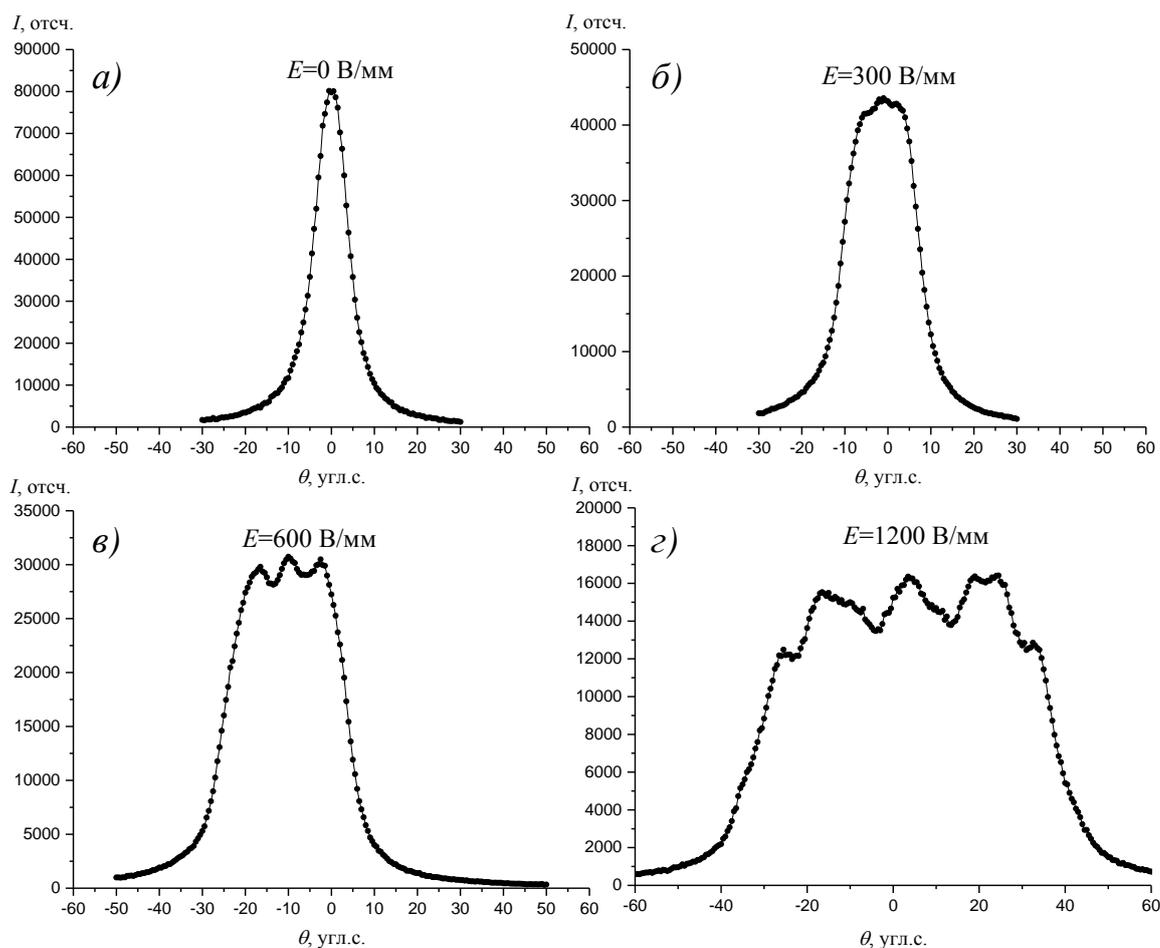


Рис. 3.3. Расщепление КДО рефлекса (220) кристалла TeO_2 в зависимости от величины напряженности внешнего постоянного ЭП: $E = 0$ В/мм (а), $E = 300$ В/мм (б), $E = 600$ В/мм (в), $E = 1200$ В/мм (г).

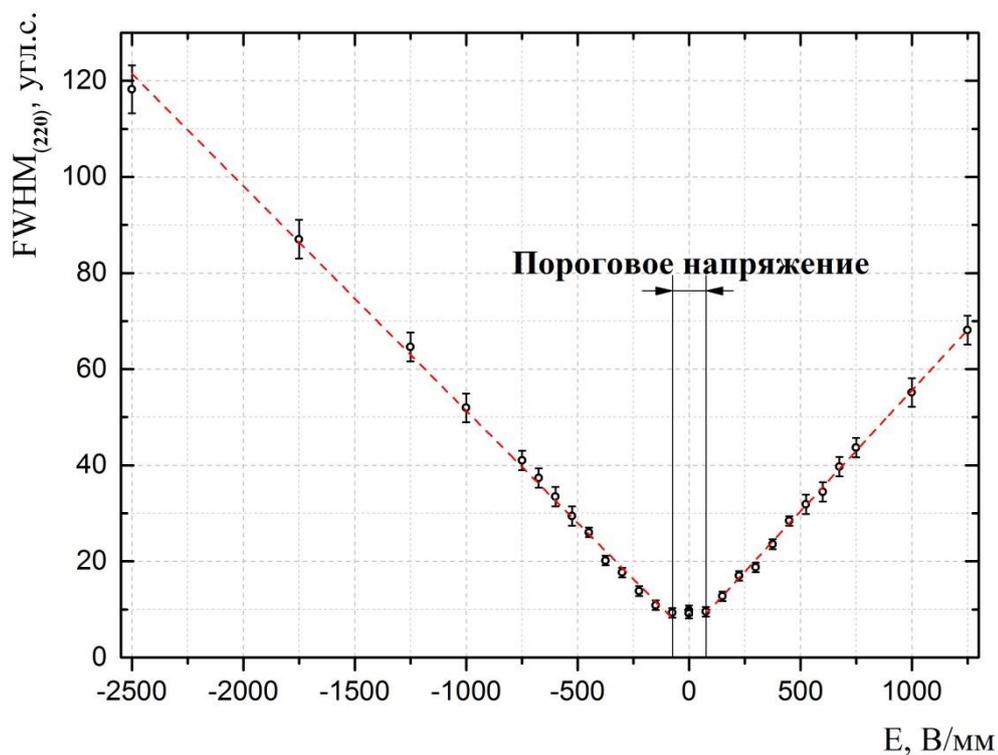


Рис. 3.4. Зависимость полуширины рефлекса (220) кристалла TeO_2 от величины напряженности приложенного внешнего ЭП (точками обозначены экспериментальные данные, пунктирной линией – линейная аппроксимация).

Временные характеристики процессов, происходящих в кристалле парателлурита и приводящих к такому поведению КДО при наложении и снятии внешнего ЭП, показаны на **рис. 3.5**. Характерные времена процесса перехода КДО в равновесное состояние, при котором ее полуширина уже не изменяется, после включения ЭП $\tau_{\text{насыщ}} = 3900$ с и возвращения к первоначальному состоянию с исходной полушириной после его выключения $\tau_{\text{релакс}} = 2400$ с (при $E = 750$ В/мм). Следует учесть, что одно измерение КДО занимало 2–3 мин, что значительно меньше указанных выше времен установления равновесного состояния в кристаллах TeO_2 . Кроме того, все величины полуширин рефлексов на **рис. 3.5** являются усредненными по времени. Действительные значения полуширин имели небольшие флуктуации вблизи усредненного значения.

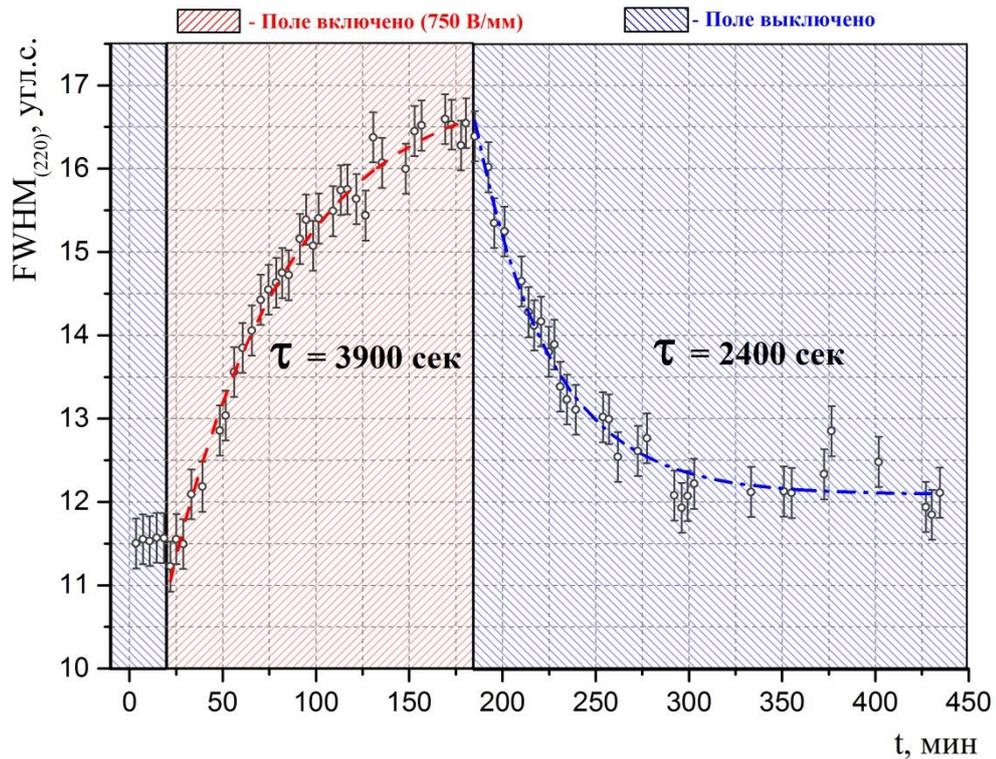


Рис. 3.5. Зависимость полуширины рефлекса (220) кристалла TeO_2 от времени, прошедшего с момента включения и выключения внешнего поля ($E = 750 \text{ В/мм}$) (точками обозначены экспериментальные данные, пунктирной линией – аппроксимация).

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. Решением данной проблемы может стать применение метода трехкристальной дифрактометрии.

3.3. МЕТОДИКА СКАНИРОВАНИЯ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА МЕТОДОМ ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Для исследования реальной структуры кристаллических объектов удобно прибегнуть к рассмотрению явления дифракции на кристалле в обратном пространстве. Кристаллическая решетка в обратном пространстве характеризуется вектором обратной решетки: направление данного вектора перпенди-

кулярно соответствующей ему системе атомных плоскостей, а его модуль однозначно определяет величину межплоскостного расстояния. Вектор, равный разности волновых векторов отраженного образцом и падающего пучков, называется вектором рассеяния. В соответствии с законом Вульфа-Брэгга дифракция на какой-либо системе атомных плоскостей кристалла реализуется только в случае точного равенства вектора рассеяния и вектора обратной решетки этой системы атомных плоскостей. При наличии в кристалле областей, имеющих взаимную угловую разориентацию или различный параметр решетки, для каждой такой области будет существовать свой вектор обратной решетки, который может отличаться от других как своим модулем, так и направлением. Из-за расходимости пучка, дифрагированного образцом, а также недостаточно узкой щели перед детектором в схеме двухкристалльной дифрактометрии вектор рассеяния «размазан» в пространстве, т.е. имеет некоторый диапазон направлений и модулей. В таком случае, при исследовании реальной структуры кристалла разрешить отдельные области кристалла, отличающиеся от других по своим параметрам невозможно: для каждого вектора обратной решетки отдельно взятого домена найдется свой вектор рассеяния, и дифракция от всех областей кристалла будет реализовываться при одном и том же угле падения пучка на образец и угле, на котором расположен детектор (рис. 3.6).

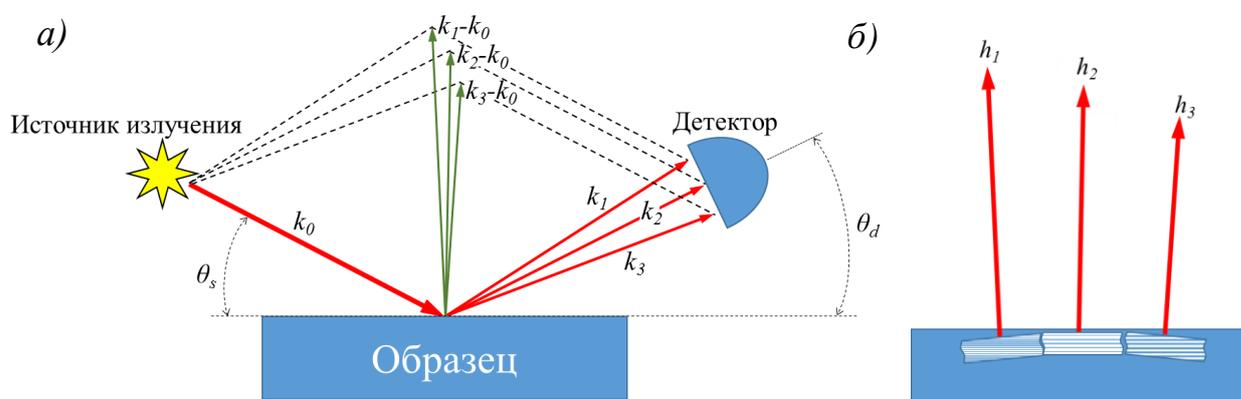


Рис. 3.6. Схема дифракции рентгеновского излучения в кристалле в двухкристалльной геометрии (а) и изображение кристалла, содержащего домены с различной угловой ориентацией и параметром решетки (б) (красным отмечены рефлексы, реализуемые при такой экспериментальной схеме).

