

УДК 539.26; 538.913; 539.32; 537.31; 537.222

*На правах рукописи*

Куликов Антон Геннадьевич

**ОБРАЗОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР В КРИСТАЛЛАХ  
ПАРАТЕЛЛУРИТА И ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ ПРИ МИГРАЦИИ  
НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Специальность 01.04.18. – Кристаллография, физика кристаллов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2020

Работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН).

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

Официальные оппоненты: **Менушенков Алексей Павлович**  
доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твёрдого тела и наносистем Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

**Солдатов Александр Владимирович**  
доктор физико-математических наук, профессор, директор Международного исследовательского института интеллектуальных материалов ФГАОУВО «Южный федеральный университет».

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» (БФУ им. И. Канта).

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г. в \_\_\_ часов \_\_\_ минут на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <https://kif.ras.ru>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 002.114.01  
кандидат физико-математических наук

\_\_\_\_\_ К.В. Фролов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В последнее время большой интерес вызывает исследование возможности контролируемого изменения локальной дефектной структуры материала с целью управления его структурной организацией и функциональными свойствами. Одним из эффективных путей разработки указанных систем считается создание двумерных структур с заданными свойствами. В настоящее время подобные структуры формируются с помощью ряда технологий, таких как метод Ленгмюра-Блоджетт для получения тонких пленок [1], эпитаксиальный рост для создания полупроводниковых интерфейсов [2], с помощью различных наноразмерных материалов [3] и др. Однако, вышеперечисленные технологии предусматривают создание заранее заданных структур с неизменяющимися характеристиками и свойствами.

В последнее время создаются механизмы контролируемого локального изменения структурной организации материала за счет внешних воздействий. Так, в монокристаллах перестройка структуры может быть реализована в процессе миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле по аналогии с жидкими электролитами и электретами [4]. Данные процессы могут приводить к образованию новых фаз и свойств в локальной приповерхностной области кристалла. Причиной структурных изменений является перераспределение носителей заряда ионного типа и возникновение электрических полей вблизи электродов кристалла, напряженность которых в несколько раз превышает внешнее поле [5]. В ряде случаев дебаевская длина экранирования даже для диэлектриков может составлять значения в несколько сотен микрон и менее. Формирование приповерхностных слоев во внешнем электрическом поле происходит за времена пропорциональные удельному сопротивлению, а при использовании высокоомных (с сопротивлением выше  $10^{10}$  Ом·м) диэлектриков за сравнительно большие времена порядка секунд и более [6]. Подобные структурные образования в кристаллах представляют интерес для их применения в качестве накопителей энергии, в системах записи и хранения информации, а также в микроэлектронике, например, в мемристорах [7].

Для изучения подобных процессов в кристаллах обычно используются электрофизические методы, которые позволяют оценивать характеристики лишь интегрально по объему. Переход к материалам с новыми свойствами стимулирует развитие методов изучения их структуры *in-situ*, среди которых стоит выделить целый класс, основанный на использовании рентгеновского излучения.

Рентгеновские методы дают возможность проведения количественных исследований с высоким пространственным и временным разрешением. Они хорошо подходят для исследования влияния внешних воздействий (температуры, давления, света, электромагнитных полей) на кристаллическую структуру. Их отличают неразрушающий характер и относительно высокая проникающая способность [8].

Чувствительность рентгеновских методов к смещению атомов в кристаллической решетке и возможность проведения прецизионных исследований динамики дефектной структуры кристаллов, делают актуальной задачу развития данных методов для изучения практически важных кристаллических материалов в условиях внешних воздействий, что, в свою очередь, необходимо для установления взаимосвязи структурных изменений в кристалле с его функциональными свойствами. При этом интерес представляют объекты с различным типом и различной подвижностью носителей заряда - ионов.

За более чем столетнюю историю применения рентгеновского излучения было развито большое количество рентгенодифракционных методов исследования кристаллической структуры как с использованием лабораторных дифрактометров, так и на мегаустановках – синхротронах и лазерах на свободных электронах. Метод рентгеновской дифрактометрии широко применяется для исследования структурного совершенства разнообразных кристаллических материалов и их свойств [9].

Однако, для решения более сложных структурных задач, таких как, например, исследование динамики перераспределения носителей заряда по глубине кристалла с высокой локальностью традиционного метода дифрактометрии становится недостаточно.

Метод рентгеновской дифрактометрии может быть существенно усовершенствован за счет использования более быстрых систем детектирования [10] и адаптивной изгибающей рентгеновской оптики для реализации милли- и микросекундного временного разрешения. Явление экстинкции рентгеновского излучения и зависимость глубины проникновения от энергии излучения и порядка дифракционного отражения позволяют использовать рентгеновское излучение для исследования структурной перестройки в монокристаллах с высоким временным и пространственным разрешением. Анализ динамики характеристик кривых дифракционного отражения (КДО) (полуширина, интегральная интенсивность, положение пика) отдельных рефлексов позволяет количественно оценивать такие параметры как степень совершенства кристаллической структуры, следить за кинетикой перемещения ионов и вакансий, а также определять изменения параметра кристаллической решетки.

### **Цели работы**

1. Развитие аппаратно-методической базы высокоразрешающей рентгеновской дифракции для прецизионного *in-situ* исследования быстропротекающих процессов, индуцированных постоянным внешним электрическим полем, в кристаллических материалах.

2. Изучение особенностей изменения дефектной структуры (прежде всего приповерхностной области) в кристаллах парателлурита и тетрабората лития в условиях наложения внешнего электрического поля.

В соответствии с поставленными целями **в работе решались следующие задачи:**

1. Разработка рентгенодифракционных методик с высоким временным разрешением (до 100 нс) для изучения влияния внешних воздействий.

2. Разработка рентгенодифракционных методик изучения распределения деформаций, индуцированных изменением концентрации носителей заряда, с высоким пространственным разрешением (до мкм) в кристаллах с ионной проводимостью под воздействием постоянного внешнего электрического поля.

3. Изучение динамики и анизотропии структурных изменений в приповерхностных слоях пьезоэлектрического кристалла парателлуриата под воздействием постоянного внешнего электрического поля.

4. Изучение динамики изменений реальной (дефектной) структуры в приповерхностных слоях полярного кристалла тетрабората лития под воздействием постоянного внешнего электрического поля.

### **Научная новизна**

1. Впервые на лабораторном источнике излучения достигнуто субмикросекундное временное разрешение в методе рентгеновской дифрактометрии для изучения влияния внешних воздействий.

2. Впервые определены временные и частотные характеристики элемента адаптивной изгибающей рентгеновской оптики для осуществления скоростной перестройки спектрально-угловых параметров рентгеновского пучка.

3. Предложена и экспериментально реализована методика оценки распределения деформаций, вызванных локализацией носителей заряда в приповерхностной области монокристалла, с использованием серии кратных дифракционных порядков с различной глубиной экстинкции.

4. Впервые рентгенодифракционными методами обнаружены и исследованы два типа эффектов, вызванных структурными изменениями в приповерхностных слоях монокристаллов парателлуриата за счет миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле. Первый эффект – уширение пика дифракционного отражения – связан с неоднородной по глубине пьезоэлектрической деформацией из-за возникновения градиента напряженности экранирующего электрического поля вблизи поверхности. Второй эффект – сдвиг дифракционного максимума – связан с деформацией кристаллической решетки из-за изменения концентрации дефектов.