При использовании метода трехкристалльной дифрактометрии решение этой проблемы значительно упрощается. Применение третьего кристалла (анализатора), играющего роль очень узкой (угловая апертура \sim нескольких угловых секунд) щели, существенно уменьшает расходимость попадающего в детектор пучка, и, как следствие, разброс направлений и модулей вектора рассеяния. В такой схеме дифракция на каждом отдельном домене реализуется только при свойственном лишь ему угле падения и отражения рентгеновского пучка (рис. 3.7).

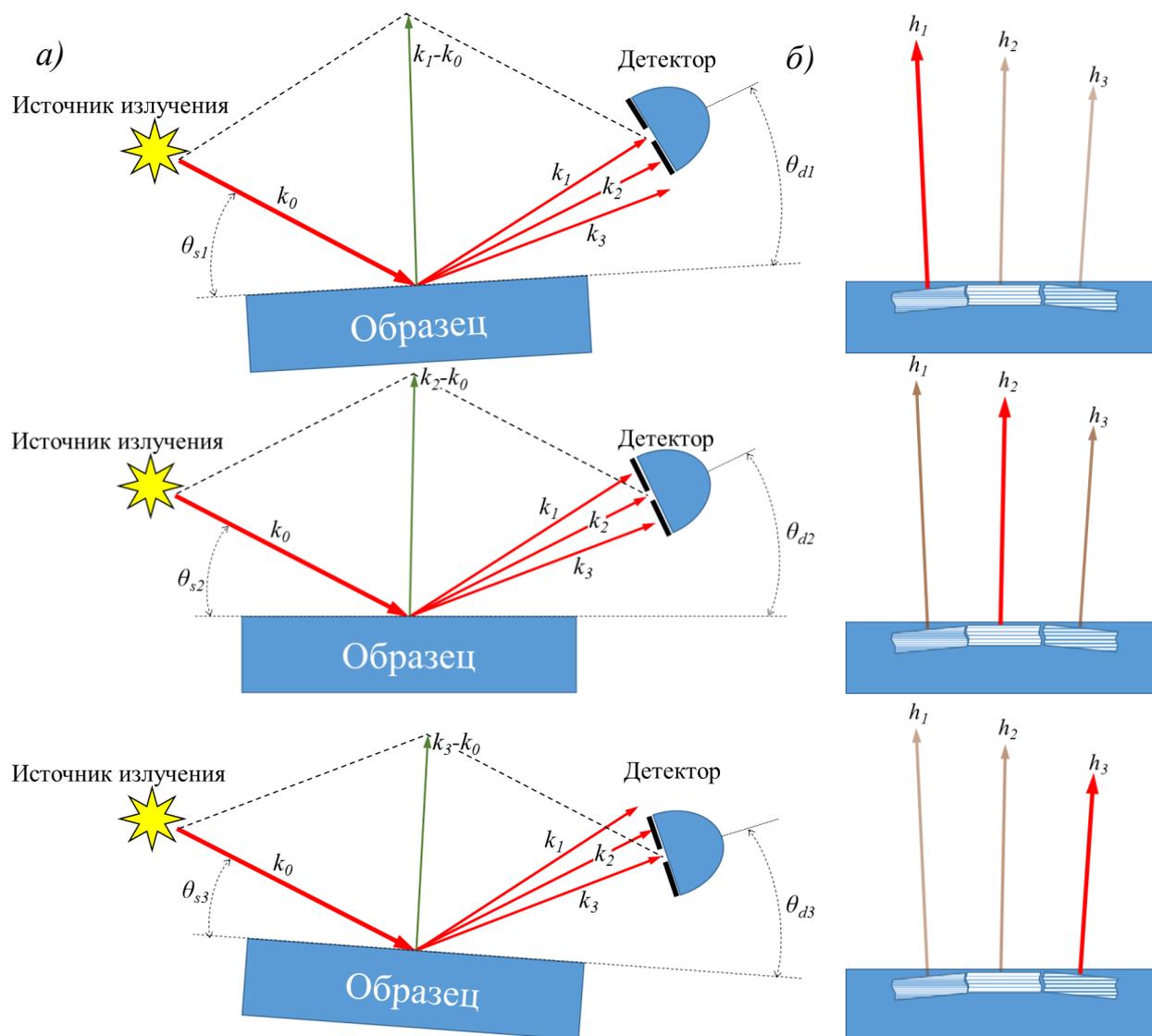


Рис. 3.7. Схема дифракции рентгеновского излучения в кристалле в трехкристалльной геометрии (а) и изображение кристалла, содержащего домены с различной угловой ориентацией и параметром решетки (б) (красным отмечены рефлексы, реализуемые при соответствующей экспериментальной схеме из левой колонки).

Существует несколько схем измерения кривых дифракционного отражения в трехкристальной геометрии дифракции. Данные схемы отличаются своей экспериментальной реализацией и являются чувствительными к различным типам деформаций кристаллической решетки.

3.3.1. ω -сканирование

Данный вид сканирования позволяет измерять КДО путем поворота образца относительно падающего пучка в плоскости дифракции. При таком сканировании угол между падающим и дифрагированным пучками (угол рассеяния) остается постоянным (см. **рис. 3.8**). Таким образом, ω – сканирование представляет собой наклон вектора рассеяния в плоскости дифракции при сохранении величины его модуля (**рис. 3.9**). Исходя из этого следует, что при таком эксперименте дифракция рентгеновского излучения будет происходить лишь на тех областях кристалла, которые имеют одинаковое межплоскостное расстояние, соответствующее вектору обратной решетки, который по модулю равен вектору рассеяния. Таким образом, ω -сканирование позволяет определить угловую разориентацию атомных плоскостей с одним и тем же межплоскостным расстоянием.

Угол ω – это угол ориентации пучка относительно поверхности образца. Этот угол может отличаться от брэгговского θ_B по причине непараллельности кристаллических плоскостей и поверхности, например, в случае асимметричного рефлекса. В этой связи, соотношение между этими двумя углами имеет простой вид: $\theta_B = \omega + \varphi$, где φ – угол между соответствующими кристаллическими плоскостями и поверхностью образца, который может быть как положительным так и отрицательным.

Результатом сканирования идеального кристалла на данной схеме будет острый пик порядка нескольких угловых секунд. Однако дефекты структуры, отдельные ее фрагменты и блоки, двойники, а также изгиб поверхности, будут давать уширение результирующей кривой (**рис. 3.10**).

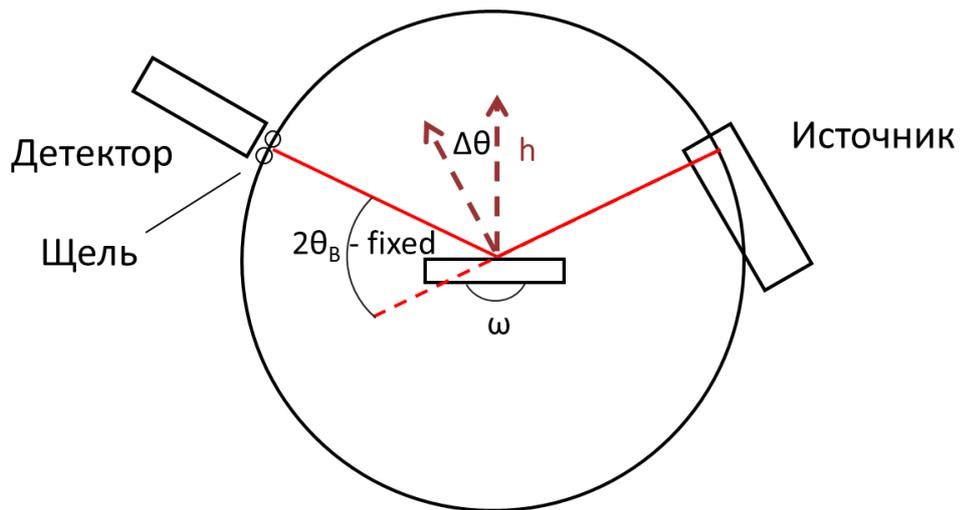


Рис. 3.8. Схема реализации ω -сканирования.

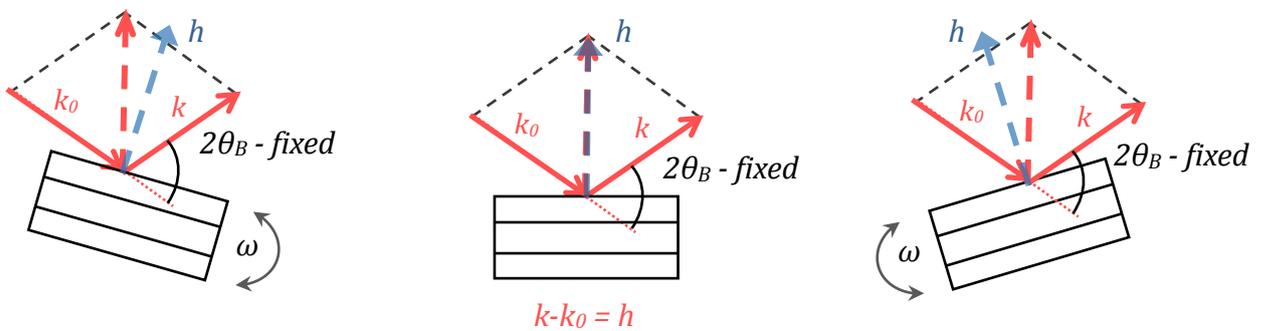


Рис. 3.9. Схема поворота вектора рассеяния при ω -сканировании.

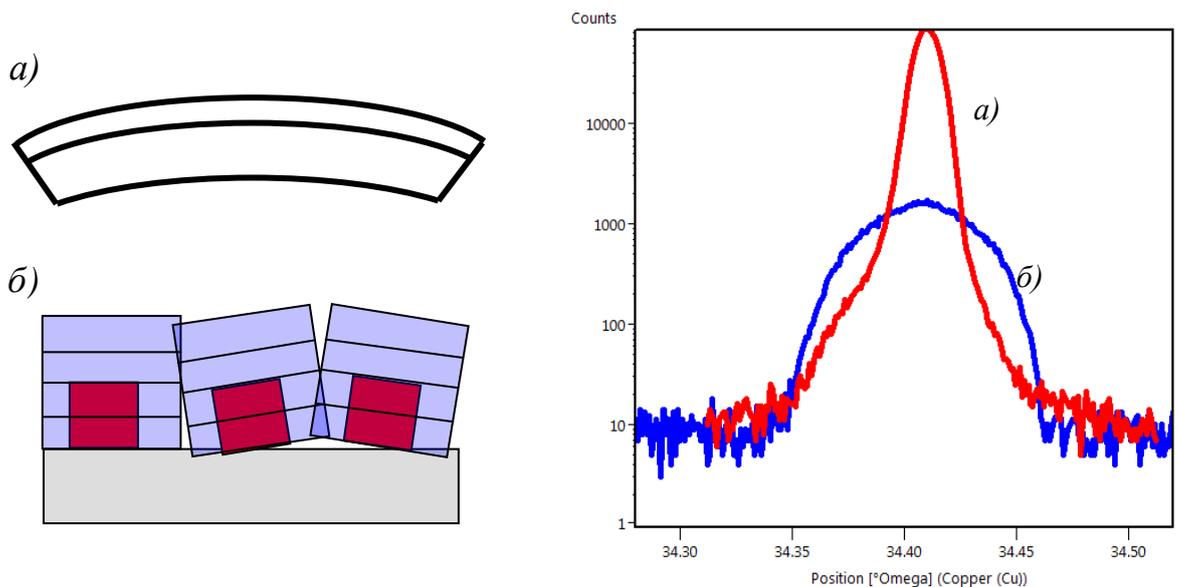


Рис. 3.10. КДО неидеальной кристаллической структуры. Красный пик соответствует разориентированным по углу областям (а), синий – равномерному изгибу (б).

3.3.2. θ - 2θ -сканирование

В отличие от предыдущего, данный метод сканирования соответствует изменению модуля вектора рассеяния при неизменном его направлении (**рис. 3.11**) и позволяет определять наличие областей кристалла с различным межплоскостным расстоянием d . Угловое положение падающего пучка и детектора изменяется синхронно и симметрично относительно используемой системы атомных плоскостей, а установленный перед детектором монокристалльный анализатор уменьшает его апертуру, вырезая только нужную часть пучка (**рис. 3.12**). Наличие разориентаций по d фиксируется благодаря тому, что каждому шагу сканирования соответствует различный двойной угол Брэгга, отвечающий за межплоскостное расстояние, в то время как любое отражение пучка от двойников или доменов, имеющих угловую разориентацию относительно основного объема образца, отсекается анализатором.