5. В монокристаллах тетрабората лития по измерению интегральной интенсивности кратных порядков дифракционного отражения, отличающихся глубиной экстинкции в несколько раз, выявлено формирование во внешнем электрическом поле приповерхностного слоя скопления ионов лития у катода.

6. Впервые в тетраборате лития помимо вклада ионов лития зафиксирован вклад миграции вакансий кислорода при превышении пороговой напряженности внешнего

электрического поля вдоль полярной оси [001], приводящий к квази необратимому с длительным временем релаксации уширению дифракционного пика.

### **Практическая значимость**

Методика бесконтактной оценки распределения деформаций, индуцированных изменением концентрации носителей заряда по глубине, которая может быть использована для неразрушающего контроля структурной организации кристаллических материалов.

Создание и управление параметрами перестраиваемых внешним воздействием двумерных структур в монокристаллах перспективно для микроэлектроники и энергетики.

Методика лабораторной времяразрешающей дифрактометрии представляет интерес для изучения процесса миграции носителей заряда и дефектов при внешних воздействиях; в частности, актуальна для изучения динамики процессов во внешнем электромагнитном поле в кристаллах-мультиферроиках и перовскитах.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Рентгенодифракционная методика с субмикросекундным временным разрешением для *in-situ* исследования влияния внешнего воздействия электрическим полем на кристаллические объекты на доступном лабораторном источнике излучения.

2. Методика оценки распределения по глубине деформаций, вызванных локализацией скапливающихся у поверхности диэлектрического кристалла носителей заряда под действием электрического поля, основанная на сравнении параметров КДО при использовании серии кратных порядков дифракционного отражения. Определение толщины приповерхностного слоя индуцированных деформаций в парателлурите и тетраборате лития.

3. Результаты исследования структурных изменений в приповерхностных слоях кристаллов парателлурита, вследствие миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле, выявившие два механизма: а) за счет неоднородной по глубине пьезоэлектрической деформации; б) за счет изменения концентрации носителей заряда в экранирующем слое.

4. Разделение вкладов вакансий кислорода и ионов лития в картину рентгеновской дифракции в монокристаллах тетрабората лития при миграции носителей во внешнем электрическом поле.

5. Результаты исследования локализации ионов лития, скапливающихся под действием внешнего электрического поля у отрицательно заряженной поверхности монокристалла тетрабората лития, путем оценки относительного изменения параметров КДО кратных дифракционных порядков.

### **Личный вклад автора**

Автором проведена модернизация экспериментальной установки трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС-К) для реализации на ней времяразрешающих экспериментов по исследованию кристаллов в условиях внешнего воздействия электрическим полем. Все экспериментальные результаты получены автором диссертации лично. Также автором проведена обработка экспериментальных данных и сопоставление с расчетами. Исследуемые образцы парателлурита и тетрабората лития синтезированы в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН Ломоновым В. А. и Писаревским Ю. В. Моделирование двухкристальных КДО проводилось автором в соответствии с динамической теорией дифракции с учетом инструментальной функции дифрактометра совместно с Марченковым Н. В. и Аткиным И. И. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с соавторами публикаций Благовым А. Е. и Писаревским Ю. В.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием современного экспериментального оборудования и современного программного обеспечения, а также наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях и докладами на различных национальных и международных конференциях.

### **Апробация результатов работы**

Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались более чем на 35 международных и национальных конференциях. В том числе, докладывались на молодежном конкурсе научных работ ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН в 2018 г, на конференции международного союза кристаллографов IUCR в 2017 г, на Первом Российском кристаллографическом конгрессе в 2016 г, на конференции XFEL User Meeting и DESY Photon science в 2015 и 2018 гг.

### **Публикации**

В диссертацию включены результаты, представленные в 16 публикациях, из которых 6 статей в рецензируемых научных изданиях из списка Scopus, WoS и РИНЦ (см. [А1-А6] в списке авторских работ).

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 205 страниц, включая 75 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 226 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** содержится обоснование актуальности проводимых исследований, и излагаются цели диссертационной работы. Основные результаты диссертации включают разработку рентгенодифракционных методик исследования кристаллов в условиях внешних электрических полей и исследование приповерхностных структурных изменений в кристаллах парателлурита и тетрабората лития, вызванных миграцией носителей заряда. Отмечены новизна и практическая значимость работы, представлены сведения об апробации результатов работы и публикациях.

**Глава 1** носит обзорный характер и включает в себя два раздела.

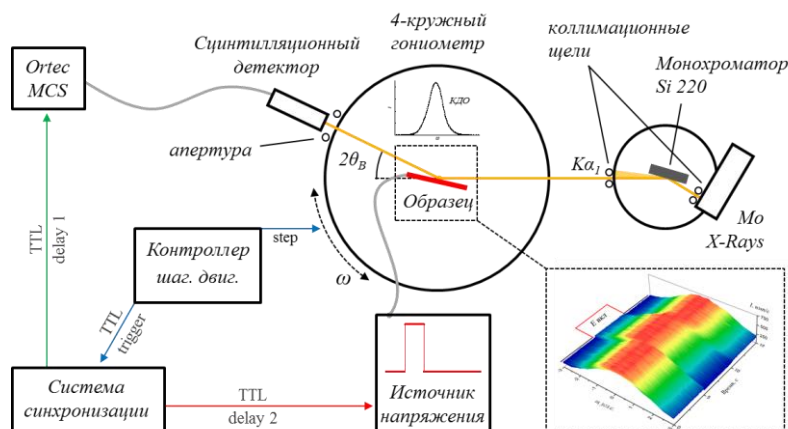
Первый раздел посвящен краткому описанию существующих методов контроля структурных изменений в кристаллах, включая электрофизические методы исследования, рамановскую спектроскопию, электронную микроскопию, а также рентгенодифракционные методы исследования структуры кристаллических материалов. Проанализирована возможность применения этих методов для исследования влияния внешних воздействий на структуру кристаллов. В частности, отмечена необходимость разработки доступных аппаратно-методических комплексов, обеспечивающих милли- и микросекундное временное разрешение, которые занимают промежуточное место между существующими лабораторными квазистатическими и синхротронными сверхскоростными (фемтосекундными) методиками.

Второй раздел посвящен краткому обзору свойств материалов электретов и возможности существования электретных состояний в кристаллах с низкой удельной проводимостью. Подробно рассматриваются возможности формирования двумерных структур за счет миграции носителей заряда. Особое внимание уделяется недавно обнаруженному в монокристаллах титаната стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ) двумерным структурным образованиям под воздействием внешнего электрического поля. Было показано, что наблюдаемый в виде изменения формы кривых дифракционного отражения (КДО) эффект является переходом в полярную фазу MFP (от англ. Migration-induced field-stabilized polar phase) с более низкой относительно исходной структуры кристалла симметрией за счет увеличения концентрации ионов кислорода и оттока кислородных вакансий вблизи поверхности анода образца [11].

Описаны наблюдаемые ранее эффекты уширения и расщепления КДО в парателлурите при приложении внешнего электрического поля [6] и интенсивного ультразвука [12]. Обнаруженный в парателлурите эффект образования доменов с малой (несколько десятков угл. с.) взаимной угловой разориентацией характеризуется пороговой напряженностью поля около 100 В/мм, и длительными (порядка нескольких десятков минут) временами установления равновесного состояния.



**Глава 2** посвящена методической части и разработке подходов времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии (рис. 1) для изучения быстропротекающих обратимых и необратимых процессов структурных изменений в монокристаллах в условиях внешних воздействий с высоким пространственным и временным разрешением и локализацией по глубине. Разрабатываемые подходы также включают в себя тестирование временных характеристик созданного в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН элемента адаптивной изгибной рентгеновской оптики (АИРО) для управления параметрами рентгеновского пучка в различных режимах работы.



**Рисунок 1.** Схема метода лабораторной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Установка оснащена высоковольтным источником напряжения, быстродействующей системой записи интенсивности, а также системой синхронизации инструментального и детектирующего оборудования.

**Разработка методики лабораторной времяразрешающей дифрактометрии для изучения процессов, вызванных повторяющимся воздействием внешним электрическим полем на кристалл**

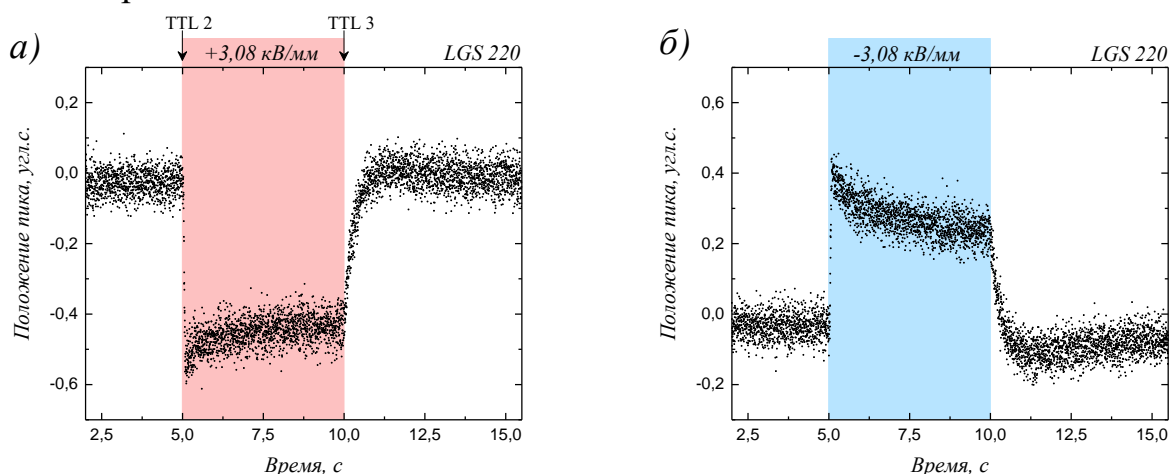
Впервые реализована методика времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии на лабораторном источнике излучения для изучения обратимых процессов [A1]. Методика предполагает измерение временных разверток интенсивности при сканировании КДО в высокоразрешающем режиме при использовании быстродействующей системы регистрации интенсивности: многоканального анализатора и сцинтилляционного детектора.

В двухкристальной схеме рентгеновской дифракции удалось добиться эффективного временного разрешения до 1 мс и продемонстрировать возможности разработанной методики на примере динамики КДО рефлексов 220 и 440 модельного образца пьезоэлектрического кристалла  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (лангасит) с высокой степенью структурного совершенства при воздействии импульсным внешним электрическим полем высокой напряженности, прилагаемого вдоль направления [110]. Путем многократного воздействия импульсным полем и одновременного измерения временных зависимостей интенсивности в каждой точке КДО с целью накопления статистики достигнуто временное разрешение 100 мкс, а с использованием быстрого (частотой 1 кГц) высоковольтного твердотельного TTL коммутатора – до 100 нс.

Преимуществом данного метода по сравнению с описанным в [13] подходом является то, что он не требует дорогостоящего оборудования и синхротронного

источника, а также специализированных навыков программирования. Метод может быть легко реализован на лабораторном дифрактометре, оборудованном многоканальным анализатором и простой TTL-синхронизацией. Временное разрешение метода ограничено лишь временем набора статистики и минимальной длительностью окна многоканального анализатора (100 нс).

Полученные временные зависимости изменения параметров КДО (график положения пика представлен на рис. 2) кристалла лангасита при воздействии электрическим полем высокой (3,1 кВ/мм) напряженности позволили сделать вывод о низкой ионной проводимости в модельном кристалле лангасита, что не приводит к процессам локальных структурных изменений за счет миграции кислородных вакансий, описанных далее в данной работе и проявляющихся в существенном искажении дифракционных пиков. Помимо этого, результаты экспериментов позволили рассчитать значение пьезомодуля кристалла  $d_{11} = 4,3 \pm 0,2 \times 10^{-12}$  Кл/Н, которое находится в хорошем соответствии с результатами электромеханического метода измерения.



**Рисунок 2.** Временная зависимость поведения положения пика кривой дифракционного отражения рефлекса 220 кристалла лангасита под воздействием импульсного электрического поля напряженностью предпробойной величины 3,1 кВ/мм положительной (а) и отрицательной (б) полярностей. Электрическое поле включается на 5 секунде и выключается на 10 секунде цикла. Временное разрешение составило 3 мс.

Использование быстродействующего TTL коммутатора позволило достичь временного разрешения 100 нс. Установлено, что импульсная подача электрического поля вызывает затухающие акустические колебания в пьезоэлектрическом кристалле лангасита с периодами 3 мкс и 34 мкс, которые соответствуют собственным продольным и сдвиговым резонансным модам. Акустические волны наблюдаются по изменению положения пиков КДО. Указанные деформации в объеме кристалла приводят также к значительному изменению интегральной интенсивности пиков.

### **Методика времяразрешающего рентгенодифракционного картирования обратного пространства в условиях воздействия электрическим полем**

Разработана и впервые реализована методика картирования обратного пространства с временным разрешением при использовании быстродействующего

временного многоканального анализатора интенсивности на лабораторном источнике рентгеновского излучения [А2]. Данная методика необходима для отделения вклада различных типов деформации в кристалле по динамике смещения узла обратной решетки в процессе электрического воздействия.

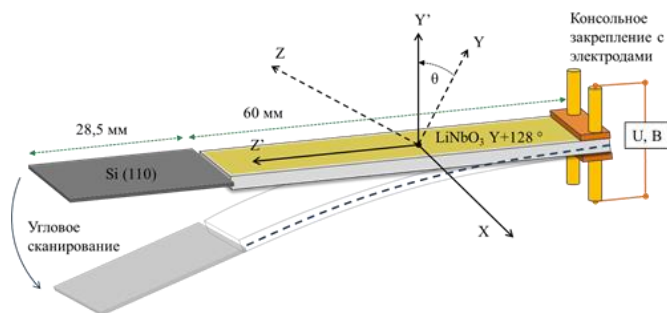
Продемонстрирована возможность применения данного метода для исследования влияния внешнего воздействия внешним электрическим полем высокой напряженности на пьезоэлектрический кристалл лантан-галлиевого силиката. Временное разрешение, которого удалось добиться на лабораторном источнике излучения, составило 10 нс для отражения 220 кристалла лангасита. Изменение положения узла решетки в направлении  $q_z$  обратного пространства соответствует деформации кристаллической решетки, вызываемой пьезоэффектом в кристалле при приложении электрического поля вдоль направления  $[110]$ . Несущественное релаксационное изменение положения узла в направлении  $q_x$ , соответствующее возможному изгибу или повороту атомных плоскостей, может быть вызвано вкладом других компонент тензора пьезоэлектрических коэффициентов при перераспределении небольшого количества носителей зарядов в объеме кристалла, неоднородно компенсирующих внешнее поле.