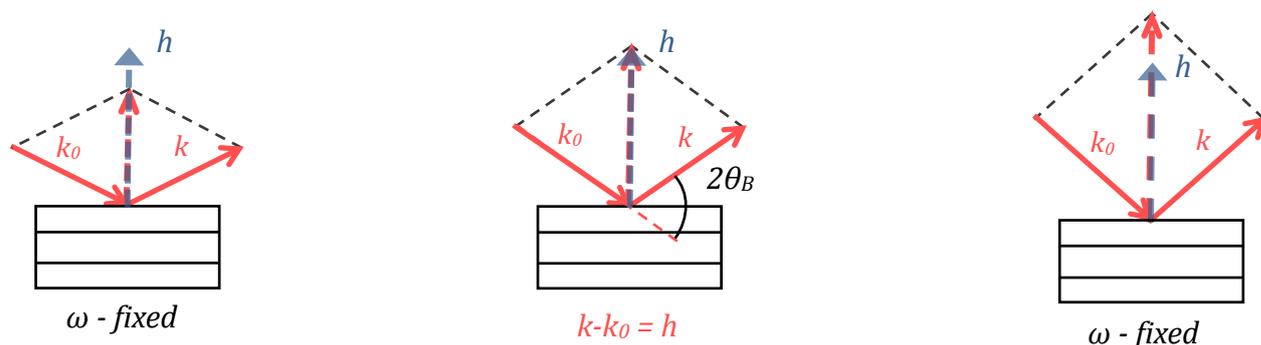


Рис. 3.11. Схема изменения модуля вектора рассеяния при θ - 2θ -сканировании.

θ - 2θ -сканирование можно реализовывать двумя способами. В первом случае источник излучения и детектор поворачиваются синхронно и симметрично относительно вектора обратной решетки используемой системы атомных плоскостей (**Рис. 3.12(а)**). Данная схема θ - 2θ -сканирования применяется в современных автоматических высокоразрешающих рентгеновских дифрактометрах (например, SmarLab Rigaku). Вторым способом реализации θ - 2θ -сканирования является вращение кристалла на угол θ , а детектора на угол 2θ при каждом шаге сканирования, что равносильно переходу в систему отсчета связанную с источником (**Рис. 3.12(б)**). Подобная схема используется

на дифрактометрах с неподвижным источником излучения (например, ТРС-К).

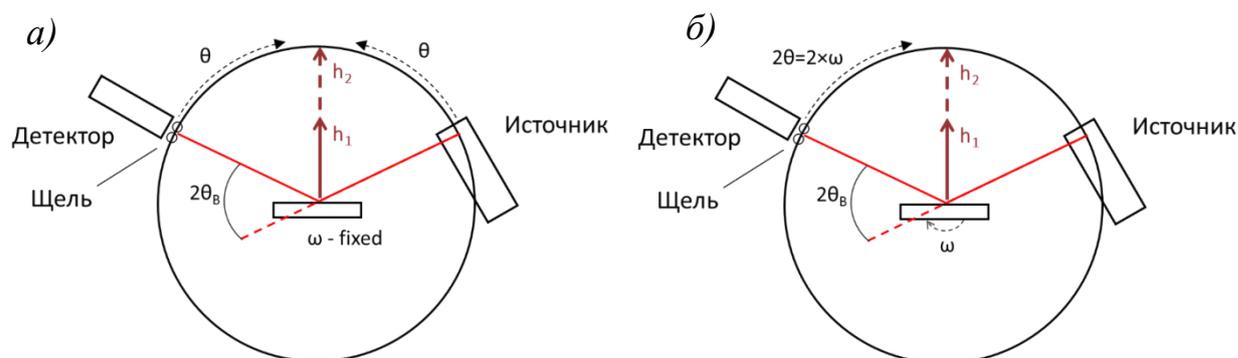


Рис. 3.12. Схемы θ - 2θ -сканирования. а) Зеркальный поворот источника и детектора на одинаковый угол θ (образец неподвижен); б) Поворот образца на угол θ , а детектора – на угол 2θ (источник неподвижен)

Такой тип сканирования позволяет добиться большей информативности по сравнению с обыкновенным двухкристальным ω – сканированием без щели, так как с помощью него возможно разрешать отдельные пики, сформированные областями кристалла с различным межплоскостным расстоянием, тем самым данный метод применим для экспериментов по изучению кристаллизации белков, пленок и неорганических растворов, где важно знать, имеет ли готовый образец сформированную кристаллическую структуру.

3.3.3. θ - 2θ -сканирование с фиксированной отстройкой по ω

Предыдущие методы сканирования не позволяют выделить смешанный случай, когда различные области кристалла имеют одновременно и угловую разориентацию и различный параметр решетки. Такая ситуация возникает, если образец представляет собой набор разноориентированных блоков с различным соотношением концентраций примесей или под воздействием достаточно сильных внешних разупорядочивающих факторов, таких как градиент температуры и механический изгиб. Изучить подобный случай позволяет серия θ - 2θ -сканирований с различной отстройкой по углу поворота образца ω . Данный способ на практике реализуется аналогично вышеизложенным, а от-

стройка обычно производится в фиксированном диапазоне углов с заданным шагом.

На **рис. 3.13** показано, как реализуется серия таких сканирований. При различных углах ω падения рентгеновского пучка на поверхность образца измеряются КДО в геометрии θ - 2θ . Каждая такая θ - 2θ кривая сформирована за счет дифракции на областях исследуемого кристалла, имеющих различное межплоскостное расстояние, но одинаковую угловую ориентацию. Полуширина такой кривой определяет разброс значений межплоскостного расстояния засвеченных пучком доменов. Измерение подобных θ - 2θ кривых при отстройке по углу падения пучка на некоторую величину $\Delta\omega$ дает возможность измерить дифракционную картину от других доменов, разориентированных относительно первых по углу также на величину $\Delta\omega$. По сути в процессе такого эксперимента происходит варьирование модуля вектора рассеяния при различных его направлениях, изменяемых последовательно с некоторым угловым шагом. В том случае если при какой-то комбинации углов θ - 2θ и ω вектор рассеяния совпадает с вектором обратной решетки какой-либо отдельной области кристалла – детектор фиксирует интенсивное отражение, соответствующее дифракции рентгеновского излучения на этой области образца. Данная область однозначно характеризуется своим параметром решетки (соответствующим модулю вектора рассеяния) и угловой ориентацией (направление вектора рассеяния).

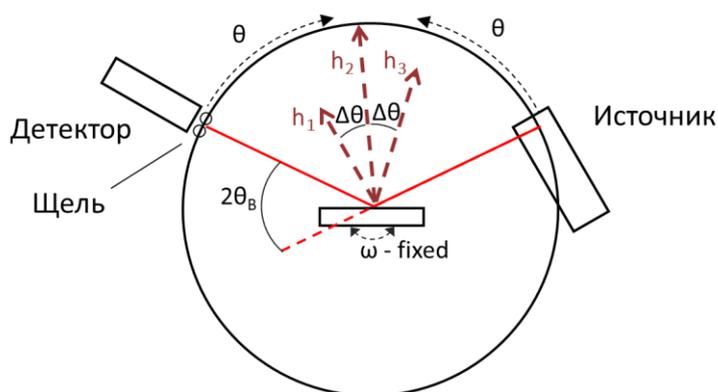


Рис. 3.13. Принципиальная схема θ - 2θ – сканирование с фиксированной отстройкой по ω .

Как видно из **таблицы 4**, при помощи серии θ - 2θ -сканирований с поворотом по ω можно однозначно определить тип разориентации, тогда как два других метода не всегда способны различить смешанный случай. Таким образом, охарактеризовать тип доменов, возникающих в кристаллах, можно с помощью сравнительного анализа полученных вышеизложенными методами результатов. Более того, охарактеризовать дефектные области возможно не только качественно, но и количественно, определяя диапазон разброса межплоскостных расстояний и углов разворота плоскостей кристаллитов.

Таблица 4

Метод сканирования	Тип разориентации		
	по ω	по d	по d, ω
ω <i>2θ-фиксир.</i>	Уширенный пик произвольной формы	Узкий симметричный пик	Пик произвольной формы и полуширины
θ - 2θ <i>ω-фиксир.</i>	Узкий симметричный пик	Уширенный пик произвольной формы	Пик произвольной формы и полуширины
θ - $2\theta, \omega$	Множество узких пиков различной интенсивности, не сдвинутые друг относительно друга	Широкий пик только при одном значении ω , так как все плоскости параллельны	Множество пиков различной интенсивности, произвольной формы и полуширины, сдвинутые друг относительно друга

3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕНОВ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАТЕЛЛУРИТА МЕТОДОМ ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Трехкристальная геометрия дифракции [81] использовалась с целью определения типа и детального описания отдельных доменов. Для реализации данной методики в экспериментальную схему был дополнительно установлен кристалл-анализатор (также двухкристальный, $2 \times \text{Ge}(220)$). Кроме того, для увеличения углового разрешения трубка с Mo-анодом была заменена на трубку с медным анодом ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Для того, чтобы определить тип 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 разо-

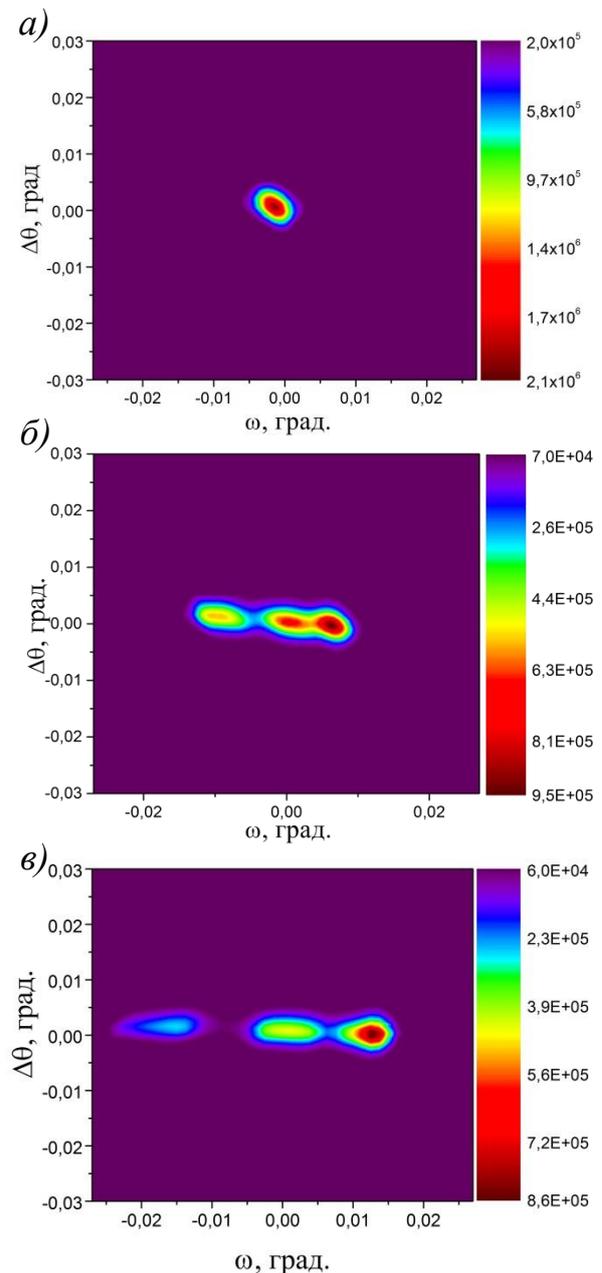


Рис. 3.14. Результаты 2D-картирования рефлекса (220) кристалла TeO_2 в отсутствие ЭП (а) и при наложении поля -2125 В/мм (б), -3750 В/мм (в).

риентации 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. 3.14**) 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 парателлурита образуются области, имеющие взаимную угловую разориентацию, но одинаковый параметр решетки.

Для оценки характерных размеров доменов входные коллимирующие щели были выбраны таким образом, что 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. 3.15(а)**). На основании анализа полученных КДО были выделены как отдельные домены (**рис. 3.15(в)**, кривые 1, 3, 5), так и их границы (**рис. 3.15(в)**, кривые 2, 4). Полученные в результате исследований данные показали, что характерный размер доменов, образующихся в результате наложения на кристалл TeO_2 внешнего ЭП напряженностью 3750 В/мм, составляет 2–4 мм (**рис. 3.15(б)**), а их взаимная угловая разориентация – 100 угл.с.