### *Изучение пространственных и временных характеристик элемента АИРО с микросекундным временным разрешением*

В данной работе были протестированы составные изгибные элементы на основе бидоменных монокристаллов ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), обладающих сильным пьезоэлектрическим эффектом и отсутствием гистерезисной зависимости угла отклонения от напряжения. Данные монокристаллы служат в качестве пьезоактуатора – прецизионной угловой подвижки, отклоняющей высокосовершенный кристалл кремния, взаимодействующий с рентгеновским пучком и меняющий его спектрально-угловые характеристики (рис. 3).

Применение адаптивной изгибной рентгеновской оптики (АИРО) на основе кристаллов-актуаторов чрезвычайно перспективно как на лабораторных, так и на синхротронных источниках излучения 3 и 4 поколений. Существует много интересных возможностей их практического применения: прецизионное и скоростное угловое позиционирование рентгеновского пучка с точностью на 2-3 порядка превышающей таковую для механических гониометров.

Для управления рентгеновским пучком на изгибный элемент в консольном закреплении могут подаваться электрические сигналы



**Рисунок 3.** Схема элемента АИРО в консольном закреплении.

различной формы, амплитуды, длительности и частоты [А3].

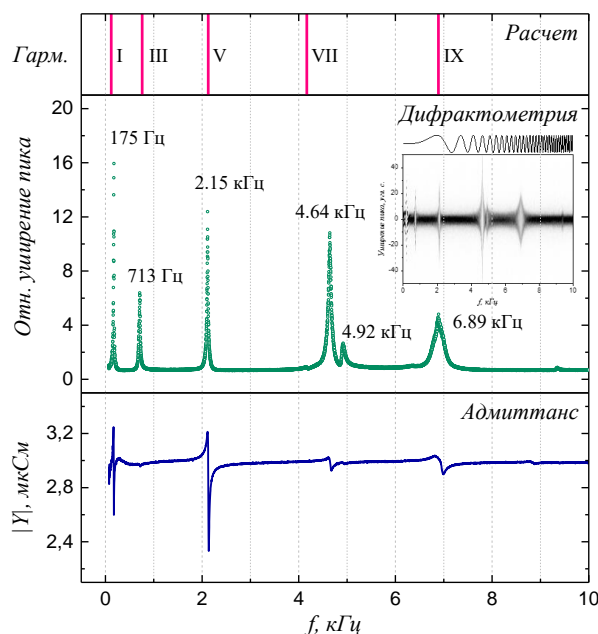
При помощи разработанного метода времяразрешающей дифрактометрии изучены временные характеристики угловой перестройки рентгенооптического элемента в статическом и квазистатическом режимах работы при различных видах подаваемого управляющего сигнала: ступенчатым, синусоидальном и пилообразном.

Установлено, что в статическом режиме работы - при приложении постоянного электрического поля - угловая перестройка АИРО происходит за переходное время, связанное с установлением равновесного состояния. Время перестройки изучаемого изгибного элемента составило 33 мс [А4].

В квазистатическом режиме работы - при подаче переменного управляющего сигнала малой частоты порядка нескольких десятков Гц (до первой резонансной гармоники) синусоидальной и пилообразной формы - угловая перестройка происходит мгновенно, а отклик пьезоактуатора строго повторяет форму подаваемого управляющего сигнала. Диапазон углового сканирования практически не зависит от частоты подаваемого на бидоменный кристалл электрического сигнала, а определяется лишь амплитудой. При приближении к собственной частоте изгибных колебаний наблюдаются биения.

Изучено поведение АИРО в резонансном режиме работы, который реализуется при совпадении частоты переменного управляющего сигнала с резонансной частотой. Такой режим характеризуется существенным увеличением диапазона углового сканирования рентгеновского пучка по сравнению с вышеописанными режимами аналогичной амплитуды управляющего сигнала. Предложен и реализован способ непосредственного измерения амплитудно-частотных характеристик АИРО при помощи рентгеновской дифрактометрии с временной разверткой. Данным методом экспериментально определены резонансные частоты, которые хорошо соотносятся с полученными традиционным электромеханическим методом результатами и расчетными значениями (рис. 4). Частота первой резонансной гармоники элемента, исследуемого в данной работе, составило значение  $f_{r1} = 175$  Гц.

Обнаружено, что соотношение величин уширения дифракционных кривых в условиях изгибных резонансов



**Рисунок 4.** АЧХ АИРО, измеренная при помощи рентгеновской дифрактометрии с временной разверткой и электромеханическим методом. Амплитуда управляющего сигнала 7,5 В. Сверху представлены расчетные значения частот резонансных гармоник.

не совпадает с соотношением амплитуд пьезоэлектрического отклика на соответствующих частотах, что может быть вызвано составной конструкцией резонатора и сложной связью между возникающими механическими деформациями и пьезооткликом. Наблюдаемые методом рентгеновской топографии объемные дефекты также могут влиять на добротность изгибных резонансов. Тем не менее, элемент демонстрирует точную синусоидальность колебаний.

Предлагаемые безгистерезисные элементы АИРО позволяют достичь угловых диапазонов сканирования до сотен и даже тысяч угловых секунд на резонансных частотах порядка кГц. Указанные пространственно-временные характеристики элементов особенно актуальны для времяразрешающих рентгенодифракционных и рентгеноспектральных *in-situ* исследований динамики необратимых процессов в том числе в условиях внешних воздействий как на лабораторных, так и на синхротронных источниках излучения.

**Глава 3.** С помощью *in-situ* рентгенодифракционных измерений исследован процесс перестройки реальной структуры в приповерхностном слое кристаллов парателлурита ( $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>) при приложении к нему постоянного внешнего электрического поля, проявляющийся в виде изменения параметров и формы КДО. Данный процесс имеет обратимый характер и по динамике протекания (длительность процесса составляет десятки минут) соответствует образованию экранирующего слоя у границы раздела диэлектрик-металл за счет встречной миграции ионов кислорода и кислородных вакансий во внешнем электрическом поле [A5, A16].

Для исследований были изготовлены образцы в виде монокристаллических плоскопараллельных пластин высокого структурного совершенства и различных кристаллографических ориентаций [110], [100], [001] с размерами 8×8 мм<sup>2</sup> и толщиной от 0,52 до 0,68 мм. Образцы были предварительно отполированы и химически протравлены для снятия нарушенного слоя, затем на их лицевые стороны нанесены контакты суммарной толщиной 100 нм из Ag с подслоем Cr для адгезии.