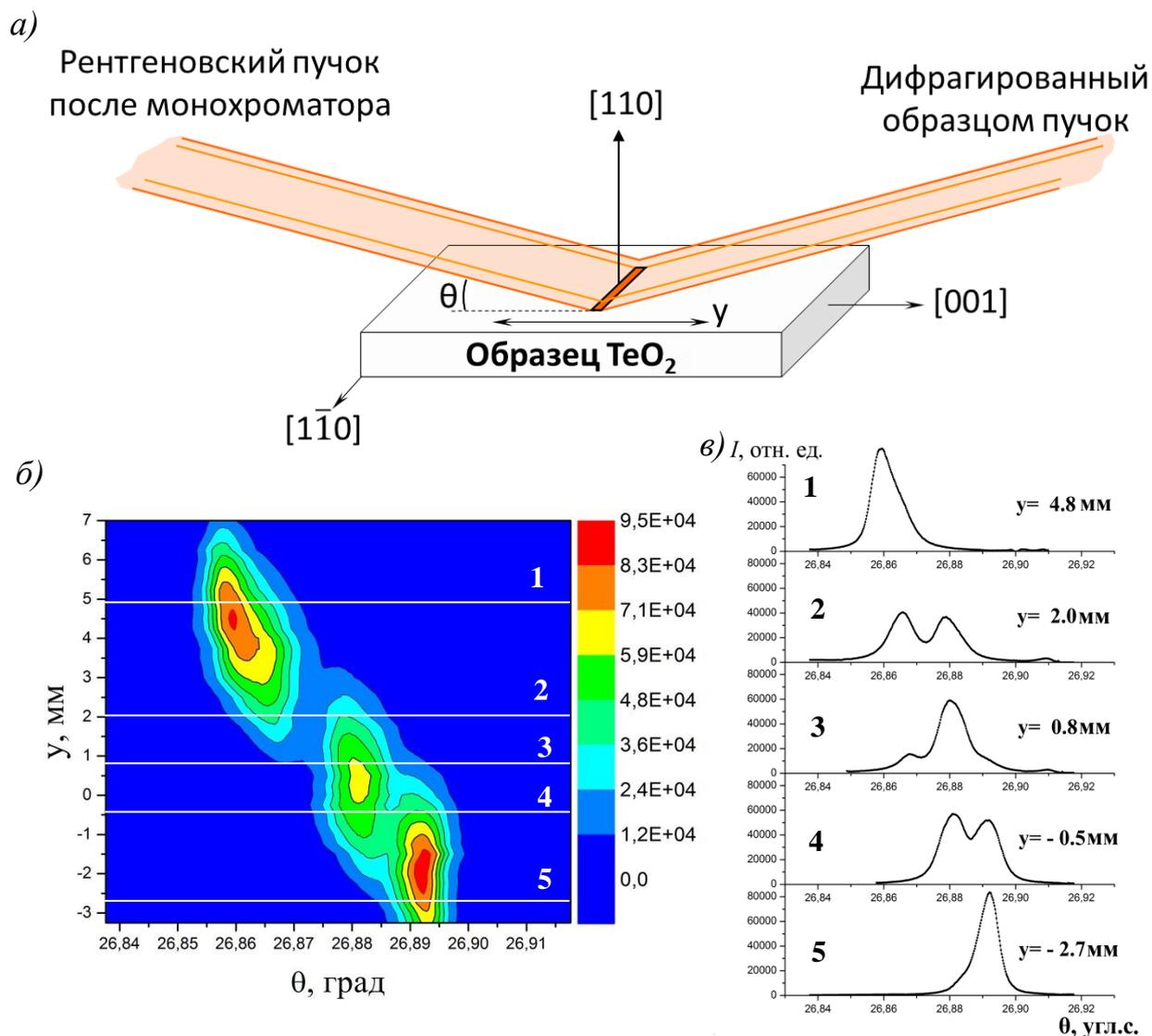


Рис. 3.15. Взаимная разориентация и линейные размеры доменов в кристалле TeO_2 под действием ЭП ($E = 3750 \text{ В/мм}$): а) – схема сканирования, б) – двумерная картина дифракции в координатах «угол падения излучения (θ) – положение рентгеновского пучка на поверхности образца (y)», иллюстрирующая пространственную локализацию и изменение формы КДО при смещении пучка по поверхности исследуемого кристалла (цвет отражает интенсивность излучения, дифрагированного образцом), в) – 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).

3.5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТИПА ДОМЕНОВ И ИХ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

Кроме методов двух- и трехкристальной дифрактометрии для исследования доменной структуры кристалла TeO_2 также применялся метод рентгеновской топографии. Данный метод был использован для подтверждения результатов, полученных с помощью трехкристальной схемы дифракции, а также для визуализации формирующихся в кристаллах парателлурита доменов.

Измерения топограмм кристалла парателлурита, подверженного воздействию электрического поля, а также в его отсутствие проводились также на установке трехкристального рентгеновского спектрометра. Для реализации метода топографии с экспериментальной установки были удалены коллимирующие щели, а для уширения рентгеновского пучка – использован асимметричный монохроматор Si(220). В качестве регистрирующей аппаратуры был использован двухкоординатный детектор APEX II (Bruker). Таким образом, выставленный на брэгговский угол образец был полностью засвечен монохроматическим рентгеновским пучком, а дифракционное изображение исследуемого объекта проецировалось на приемное окно двухкоординатного детектора (**рис. 3.16**). Метод рентгеновской топографии был реализован в геометрии Брэгга, в двух режимах: статическом режиме и режиме сканирования по углу падения рентгеновского пучка на образец.

На **рис. 3.17 (а)** представлена топограмма кристалла парателлурита, измеренная в отсутствие электрического поля в статическом режиме. Черные пятна в центре дифракционного изображения кристалла соответствуют областям припоя контактов к электродам. В целом же можно отметить, что кристалл является довольно совершенным, так как при фиксированном угле падения рентгеновского пучка на образец в отражающем положении оказывается вся его поверхность, кроме деформированных припаянными контактами областей кристалла.

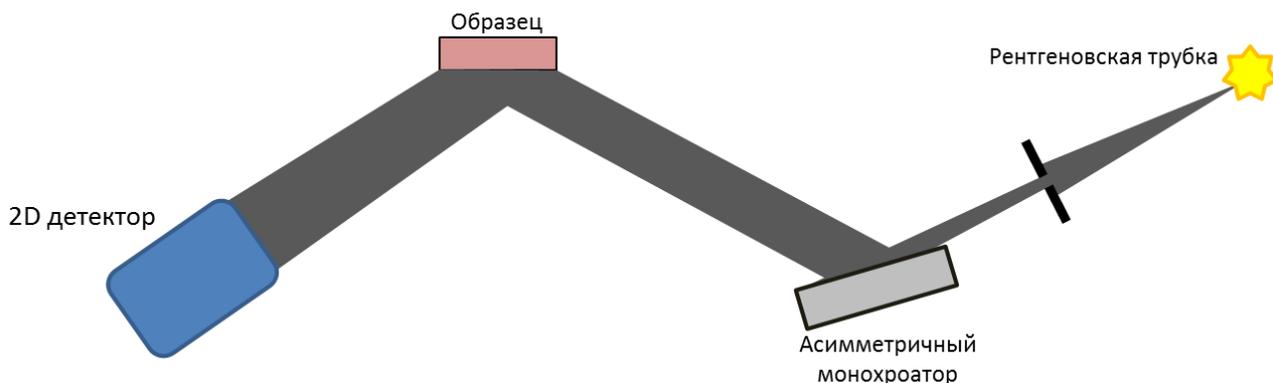


Рис. 3.16. Принципиальная схема рентгеновской топографии в геометрии Брэгга.

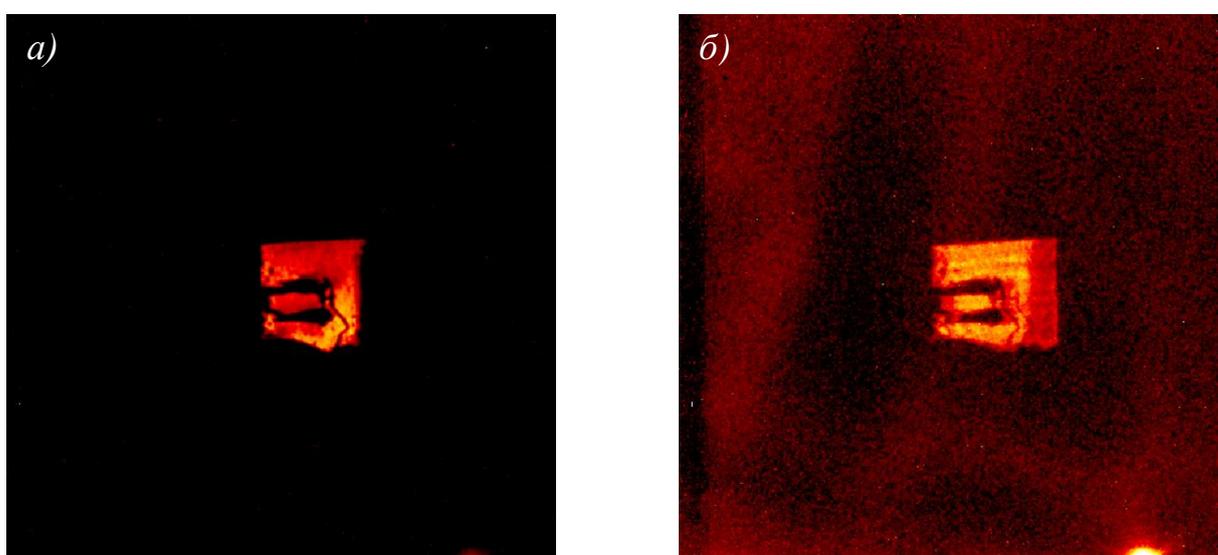


Рис. 3.17. Топограммы кристалла парателлурита измеренные в отсутствие электрического поля в статическом режиме (а) и при наличии поля (2 кВ/мм) в режиме сканирования по углу падения рентгеновского пучка на поверхность образца (б).

При воздействии на кристалл электрического поля напряженностью 2 кВ/мм бóльшая часть кристалла выходит из отражающего положения. В условиях внешнего поля в статическом режиме была измерена серия топограмм кристалла при различных углах отстройки от первоначального углового положения, соответствующего выполнению условий брэгговской дифракции для образца, не подверженного воздействию поля (**рис. 3.18**). На данных топограммах видно, что при различных углах падения рентгеновского пучка на исследуемый образец в отражающем положении оказывались различные области кристалла, что подтверждает гипотезу о возникновении доменов в

кристалле TeO_2 под воздействием постоянного электрического поля. Характерные размеры доменов, судя по полученным топограммам, также составляют несколько миллиметров, что согласуется с данными, полученными методом трехкристальной дифрактометрии.

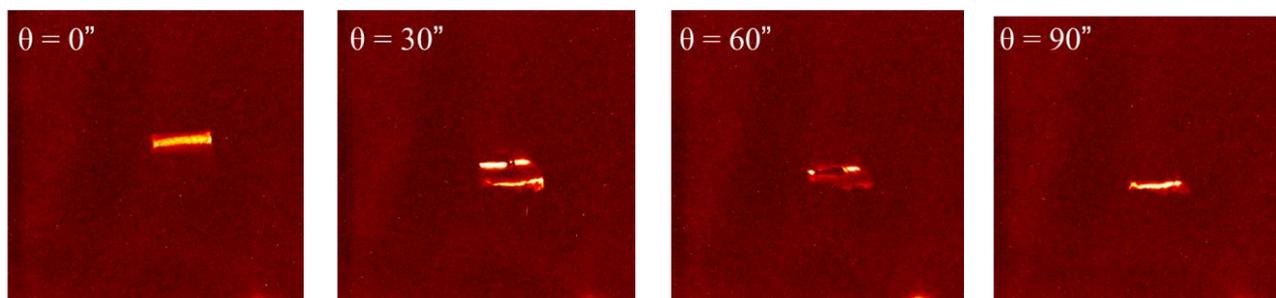


Рис. 3.18. Топограммы кристалла парателлурифта измеренные при наличии электрического поля (2 кВ/мм) в статическом режиме при различной отстройке по углу падения рентгеновского пучка на образец θ .

Также был проведен эксперимент по измерению топограммы кристалла парателлурифта при включенном внешнем поле в режиме сканирования по углу падения рентгеновского пучка на образец с большим временем накопления сигнала. В процессе эксперимента исследуемый кристалл непрерывно поворачивался относительно падающего пучка, а излучение, дифрагированное его различными областями, фиксировалось двухкоординатным детектором. Время экспозиции детектора в таком эксперименте равнялось длительности самого эксперимента. Полученная в такой схеме измерения топограмма (рис. 3.17 (б)) имеет тот же вид, что и топограмма кристалла, измеренная в статическом режиме в отсутствие поля. Это свидетельствует о том, что в кристалле TeO_2 при воздействии электрического поля не возникает других фаз, кроме исходной, тетрагональной фазы, и все образующиеся под действием поля домены оказываются в отражающем положении при различных углах падения пучка на образец, что подтверждает данные об их взаимной угловой разориентации, полученные методом трехкристальной дифрактометрии.

3.6. ВЫВОДЫ

Обнаружен новый тип неферроидных доменов в кристаллах парателлурита, образующихся при воздействии на кристалл постоянным электрическим полем и представляющих собой образования размером порядка несколько миллиметров, имеющих взаимную угловую разориентацию. Домены формируются в течение нескольких часов после приложения внешнего ЭП, после его выключения приблизительно за тоже время кристалл возвращается к исходному, монодоменному состоянию.