***Исследование процесса перестройки кристаллической структуры парателлурита в приповерхностной области, вызванного миграцией носителей зарядов во внешнем электрическом поле***

Предварительно были проведены исследования электрофизическим методом. На рис. 5 приведены временные зависимости тока вдоль трех кристаллографических направлений, из которых были определены характерные времена  $\tau$  насыщения и релаксации, значения удельного сопротивления  $\rho_0$  в момент подачи разности потенциалов, а также их установившиеся значения  $\rho_\infty$  (табл. 1). Следует отметить, что проводимость вдоль направления  $z$  меньше на 2 порядка. Подвижность  $\mu$  оценена на основании дрейфовой скорости  $v$  движения носителей заряда в кристалле:

$$v = s/\tau = \mu E, \quad (1)$$

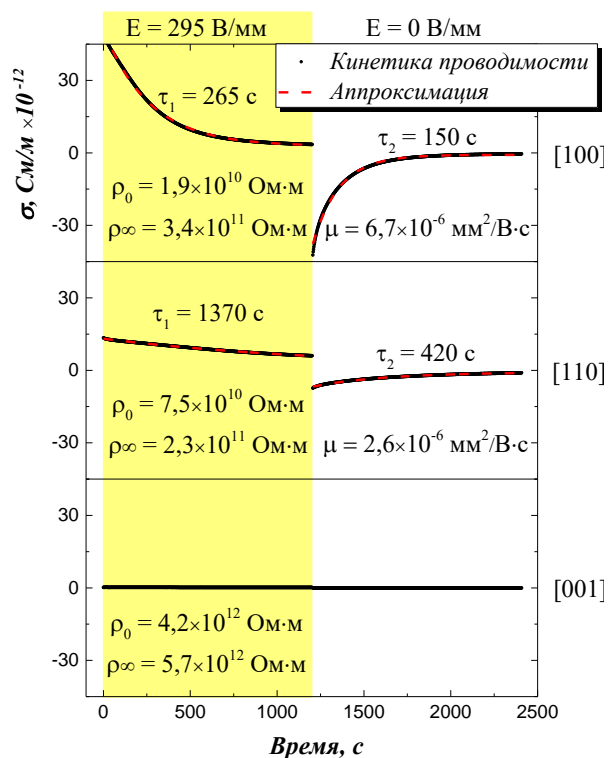
где  $s$  - толщина кристалла,  $E$  – величина внешнего электрического поля.

Характерное время релаксации тока по порядку величины совпадает со значением максвелловского времени  $\tau = \epsilon_0 \epsilon_r$  (несколько десятков секунд), что соответствует процессу миграции носителей заряда. Спустя данное время после подачи разности потенциалов происходит частичное (в  $e$  раз) экранирование внешнего поля за счет скопления в приповерхностной области кристалла со стороны анода и катода носителей заряда противоположного знака, и распределение напряженности электрического поля внутри кристалла принимает неоднородный характер с резким возрастанием вблизи поверхностей (рис. 6б), образуя так называемый двойной электрический слой.

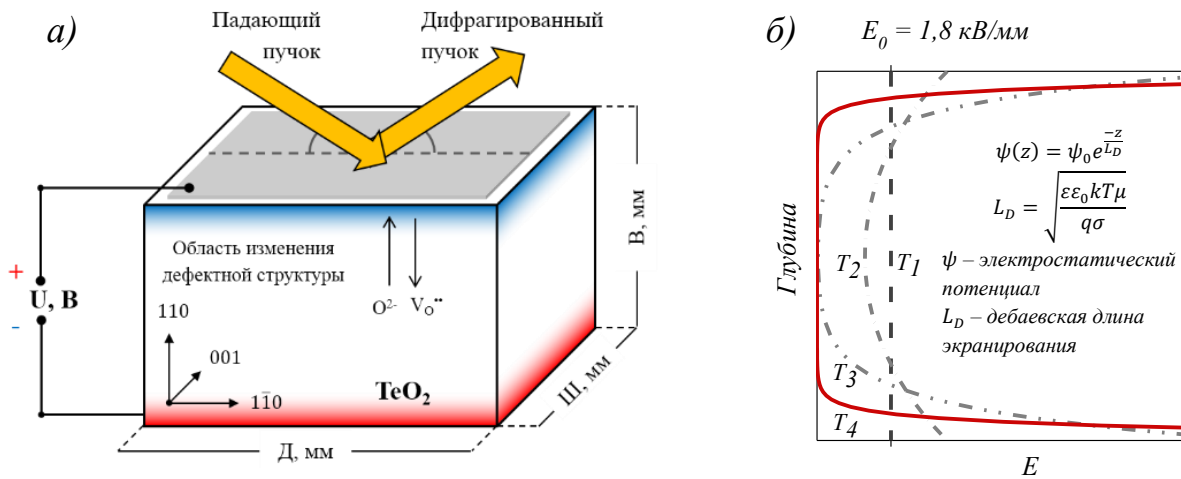
С помощью метода двухкристальной дифрактометрии проведено исследование динамики изменения КДО образцов вышеуказанных ориентаций в процессе приложения электрического поля напряжённостью до  $E = 1,8$  кВ/мм. Измерения проводились для симметричных рефлексов  $hkl$ , характеризующихся углами Брэгга  $\theta_B$  и глубинами экстинкции  $L_{ext}$ . По результатам математической обработки полученных кривых были определены их параметры, такие как полуширина, положение максимума и интегральная интенсивность. Полярность соответствует внешнему потенциалу на стороне, взаимодействующей с рентгеновским излучением (рис. 6а).

**Таблица 1.** Экспериментальные результаты измерения значений удельного сопротивления, рассчитанные из кинетики проводимости в начальный момент времени и спустя 30 минут после подачи разности потенциалов на кристалл.

Кристаллографическая ориентация образца $[hkl]$	Удельное сопротивление сразу после включения поля $\rho_0$ , Ом·м	Удельное сопротивление, через 30 минут после включения поля $\rho$ , Ом·м	Толщина кристалла $s$ , мм	Характерное время насыщения / релаксации $\tau$ , с	Подвижность носителей заряда $\mu$ , мм <sup>2</sup> /В·с
[100]	$1,9 \times 10^{10}$	$3,4 \times 10^{11}$	0,52	265 / 150	$6,7 \times 10^{-6}$
[110]	$7,5 \times 10^{10}$	$2,3 \times 10^{11}$	0,68	900 / 500	$2,6 \times 10^{-6}$
[001]	$4,2 \times 10^{12}$	$5,7 \times 10^{12}$	0,68	400 / 270	$5,8 \times 10^{-6}$



**Рисунок 5.** Кинетика удельной проводимости, измеренная для кристаллов с ориентациями [100], [110] и [001] при включении и выключении электрического поля напряженностью 295 В/мм, превышающее пороговое значение в 3 раза.



**Рисунок 6.** а) Схема рентгенодифракционного эксперимента с электрическим полем. Нормаль поверхности кристалла парателлурифта ориентирована вдоль направления  $[110]$ ,  $[100]$  или  $[001]$ . б) Распределение напряженности электрического поля по глубине кристалла, возникающее в результате экранирования внешнего поля  $E_0$ . График  $T_1$  соответствует начальному моменту сразу после подачи напряжения на образец,  $T_{2,3}$  – процессу экранирования внешнего поля за счет перераспределения носителей заряда в объеме,  $T_4$  – установившемуся состоянию после перераспределения подвижных носителей зарядов.

Приложение поля в направлении  $[110]$  приводит к расщеплению КДО рефлексов 220 ( $\theta_B = 12,0^\circ$ ,  $L_{ext} = 1,6$  мкм) и 440 ( $\theta_B = 24,7^\circ$ ,  $L_{ext} = 16,6$  мкм) и образованию дополнительных (сателлитных) пиков (рис. 7), отличающихся небольшой разориентацией по углу относительно основного максимума. На фоне уширения КДО, имеющего схожий вид для обеих полярностей внешнего поля, имеет место смещение положения основного максимума в сторону меньших углов только для одной полярности, соответствующей аноду. Существенного изменения интегральной интенсивности для обоих порядков отражения практически не происходит.

Серия измерений для образца с ориентацией  $(100)$ , рефлекс 200 ( $\theta_B = 8,5^\circ$ ,  $L_{ext} = 1,1$  мкм), показала, что процесс уширения КДО в данном направлении происходит значительно быстрее (рис. 8) за время  $\tau \approx 300$  с. Однако, после быстрого экспоненциального насыщения имеет место процесс равномерного дрейфа и уширения кривой уже по линейному закону. При этом интегральная интенсивность изменяется на 45%.

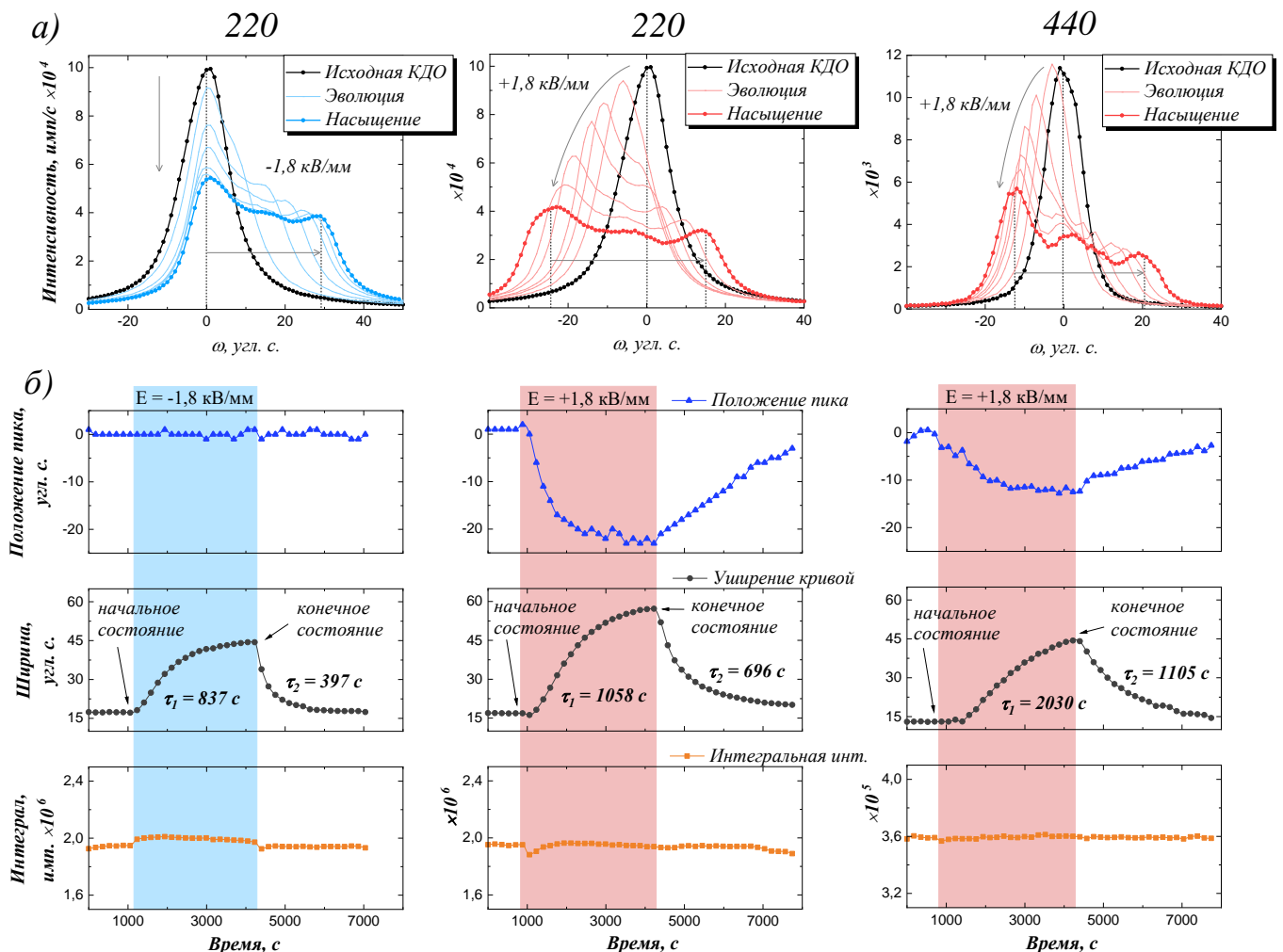
Таким образом, в направлениях  $[100]$  и  $[110]$  перпендикулярных оси четвертого порядка зарегистрированы два типа процессов:

1. Первый проявляется в образовании приповерхностных доменов с малоугловой разориентацией, регистрируемых по уширению и расщеплению КДО, и связан с возникновением затухающего с глубиной поля механических деформаций параллельно поверхности кристалла, вызванного обратным пьезоэффектом за счет сдвиговых пьезомодулей  $d_{14}$  и  $d_{25}$  при резком возрастании напряженности электрического поля вблизи поверхностей, что не приводит к изменению межплоскостного расстояния в направлении вектора рассеяния. Различие в соотношении амплитуд сателлитных пиков для кратных рефлексов 220 и 440

объясняется различием в глубине экстинкции и подтверждает вывод о локализации деформаций у поверхности.

2. Второй процесс смещения объемного пика в сторону меньших углов наблюдается только для анода кристалла (поверхность с положительным внешним потенциалом) и связывается с локальной перестройкой кристаллической структуры у поверхности за счет оттока кислородных вакансий, что приводит к увеличению параметра решетки. Скорость смещения пика коррелирует с величиной проводимости вдоль соответствующего кристаллографического направления, а амплитуда зависит от глубины.

Результаты, полученные на третьем кристаллическом срезе (001) для рефлекса 008 ( $\theta_B = 21,8^\circ$ ,  $L_{ext} = 6,3$  мкм), показали отсутствие значительных изменений как формы, так и интегральной интенсивности пика. Стоит отметить, что направление [001] в кристалле парателлуриата не является пьезоактивным. Наблюдается незначительный сдвиг и искажение КДО в пределах 1,5 угл. с. (7-8% полуширины).



**Рисунок 7.** а) Эволюция двухкристальной КДО рефлексов 220 и 440 в условиях воздействия внешним электрическим полем  $E = 1,8$  кВ/мм для положительной и отрицательной полярностей. Интервал между измерениями кривых составляет 175 секунд. б) Изменения положения, полуширины и интегральной интенсивности соответствующих дифракционных пиков. Цветом выделен отрезок времени с включенным полем.