Подобные эффекты не были обнаружены в кристаллах ранее. Однако в более лабильных структурах, таких, например, как жидкие кристаллы, под воздействием внешнего ЭП в результате электроконвекции могут возникать серии статических дефектов, которые затем преобразовываются в бризероподобные структуры [82,83]. Кристаллы, как хорошо известно, представляют собой намного более жестко связанные трехмерные структуры. Однако, в парателлурите имеются два направления с весьма слабыми силами связи при сдвиговой деформации: (110) и $(1\bar{1}0)$. Это обстоятельство, по-видимому, облегчает образование двойников, но точный механизм их появления требует дополнительных исследований.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ МНОГОВОЛНОВОЙ ДИФРАКЦИИ И СТАНДАРТНОЙ ДВУХВОЛНОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Изучение природы описанного в предыдущей главе эффекта возникновения доменов в кристаллах парателлурита под воздействием постоянного электрического поля требует дополнительных исследований. Важной задачей при этом является изучение реальной структуры кристалла в исходном состоянии, еще до воздействия на кристалл электрическим полем. Наличие и концентрация подверженных влиянию электрического поля дефектов кристаллической структуры могут во многом стать причиной структурных перестроек при его наложении. В данной главе описаны методики обнаружения и исследования статических дефектов в кристаллах парателлурита на основе рентгеновских методов фазочувствительной многоволновой дифракции и стандартной двухволновой дифрактометрии.

4.1. ИССЛЕДУЕМЫЙ ОБРАЗЕЦ

Исследуемый кристалл TeO_2 имел вид цилиндрической були диаметром 50 мм, выращенной в ИК РАН в экспериментальном режиме, при котором фронт кристаллизации отличался от плоского, что способствовало образованию дефектов (**рис. 4.1**). Исследуемая поверхность образца параллельна кристаллографическим плоскостям (110). Явление многоволновой дифракции в кристаллах парателлурита описано в [84,85]. Перед проведением рентгеновских экспериментов поверхность кристалла была обработана методом химического травления для удаления нарушенного слоя и, как следствие, улучшения качества дифракционной картины. В качестве травителя использовалась щелочь КОН.



Рис. 4.1. Исследуемый образец кристалла TeO_2

4.2. РАСЧЕТ АППАРАТНОЙ ФУНКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА И ЕЕ УЧЕТ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ДВУХКРИСТАЛЬНЫХ КРИВЫХ ДИФРАКЦИОННОГО ОТРАЖЕНИЯ

Как известно (см., например, [86-88]), бездисперсионная схема двухкристального дифрактометра в своей классической трактовке предполагает, что двухкристальная кривая дифракционного отражения представляет собой одну узкую (порядка нескольких угловых секунд) линию с полушириной, несколько превышающей величину полуширины так называемой «собственной» кривой дифракционного отражения, на которое настроены кристалл-монохроматор и образец. С другой стороны, в [89] показано, что учет аппаратной функции двухкристального дифрактометра, включающей в себя спектральное распределение падающего характеристического излучения рентгеновской трубки, а также учитывающей влияние щелевых коллиматоров, используемых для выделения основной характеристической линии, приводит к появлению на кривой дифракционного отражения (КДО) дополнительного вклада соседней линии характеристического излучения.

В настоящее время метод измерения и анализа кривых дифракционного отражения (КДО) (см. [86-91]) является одним из основных высокочувствительных инструментов неразрушающей диагностики совершенства кристаллических материалов, в частности, объемных и поверхностных дефектов в

монокристаллах, тонких пленках, а также многослойных кристаллических структурах. Высокая эффективность метода достигается в результате прецизионного измерения КДО с помощью двухкристального дифрактометра в квазибездисперсионной $(m,-n)$ -схеме, когда расположенные плоскопараллельно друг другу пластины кристалла-монохроматора и подложки исследуемого образца подбираются таким образом, чтобы значения межплоскостных расстояний выбранных для них дифракционных отражений были равны или очень близки друг другу. При этом снимаются жесткие ограничения на угловую расходимость падающего пучка рентгеновского излучения, что в свою очередь позволяет использовать интенсивность падающего пучка, пропускаемого системой коллимирующих щелей двухкристального дифрактометра, в пределах всей его спектральной ширины [86,88].

Действительно, в общем случае бездисперсионные КДО описываются как свертка собственных коэффициентов дифракционного отражения образца и кристалла-монохроматора, $P_h^{(\eta)}(\vartheta + \theta, \lambda)$ и $P_M^{(\eta)}(\vartheta, \lambda)$, с «весовыми» функциями (θ) -углового и (λ) -спектрального распределений падающего рентгеновского излучения (соответственно, функции $g_s(\theta)$ и $g_\lambda(\lambda)$ ($\int d\theta g_s(\theta) = 1$, $\int d\lambda g_\lambda(\lambda) = 1$)).

Для двухкристального дифрактометра в бездисперсионной схеме выражение для КДО $P_D^{(\eta)}(\vartheta)$ записывается в следующем виде

$$P_D^{(\eta)}(\vartheta) = \int d\lambda g_\lambda(\lambda) \int d\theta g_s(\theta) P_M^{(\eta)}\left(\theta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan \Theta_B\right) P_h^{(\eta)}\left(\vartheta + \theta - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_1} \tan \Theta_B\right), \quad (30)$$

где η – поляризация падающего излучения, $\eta = \sigma, \pi$; ϑ – угловая отстройка образца от точного угла Брэгга Θ_B для выбранного отражения, отвечающего основной длине волны λ_1 падающего излучения [89,91,92].

Используемые в данной формуле выражения для собственных коэффициентов брэгговского отражения от кристалла-образца $P_h^{(\eta)}(\theta)$ и кристалла-монохроматора $P_M^{(\eta)}(\theta)$ хорошо известны (см., например, [92]).

В случае экспериментов с использованием рентгеновской трубки с молибденовым анодом, падающее характеристическое излучение представ-

ляет собой две узкие α_1 - и α_2 -рентгеновские линии, разделенные по длинам волн λ_1 и λ_2 с помощью монохроматора на такое расстояние, что $\left| \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1} \operatorname{tg}\Theta_B \right| \gg \Delta\Theta_{B,1/2}$, где $\Delta\Theta_{B,1/2}$ - угловая полуширина выбранного брэгговского отражения, отвечающего длине волны λ_1 , $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$.

Отметим, что если для функций распределения $g_S(\theta)$ и $g_\lambda(\lambda)$ эффективная область углов падающего излучения много больше области, практически отвечающей области значений спектральной функции $g_\lambda(\lambda)$: $\Delta\theta_{\text{eff}} \gg \left| \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1} \operatorname{tg}\Theta_B \right|$, выражение (30) для КДО двухкристального дифрактометра $P_D^{(n)}(\theta)$ упрощается и переходит в соответствующее выражение для бездисперсионного КДО в виде однократного интеграла по угловой переменной θ .

В общем случае, когда значения $\Delta\theta_{\text{eff}}$ и $\left| \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1} \operatorname{tg}\Theta_B \right|$ сопоставимы друг с другом, для анализа расчетных и экспериментальных двухкристальных КДО необходимо проведение численных расчетов по точной формуле (30) с учетом аппаратных функций $g_\lambda(\lambda)$ и $g_S(\theta)$, задаваемых размером источника излучения (фокус рентгеновской трубки), а также конкретной геометрией расположения и размерами коллиматорных щелей двухкристального дифрактометра.

Спектральная функция $g_\lambda(\lambda)$ представляет собой суперпозицию двух узких линий характеристического излучения, а именно:

$$g_\lambda(\lambda) = \frac{2}{3\pi} \left\{ \frac{\delta\lambda_1}{(\lambda - \lambda_1)^2 + (\delta\lambda_1)^2} + 0.5 \frac{\delta\lambda_2}{(\lambda - \lambda_2)^2 + (\delta\lambda_2)^2} \right\}, \quad (31)$$

где $\frac{\delta\lambda_1}{\lambda_1} \cong \frac{\delta\lambda_2}{\lambda_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ и $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_1} = 6 \cdot 10^{-3}$, для излучения трубки с молибденовым анодом, соответственно.

Имея в виду численный расчет КДО по общей формуле (30), в дальнейшем использовалось спектральное распределение рентгеновского характеристического излучения (31). В качестве аппаратной функции углового

распределения $g_s(\theta)$ использована функция, введенная в [89], которая учитывает суперпозицию точечных источников излучения, расположенных вдоль линейного фокуса рентгеновской трубки с полушириной $2\sigma_x$ вдоль направления, перпендикулярного линии настройки кристалл-монокроматора. Эффективная область углов падения $\Delta\theta_{eff}$ определяется щелями S_1 и S_2 , с ширинами $S_1=S_2=S$. Аппаратная функция $g_s(\theta)$ в таком случае имеет вид:

$$g_s(\theta) = \frac{1}{\int d\theta \int_{x_1(\theta)}^{x_2(\theta)} dx e^{-x^2}} \int_{x_1(\theta)}^{x_2(\theta)} dx e^{-x^2} \quad (32a)$$

где пределы интегрирования определены следующим образом [89]:

$$\begin{aligned} x_1(\theta) &= -\frac{S/2 + |\theta|l_{1x}}{\sqrt{2}\sigma_x}, & x_2(\theta) &= \frac{S/2 - |\theta|l_{2x}}{\sqrt{2}\sigma_x}, \\ -\frac{\Delta\theta_{eff}}{2} < \theta < \frac{\Delta\theta_{eff}}{2}, & \Delta\theta_{eff} &= \frac{2S}{l_{12}} \end{aligned} \quad (32b)$$

а l_{12} и l_1, l_2 – оптические расстояния между обеими щелями и каждой из двух щелей и рентгеновской трубкой, σ_x – полуширина излучающего пятна рентгеновской трубки.

На **рис. 4.2** приведены функции углового распределения $g_s(\theta)$, рассчитанные по формулам (32) для различных значений ширины коллимирующих щелей $S_1 = S_2$: 50, 100, 200 и 300 мкм. Оптические расстояния двухкристального дифрактометра l_1, l_2 и l_{12} равны 0.54, 0.99 и 0.45 м, соответственно, а отвечающие им значения $\Delta\theta_{eff} = \frac{2S}{l_{12}}$ равны ($\times 10^{-4}$): 2.22, 4.44, 8.88, 11.10.

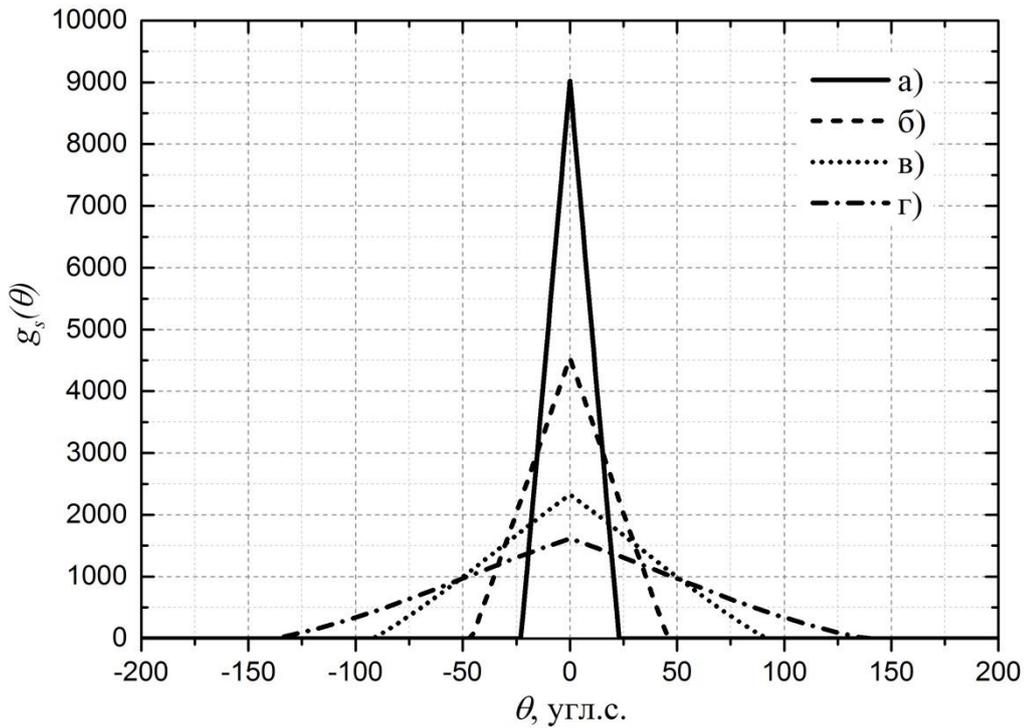


Рис. 4.2. Аппаратная функция углового распределения, рассчитанная по формулам (3) для различных значений ширины коллимирующих щелей $S=S_1=S_2$: 50 мкм (а), 100 мкм (б), 200 мкм (в), 300 мкм (г). Оптические расстояния двухкристального дифрактометра l_1 , l_2 и l_{12} равны 0.54, 0.99 и 0.45 м, соответственно.