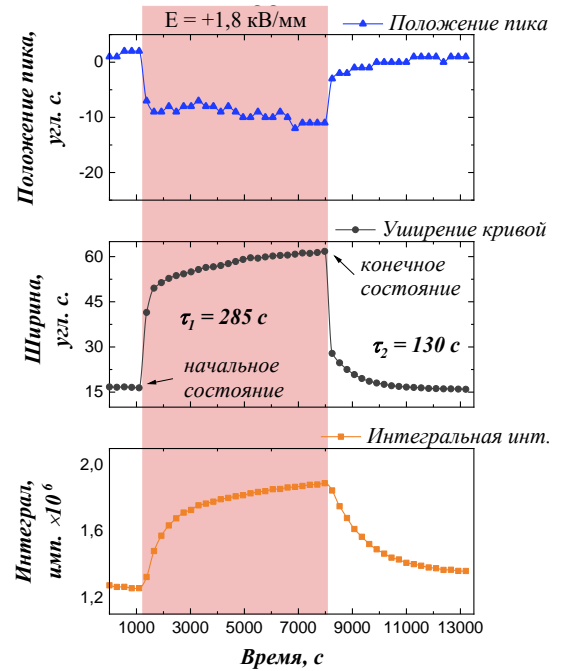


Динамика изменения положения и формы рентгеновской КДО совпадает с кинетикой проводимости вдоль кристаллографических направлений исследуемого кристалла, что свидетельствует о связи между структурными изменениями, индуцированными внешним полем, и движением носителей заряда (прежде всего, кислородных вакансий [14]) из объема образца к электродам, и, соответственно, релаксацией заряда при снятии внешнего поля.

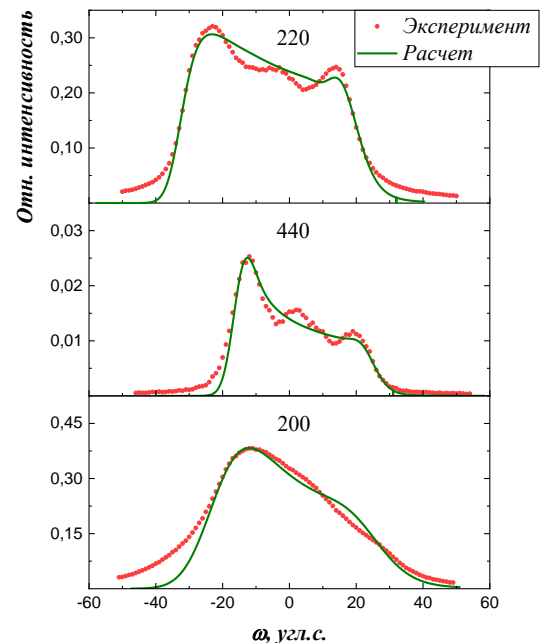
Отсутствие фазового перехода в ферроэластическую  $\beta$ -фазу, который возможен при одноосном механическом давлении  $p = 9,0$  кбар [15] подтверждается расчетами и экспериментально при помощи микрорамановской спектроскопии. При этом в предположении однородного распределения поля механическое давление, создаваемое при заданной напряженности электрического поля, составляет всего порядка 3 бар.

Расчеты дебаевских длин экранирования  $L_D$  по данным электрофизических измерений показывают, что экранирующий слой заряда локализован на характерной глубине  $L_D^{110} = 2,4$  мкм для кристаллического среза (110) и  $L_D^{100} = 1,0$  мкм для (100) соответственно. Расчетная концентрация дефектов у поверхности обратно пропорциональна дебаевской длине и по оценкам в случае тонких слоев, когда толщина кристалла много больше дебаевской длины  $l \gg L_D$ , достигает значения  $nl/L_D \approx 1,3 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$  у поверхности (100), что на 3 порядка больше исходной концентрации.

Было проведено моделирование профилей КДО с использованием подхода многослойного кристалла, который учитывает профиль распределения изгибной деформации кристаллической решетки по глубине (рис. 9). Полученные оценки локализации приповерхностной деформации кристаллической решетки по моделированию профиля КДО



**Рисунок 8.** Графики изменения положения, полуширины и интегральной интенсивности дифракционного пика 200. Цветом выделен отрезок времени с включенным полем.



**Рисунок 9.** Сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования КДО кристалла парателлуриата для рефлекса 220, 440 и 200 с использованием многослойного подхода с изменяющейся по глубине изгибной деформацией решетки.

находятся в хорошем согласии со значениями дебаевских длин экранирования. Значение характерной толщины слоя затухания деформаций составляет  $L_{strain}^{110} = 3,6$  мкм для направления [110], тогда как дифракционная картина вдоль [100] хорошо описывается слоем с толщиной  $L_{strain}^{100} = 1,6$  мкм.

**Глава 4.** Представлены результаты рентгенодифракционного *in-situ* исследования процесса перестройки дефектной структуры кристалла тетрабората лития ( $Li_2B_4O_7$ ) во внешнем электрическом поле, приложенном вдоль направления полярной оси [001], также дополненные измерениями кинетики проводимости.

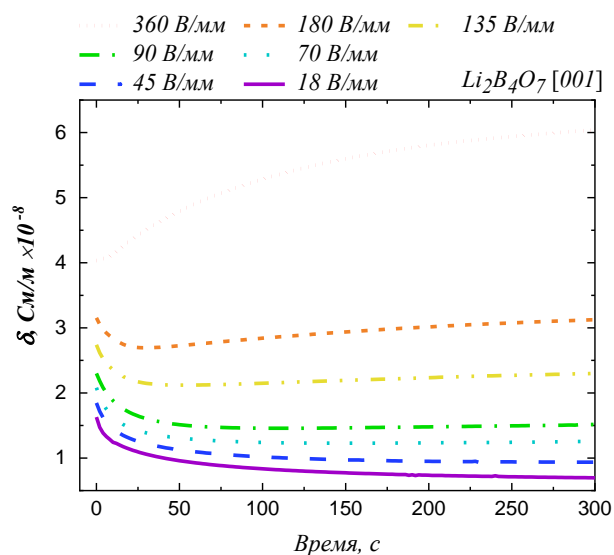
Подготовленные образцы представляли собой плоскопараллельные монокристаллические пластины с ориентацией, перпендикулярной кристаллографическому направлению [001], с размерами  $8 \times 10$  мм<sup>2</sup> и толщиной 0,55 мм. Обработка осуществлялась аналогично кристаллам парателлуриата.

#### ***Исследование процесса деградации структуры кристалла тетрабората лития в постоянном внешнем электрическом поле высокой напряженности***

В данном разделе проведено исследование перераспределения дефектов в кристаллах тетрабората лития под воздействием внешнего электрического поля в широком диапазоне напряженностей вплоть до значений, близких к пробойному [Аб].

Проводимость  $Li_2B_4O_7$  исследовалась в ряде работ, где отмечалась сравнительно высокая одномерная проводимость за счет ионов лития с энергией активации около 0,35-0,42 эВ при комнатной температуре вдоль оси [001]. В перпендикулярных направлениях проводимость на несколько порядков ниже и связывается с миграцией кислородных вакансий, измеренная энергия активации которых составляет 1,65 эВ [16].