Общие формулы (30)-(32) полностью описывают дифракционное отражение характеристического излучения от рентгеновской трубки в рассматриваемом случае двухкристального дифрактометра в бездисперсионной схеме. Эти формулы используются для проведения численных расчетов и сравнения экспериментальных и расчетных двухкристальных КДО применительно к дифракционному отражению характеристического K_α -излучения для различных значений ширины щелей S .

Прежде чем перейти к анализу результатов рассчитанных по (30)-(32), стоит привести здесь упрощенную формулу, которая получается из точной формулы (30) в предположении, что обе $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линии являются достаточно узкими, и их полуширины при пересчете на угловую шкалу в соответствии их отражением от кристалла-монокроматора меньше или порядка $\Delta\Theta_{B,1/2}$.

В этом случае, для расчетов двухкристалльных КДО вместо точной формулы (30) можно использовать упрощенную формулу в виде суперпозиции двух однократных сверток «собственных» коэффициентов отражения монохроматора и образца с «весовой» функцией углового распределения $g_s(\theta)$ для двух длин волн: основной длины волны λ_1 , отвечающей $K_{\alpha 1}$ -линии, и длины волны λ_2 , отвечающих $K_{\alpha 2}$ -линии:

$$P_D^{(\eta)}(\vartheta) = \frac{2}{3} \int d\theta g_s(\theta) P_M^{(\eta)}(\theta) P_h^{(\eta)}(\vartheta + \theta) + \frac{1}{3} \int d\theta g_s(\theta) P_M^{(\eta)}\left(\theta - \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1} \tan \Theta_B\right) P_h^{(\eta)}\left(\vartheta + \theta - \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1} \tan \Theta_B\right) \quad (33)$$

Приближенная формула (33) наряду с точной формулой (1) была использована для расчета КДО при различных ширинах коллимирующих щелей S : 50, 100, 200 и 300 мкм. На **рис. 4.3** приведены результаты численного расчета КДО по точной формуле (30) с учетом аппаратных функций (31) и (32) и по упрощенной формуле (33), отвечающих параметрам рентгенооптической схемы, описанным выше.

Таким образом, показано, что расчетные двухкристалльные КДО наряду с главным пиком, соответствующим основной длине волны λ_1 $K_{\alpha 1}$ -линии, на которую настроен дифрактометр, имеют слабовыраженный максимум, смещенный на угловое расстояние $\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1} \tan \Theta_B$ и отвечающий длине волны λ_2 $K_{\alpha 2}$ -линии (**рис. 4.3**).

Впервые, на это свойство двухкристалльных КДО, получаемых в бездисперсионной схеме в случае использования рентгеновской трубки было указано авторами работы [89].

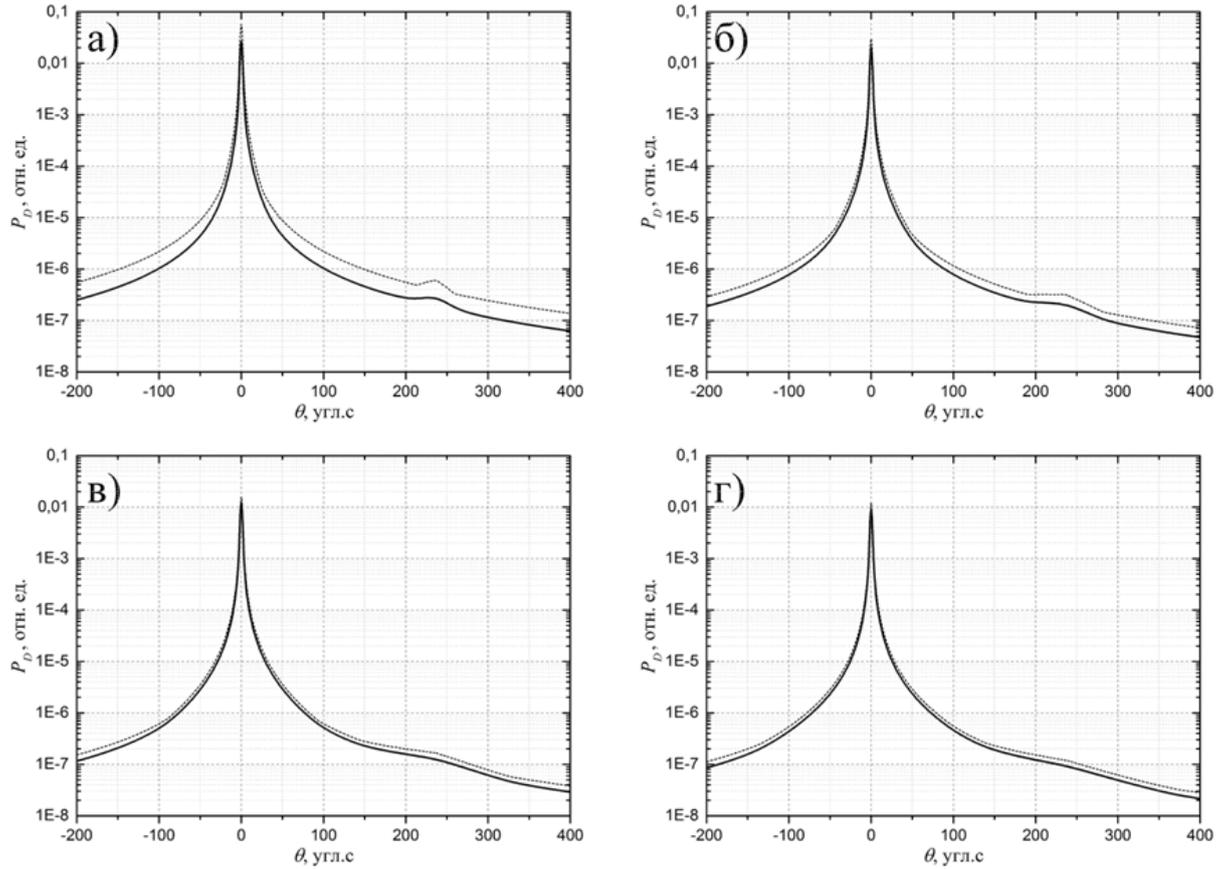


Рис. 4.3. Теоретические КДО, рассчитанные по точной (1) (сплошная линия) и приближенной (4) (пунктирная линия) формулам для различных значений ширины коллимирующих щелей $S = S_1 = S_2$: 50 мкм (а), 100 мкм (б), 200 мкм (в), 300 мкм (г).

Отметим, что в предельном случае, когда эффективная область значений аппаратной функции $\Delta\theta_{eff} \gg \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1} \text{tg}\Theta_B$, точная формула (30) с точностью,

порядка $O\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_1 \Delta\theta_{eff}} \text{tg}\Theta_B\right)$ переходит в соответствующее выражение для КДО

«абсолютно» бездисперсионного двухкристального дифрактометра [92]. В частности, эту тенденцию легко проследить на примере КДО, приведенных на рис. 4.3 (а-г), рассчитанных по точной (30) и приближенной (33) формулам, соответственно. Данный кривые хорошо согласуются друг с другом, что подтверждается совпадением угловых положений, формы и относительных интенсивностей пиков КДО характеристических линий $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий.

В заключение можно сказать, что теоретический подход, использованный в данной работе для расчета двухкристалльных КДО в бездисперсионной схеме, справедлив также для рентгеновских трубок с анодом из др. материала, например, меди, вольфрама и т.п.

4.3. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент по пространственному исследованию дефектной структуры кристалла парателлуриита методами многоволновой дифракции и двухволновой дифрактометрии проводился на полуавтоматическом рентгеновском спектрометре АССВ-1, конструкция которого аналогична конструкции дифрактометра ТРС-К. Схема сканирования поверхности образца представлена на **рис. 4.4**. Для локального исследования структуры кристалла парателлуриита производилось измерение двухволновых и многоволновых КДО в разных точках поверхности образца, расположенных вдоль одного из диаметров кристаллической булы, составляющего угол 7° с направлением $[1\bar{1}0]$, так как интерес представляло исследование распределения дефектов вдоль фронта кристаллизации. Всего было исследовано 18 точек поверхности, с шагом 0,5 см. (**рис. 4.5**).

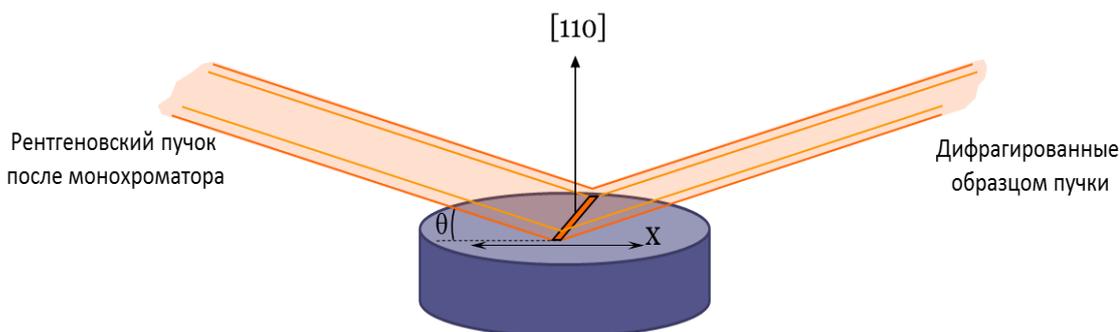


Рис. 4.4. Схема пространственного исследования дефектной структуры кристалла парателлуриита рентгенодифракционными методами.

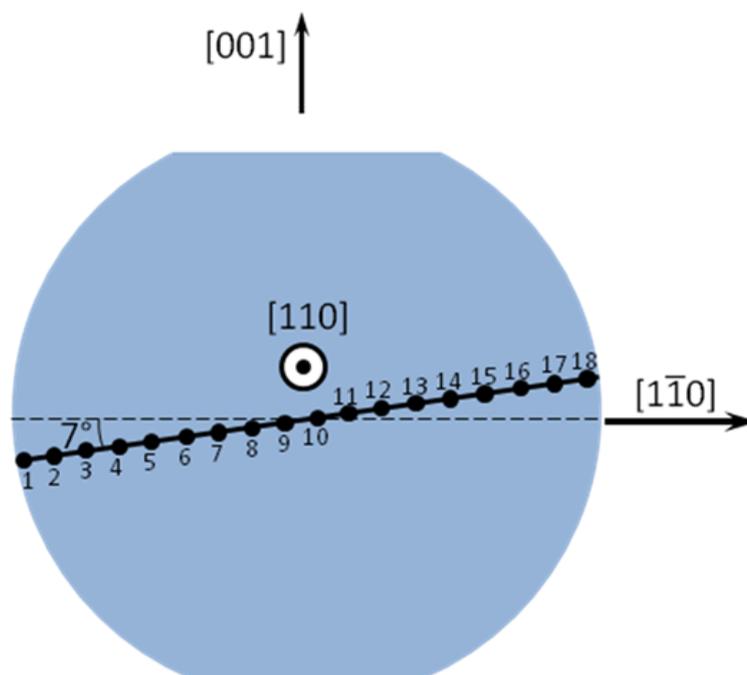


Рис. 4.5. Кристаллографическая ориентация и направление пространственного сканирования поверхности исследуемого кристалла парателлурифта.

В работе использован один из возможных случаев реализации многоволновой дифракции в кристалле парателлурифта. В качестве рефлексов, используемых для настройки компланарной схемы, были выбраны рефлексы (220) и (371). Выбор данной пары рефлексов обусловлен ориентацией поверхности исследуемого образца и выполнением для них условий многоволновой дифракции. Кроме того, рефлекс (220) обладает интенсивностью, на несколько порядков большей, чем рефлекс (371), что в значительной степени облегчает наблюдение эффекта интерференционного взаимодействия. Измерения проводились в двухкристальной схеме, в геометрии Брэгга. В качестве монохроматора был использован монокристалл Si(220), который был подобран таким образом, чтобы свести к минимуму эффект дисперсионности рентгенооптической схемы для рефлекса (220) кристалла TeO₂. Запись интенсивности дифрагированных пучков производилась с помощью двух сцинтилляционных NaI детекторов.

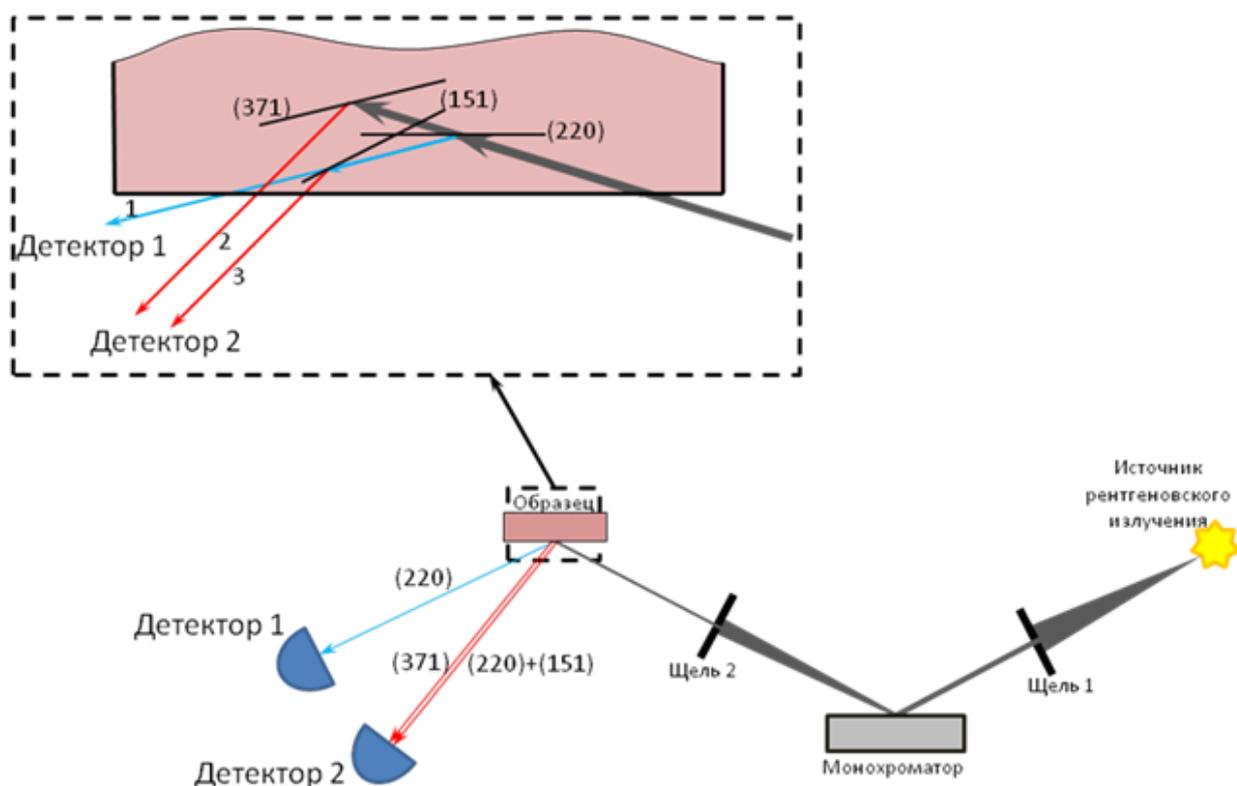


Рис. 4.6. Схема реализации эксперимента по многоволновой дифракции в кристалле парателлурита.

При реализации такой многоволновой схемы в кристалле помимо однократно отраженных плоскостями (220) и (371) рентгеновских пучков (пучки 1 и 2 на рис. 2 соответственно) существует еще пучок, последовательно отраженный плоскостями (220) и (151) (пучок 3 на **рис. 4.6**). Рефлекс (151) называется связующим [93]: вектор его обратной решетки определяется разностью векторов обратных решеток основных рефлексов (371) и (220). В результате такого переотражения пучок 3 будет распространяться в том же направлении, что и пучок 2, дифрагированный плоскостями (371). При этом сохраняются условия их когерентности, что приводит к интерференции. Пучки 2 и 3 проходят различный путь в исследуемом кристалле и, следовательно, набегают определенная разность фаз между ними, определяющая характер этого интерференционного взаимодействия. При изменении угла падения рентгеновского излучения на образец, пути, пройденные в кристалле пучками 2 и 3, будут изменяться, что приведет к изменению разности фаз и, как следствие, характера интерференционного взаимодействия. Таким образом,

при записи кривых дифракционного отражения рефлексов (220) и (371) наблюдается искажение формы КДО рефлекса (371) в области существования частично переотражаемого плоскостью (151) рефлекса (220), вызванное интерференционным взаимодействием этих рефлексов (рис. 4.7). Характер этого искажения напрямую зависит от фазовых соотношений взаимодействующих рентгеновских волн и является очень чувствительным к деформациям кристаллической структуры, поскольку данные деформации изменяют длину путей, пройденных дифрагированными пучками в кристалле, а, следовательно, и их соотношение фаз.

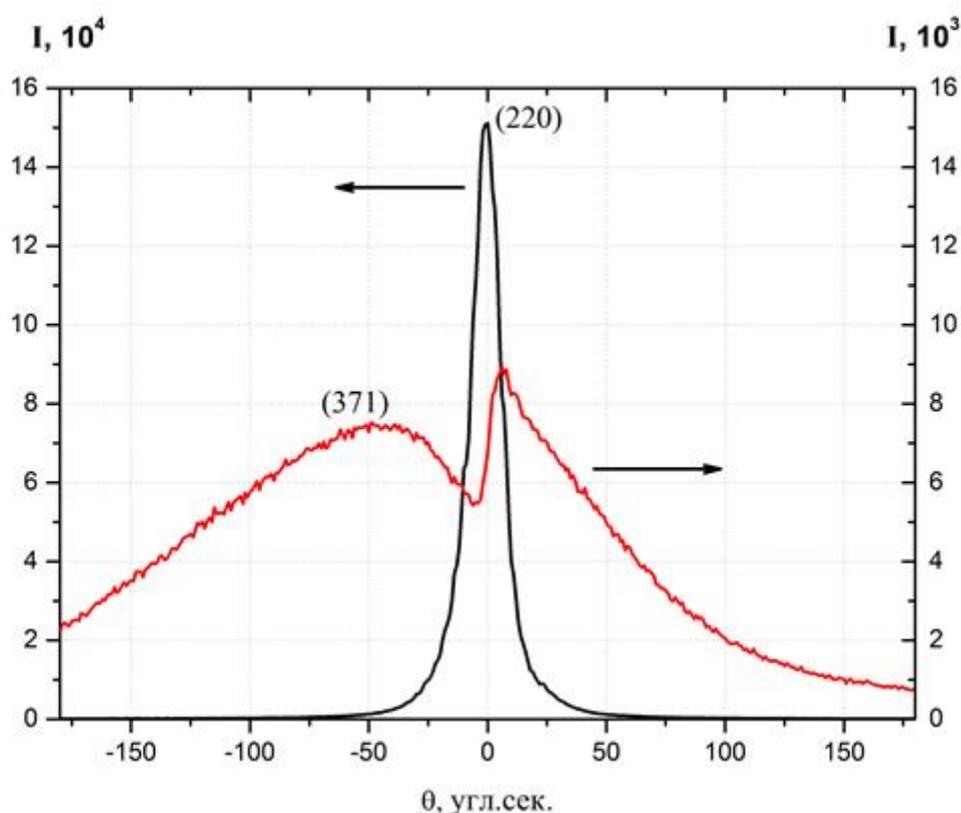


Рис. 4.7. Кривые дифракционного отражения рефлексов (220) и (371), находящиеся в условиях многоволновой дифракции.

Для записи кривых дифракционного отражения рефлексов (220) и (371) производилось сканирование по углу падения рентгеновского пучка, осуществляемое посредством поворота исследуемого кристалла при помощи прецизионного гониометра с шагом 1 угл.сек.

4.4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

После пространственного сканирования поверхности исследуемого кристалла TeO_2 были построены графики кривых дифракционного отражения (КДО) рефлексов (220) и (371) (**рис. 4.8**). В точке 3 поверхности исследуемого образца (**рис. 4.5**) на КДО рефлекса (371) в области совпадения с условием дифракции для рефлекса (220) видна типичная дисперсионная кривая, отражающая интерференцию прямой дифракции (371) и двойной дифракции посредством семейств атомных плоскостей (220) и (151) (**рис. 4.6**). Такие же кривые наблюдались в большинстве из 18 измеренных точек. В точках 4 и 5 поверхности кристалла, соответствующих дефектной области кристалла, кривая дифракционного отражения (220) оказывается несколько уширенной, в то время как дисперсионная часть кривой (371) искажается существенно (**рис. 4.8(а)**). В точке 6 КДО (220) практически возвращается к форме, соответствующей идеальному кристаллу, тогда как для многоволнового взаимодействия дисперсионная часть, определяемая соотношением фаз взаимодействующих волн (волны от прямой дифракции через рефлекс (371), и от многоволновой дифракции через рефлексы (220) и (151)), все еще сильно отличается от кривой для совершенного кристалла (**рис. 4.8(б)**). При дальнейшем сканировании по образцу кривые дифракционного отражения возвращаются к виду, показанному на **рис. 4.7** и характеризующему идеальный кристалл.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты указывают на то, что многоволновая дифракция за счет влияния на нее фазы рентгеновских волн более чувствительна к обнаружению дефектов в кристалле, чем стандартная двухволновая дифракция.

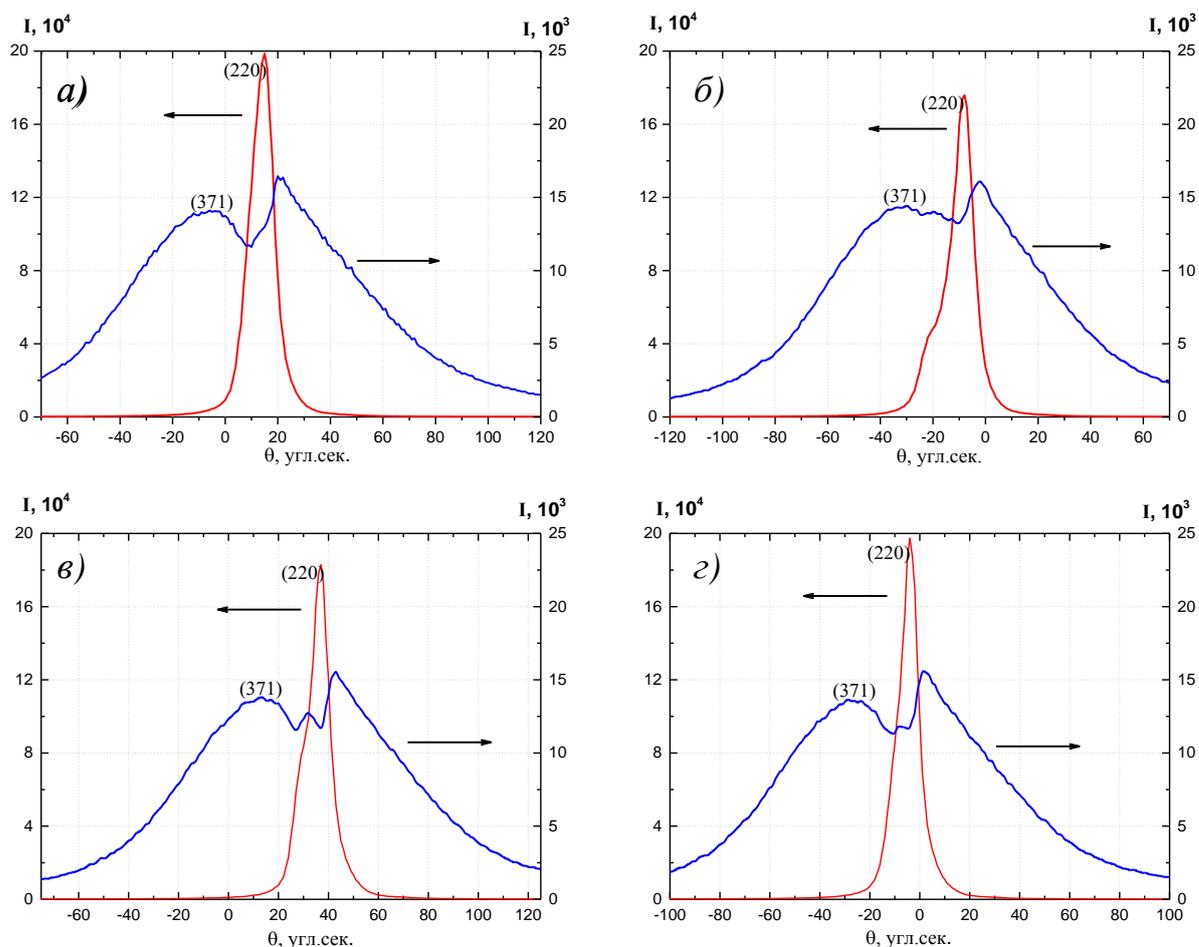


Рис. 4.8. Кривые дифракционного отражения рефлексов (220) и (371), находящиеся в условиях многоволновой дифракции, измеренные в бездефектной (а) и дефектной (б-г) областях поверхности исследуемого образца. На (в) и, особенно, (г) уширения двухволновой кривой отражения (220) уже практически не наблюдается, в то время как многоволновая область отражения (371) отличается от отражения от бездефектной области (а) весьма заметно.

4.5. ВЫВОДЫ

В данной работе впервые экспериментально продемонстрированы возможности многоволновой дифракции для детального изучения дефектной структуры кристаллов. С учетом тех перспектив, которые открывает в изучении особенностей кристаллической структуры многоволновая дифракция, следующими шагами должно быть дальнейшее освоение и усовершенствование описанной методики и независимое изучение проявленных дефектов другими методами.

ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработан аппаратно-программный комплекс на базе трехкристального рентгеновского спектрометра (установлен блок анализатора, изготовлен держатель образцов для их исследования в условиях внешнего электрического поля), 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 подбора 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, имеющих взаимную угловую разориентацию, но одинаковый параметр решетки 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 парателлуриата 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Е. Благоев, М.В. Декапольцев, М.В. Ковальчук, В.В. Лидер, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1003–1008.
2. А.Е. Благоев, М.В. Ковальчук, В.Г. Кон, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 12 – 17.
3. А.Е. Благоев, 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.
4. М. А. Андреева, В. А. Бушуев, Е. Н. Овчинникова, А. П. Орешко, И. Р. Прудников и А. Г. Смехова, Численные эксперименты в задачах рентгеновской оптики, под ред. А. С. Илюшина, Москва: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. 149 с.
5. W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue, Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. München: Verlag der Königlich-Bayerischen Akademie der Wissenschaften, 1912. P. 303–322.
6. Б.К. Вайнштейн. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 1. Симметрия кристаллов. М.: Наука, 1979. 384 с.
7. W.H. Bragg and W.L. Bragg. // Proc. R. Soc. Lond. 1913. V. 88. №605. P. 428-438.
8. D.K. Bowen, B.K. Tanner. High Resolution X-ray Diffractometry and Topography. London: CRC Press, 1998. 264 p.
9. К.А. Путилов, В.А. Фабрикант. Курс Физики. Том III. Оптика. Атомная физика. Ядерная физика. М.: ГИ ФМЛ. 1963. 636 с.
10. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
11. М. П. Шаскольская, Кристаллография, М.: Высшая школа, 1976. 376 с.
12. В. В. Лидер, Фазочувствительные рентгеновские методы характеристики конденсированных сред. М.: Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, 2009. 96 с.

-
13. A. Yu. Kazimirov, M. V. Kovalchuk, V. G. Kohn // *Acta Cryst.* 1990. V. A46. P. 643-649
14. P. F. Fewster, N. L. Andrew // *J. Appl. Cryst.* 1995. № 28. P. 451-458.
15. А. Е. Благоев, М. В. Декапольцев, М. В. Ковальчук, В. В. Лидер, Ю. В. Писаревский и П. А. Просеков // *Кристаллография.* 2010. Т. 55, № 6, С. 1133-1138,
16. S. Isomae, S. Kishino, Takagi et al. // *J. Appl. Cryst.* 1976. V.9. P. 342
17. О. Г. Козлова, *Рост и морфология кристаллов*, М.: Издательство Московского Университета, 1973. 327 с.
18. А.О. Окунев, Г.А. Верозубова, В.А. Стащенко, Ч. Янг // *Вестник Новгородского государственного университета.* 2013. Т. 1. № 75. С. 120-124
19. Е.М. Байтингер, Н.А. Векессер, И.Н. Ковалев, А.Н. Бехтерев, В.В. Викторев. // *Вестник ЮУрГУ.* 2012. № 11. С. 56-59.
20. В.И. Орлов, В.И. Никитенко, Р.К. Николаев, И.Н. Кременская, Ю.А. Осипьян // *Письма в ЖЭТФ.* 1994. Т. 59. В. 10. С. 667-670.
21. В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров, М.М. Климантов. // *Физика твердого тела.* 2009. Т. 51. В. 4. С. 800-802.
22. Д.В. Штанский. // *Рос. Хим. Ж.* 2002. Т. XLVI. №5. С. 81-89.
23. Ю.А. Дроздов, А.О. Окунев, В.А. Ткаль, И.Л. Шульпина // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2003. Т. 69. №1. С. 24-29.
24. И. А. Прохоров, Ю. А. Серебряков и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2007. №5. С. 36-41.
25. В.В. Лидер // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73. №12. С. 25-30.
26. А.В. Бузмаков, Д.А. Золотов, В.Е. Асадчиков, И.С. Смирнов, В.Н. Шкурко, А.Э. Волошин // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 3. С. 426-430.
27. Э. В. Суворов, И. А. Смирнова // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. В. 12. С. 2325-2329.
28. Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словохотов. // *Успехи химии.* 2001. В. 70. №5. С. 429-463.

-
29. П. К. Кашкаров и В. Ю. Тимошенко. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности, М.: Пульс, 2008. 125 с.
30. J. Curie, P. Curie // *Bulletin de la Société minéralogique de France*. 1880. № 3. P. 90-93,
31. G. Lippman // *Annales de chimie et de physique*. 1881. № 24. P. 145.
32. J. Curie, P. Curie. // *Proceedings of the Academy of Sciences*. 1881. № 93. P. 1137 – 1140.
33. А. А. Белов и А. В. Степанов. Кварцевые резонаторы. М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 18 с.
34. Л.А. Шувалов, А.А. Урусовская, И.С. Желудев и др. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 4. Физические свойства кристаллов. М., Наука, 1981. 496 с.
35. Г. С. Ландсберг. Оптика. М.: Наука, 1976. 928 с.
36. М. Борн и Э. Вольф. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 720 с.
37. В. Н. Шарапов, М. П. Мурсиенко и Е. В. Шарапова, Пьезоэлектрические датчики, под ред. В. М. Парапова. М.: Техносфера, 2006. 632 с.
38. В. В. Земляков, В. Л. Земляков // *Измерительная техника*. 2002. №4. С. 52-55.
39. Л. И. Глюкман. Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы. М.: Радио и Связь, 1981. 232 с.
40. М. И. Ярославский и А. Г. Смагин. Конструирование, изготовление и применение кварцевых резонаторов. М.: Энергия, 1971. 168 с.
41. G.W. Fox and P.H. Carr // *Phys. Rev.* 1931. V. 37. P. 1622.
42. G.W. Fox and J.M. Cork // *Phys. Rev.* 1931. V. 38. P. 1420.
43. C.S. Barret and C.E. Howe // *Phys. Rev.* 1932 V. 39. P. 889.
44. M.Y. Colby and S. Harris // *Phys. Rev.* 1933. V. 43. P. 562.
45. S. Nishikawa, Y. Sakisaka, I. Sumoto // *Phys. Rev.* 1933. V. 43. P. 363.
46. G.E.M. Jauncey and J.H. Deming // *Phys. Rev.* 1935. V. 48. P. 462.
47. A. Nemejcova and J. Broz. // *Phys. Rev.* 1938. V. 54. P. 379.
48. A.S. Bhalla et al. // *Phys. Stat. Sol.* 1971.V. 7. P. 335-339.
49. G.R. Barsch. // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. P. 575-586.

-
50. S. Annaka // *J. Appl. Cryst.* 1977. V. 10. P. 354-355.
51. S.V. Gorfman, V.G. Tsirelson, U. Pietsch. // *Acta Cryst.* V. A61. P. 387-396.
52. S.V. Gorfman, V.G. Tsirelson, A. Pucher, W. Morgenroth, U. Pietsch. // *Acta Cryst.* V. A62. P. 1-10.
53. S. Gorfman, O. Schmidt, U. Pietsch, P. Becker, L. Bohaty // *Z.Kristallogr.* 2007. V. 222. P. 396-401.
54. O. Schmidt, S. Gorfman, U. Pietsch // *Cryst. Res. Technol.* 2008. V. 43. N. 11. P. 1126-1132.
55. Y.H. Yu, M.O. Lai, L. Lu. // *Phys. Scr.* 2007. V. T129. P. 353-357.
56. L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J. N. Sherwood, K. J. Roberts // *Phys. Rev. Letters.* 1998. V. 81. № 24. P. 5426-5429.
57. Z. Wang, D. Yuan, L. Pan, X. Cheng // *Appl. Phys. Lett.* 2003. № 77. P. 683–685.
58. J. Bohm, E. Chilla, C. Flannery, H. J. Frohlich, T. Hauke, R. B. Heimann, M. Hengst, U. Straube // *Journal of Crystal Growth.* 2000. № 216. P. 293-298.
59. И. А. Андреев // *Журнал технической физики.* 2006. Т. 76. № 6, С. 80-86.
60. В. В. Юнин, Т. И. Овсецина, Е. В. Чупрунов, Б. В. Милль, Б. А. Максимов, В. Н. Молчанов и Г. К. Фукин // *Вестник ННГУ.* 2004. № 1. С. 75-80.
61. А. П. Дудка, Б. В. Милль, Ю. В. Писаревский // *Кристаллография.* 2009. Т. 54. № 4. С. 599-607.
62. М.П. Шаскольская. *Кристаллография.* М.: Высш. шк., 1984. 376 с.
63. М.В. Ковальчук, А.В. Таргонский, А.Е. Благов, И.С. Занавескина, Ю.В. Писаревский // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 5. С. 886-889.
64. М.В. Ковальчук, Э.К. Ковьев, Ю.М. Козелихин, А.В. Миренский, Ю.Н. Шилин. // *Приборы и Техника эксперимента.* 1976. №1. С. 194-196.
65. N.S. Kozlova, E.V. Zabelina, O.A. Buzanov, V.V.Geraskin // *Abstract Booklet of 9th European Conference on Applications of polar Dielectrics, (ECAPD IX, Roma) Roma, Italy.* 2008. P. 247.
66. M.A. Dubinskii and L.D. Merkle // *in Proceedings of the Conference on Advanced Solid-State Photonics. Santa Fe, New Mexico.* 2004. V. 94, P. 451.

-
67. В.И. Балакший, И.Б. Волошинов, Г.А. Князев и Л.А. Кулакова, Исследование акустооптических характеристик кристаллов теллура в режиме анизотропной дифракции света. М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2008. Т. 78, № 10, С. 87-95.
68. V.A. Lomonov, Y.V. Pisarevski, N.L. Sizova, I.M. Silvestrova, S.I. Dohnovskaya, M.N. Cholokov // *Crystal Research and Technology*. 1992. Т. 27. № 7. P. 981-987.
69. N. Uchida, Y. Ohmachi // *Journal of Applied Physics*. 1969. V. 40. P. 4692.
70. Y. Ohmachi, N. Uchida // *Journal of Applied Physics*. 1970. V. 41, P. 2307.
71. A.Yu. Gufan, Yu.M. Gufan, Z.Jiao, X.-F. Xu // *Physics of the Solid State*. 2006. V. 48. P. 348.
72. N.F. Declercq, N.V. Polikarpova, V.B. Voloshinov, O. Leroy, J. Degrieck // *Ultrasonics*. 2006. V. 44. P. 833-837.
73. E.F. Skelton, J.L. Feldman, C.Y. Liu, I.L. Spain // *Physical Review*. 1976. V. B13. № 36. P. 2605.
74. P.S. Peercy, I.J. Fritz, «Pressure-Induced Phase Transition in Paratellurite (TeO₂)» *Physical Review Letters*, т. 32, № 9, p. 466, 1974.
75. S. V. Akimov, E. F. Dudnik, V. M. Duda, A. N. Tomchakov, *Ferroelectrics*, т. 307, № 1, p.13-18, 2004.
76. С.В. Акимов, В.М. Дуда, Е.Ф. Дудник, А.И. Кушнерев и А.Н. Томчаков // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. № 6. С. 1010.
77. P. Toledano, M.M. Fejer, B.A. Auld // *Physical Review*. 1983. V. 27. № 9. P. 5717.
78. P.S. Peercy, I.J. Fritz, G.A. Samara // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1975. № 36. P. 1105.
79. D. B. McWhan, R. J. Birgeneau, W. A. Bonner, H. Taub, J. D. Axe // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1975. V. 8. P. 81.
80. T. G. Worlton, R. A. Beyerlein // *Physical Review*. 1975. V. B12. № 9. P. 1899.
81. Kazimirov A. Yu., Kovalchuk M. V. and Kohn V. G. // *Acta Cryst*. 1990. V. A46. P. 643-649.

-
82. Swanson B. I., Brozik J. A., Love S. P., Strouse G. F., Shreve A. P., Bishop A. R. and Wang W.-Z. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 3288.
83. Flach S. // *Phys. Rev.* 1998. V. E 58. P. 4116.
84. А.Е. Благоев, М.В. Ковальчук, В.Г. Кон, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков // *Кристаллография.* 2010. Т. 55. № 1. С. 12-17.
85. А.Е. Благоев, М.В. Ковальчук, В.Г. Кон, Э.Х. Мухамеджанов, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков // *Поверхность.* 2011. № 9. С. 12-17.
86. Hart M. // *Lecture Notes in Physics. Imaging Processes and Coherence in Physics.* 1980. V. 112. P. 325-335.
87. Matsushita T., Ishikawa T., Oyanagi H. // *Nucl. Instrum. Methods.* 1986. V. A246. P. 377.
88. A. Erko, M. Idir, Th. Krist, G. Michette // *Modern Developments in X-Ray and Neutron Optics*, Eds.: Springer. 2008. 541 p.
89. М.А. Чуев, Э.М. Пашаев, В.В. Квардаков, И.А. Субботин // *Кристаллография.* 2008. Т.53. № 5. С. 780.
90. А.Г. Сутырин, Д.Ю. Прохоров // *Кристаллография.* 2006. Т. 51. № 5. С.570.
91. F.N. Chukhovskii // *Acta Cryst.* 2009. V. A65. P. 39.
92. Z.G. Pinsker // *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals.* Springer Softcover reprint of the original 1st ed. 1978. 511 p.
93. S.-L. Chang // *Crystallography Reviews.* 1987. V. 1. P. 87.