Для кристалла предварительно определялись временные зависимости проводимости (рис. 10) с одновременной подачей на кристалл постоянного электрического напряжения в диапазоне от 0 до 200 В ( $E = 360$  В/мм). При малых напряженностях до 45 В/мм проводимость спадает экспоненциально с характерным временем  $\tau_1$ . Установившееся значение удельной проводимости составляет  $\sigma = 0,7 \times 10^{-8}$  См/м. Однако, постепенное увеличение разности потенциалов приводит к атипичному росту проводимости за время  $\tau_2$ . После некоторой пороговой величины  $E = 180$  В/мм наблюдается возрастание проводимости до значений, превышающих начальное. Установление равновесного



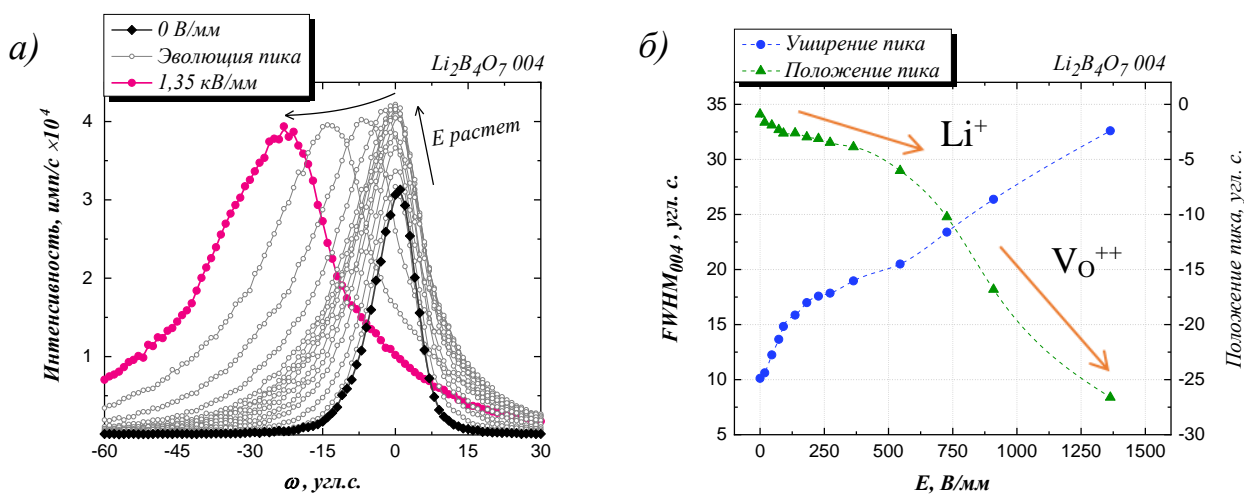
**Рисунок 10.** Кинетика проводимости тетрабората лития в зависимости от напряженности внешнего электрического поля, прикладываемого к кристаллу.

состояния достигается за время, определяемое наиболее медленным типом носителей заряда. Установление значения проводимости на уровне  $\sigma = 6,3 \times 10^{-8}$  См/м для  $E = 360$  В/мм происходит за характерное время 112 с. Время миграции кислородных вакансий может значительно превышать максвелловское время релаксации для ионов лития, которое составляет миллисекунды. Для малых полей  $E < 45$  В/мм ( $\sigma = 1,6 \times 10^{-8}$  См/м) данное расчетное время составляет более 10 мс.

КДО рефлекса 004 исследуемого кристалла до начала экспериментов с внешним полем имела форму близкую к симметричной с полушириной 9,0 угл. с. Полуширина экспериментальной кривой близка к результату моделирования (7,6 угл. с.) с учетом дисперсии и инструментальной функции дифрактометра [17], что говорит о высокой степени структурного совершенства образца.

Последовательно было проведено 3 серии рентгенодифракционных измерений. Полярность электрического напряжения была выбрана таким образом, чтобы сторона кристалла, взаимодействующая с рентгеновским излучением, соответствовала аноду (положительный внешний заряд на электроде). Между сериями выжидалось время порядка 24 часов, в течение которого кристалл не подвергался внешнему воздействию. Все измерения проводились при комнатной температуре и термостатировании экспериментального объема с точностью поддержания температуры  $0,5^\circ\text{C}$  в течение всего эксперимента.

Серии измерений №1 и №2 заключались в измерении КДО при пошаговом увеличении электрического поля в объеме кристалла до значения  $E = 1,35$ - $1,45$  кВ/мм, так как было экспериментально установлено возникновение пробоя в объеме кристалла при подаче поля более 1,8 кВ/мм на аналогичный образец спустя несколько десятков секунд. Каждое  $\omega$ -сканирование проводилось с периодичностью 6 минут (рис. 11), т.к. установление параметров КДО кристалла происходит за время, соответствующее временам насыщения в электрофизических измерениях. В общей сложности для каждой серии кристалл находился под воздействием электрического поля около часа.



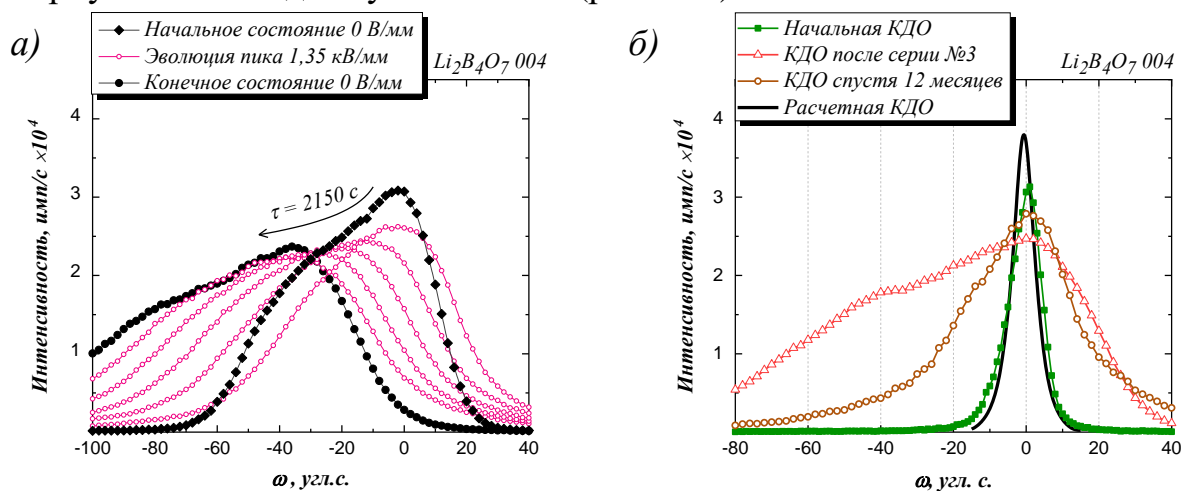
**Рисунок 11.** Серия измерений №1. а) Эволюция КДО по мере увеличения напряженности поля, прикладываемого к кристаллу  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . б) Зависимость полуширины и относительного положения центра масс пика КДО рефлекса 004 от напряженности поля.

Приложение поля напряженностью до  $+180$  В/мм оказывает обратимое воздействие на кристалл. КДО заметно уширяется (до 17 угл. с.) при практически неизменном угловом положении и форме, а интегральная интенсивность кривой увеличивается в несколько раз. При приложении электрического поля напряженностью  $+250...+500$  В/мм, продолжается уширение кривой дифракционного отражения, линейный сдвиг и рост интегральной интенсивности.

Начиная с  $E = +550$  В/мм наблюдается проявление асимметрии формы пика. Рост полуширины и интегральной интенсивности КДО замедляется, а амплитуда углового смещения пика в область меньших углов наоборот существенно возрастает, что связано с увеличением параметра решетки вдоль оси  $c$ .

Спустя длительное время (порядка 24 часов) после выключения поля форма и полуширина КДО, а следовательно, и распределение дефектов в кристалле не изменилось. Серия №2 показала качественно аналогичные характеры изменений КДО, но с увеличенным значением пороговой напряжённости. В серии измерений №3 к кристаллу прикладывалось фиксированное поле  $E = +1,36$  кВ/мм и измерялась динамика параметров КДО с заданной периодичностью (рис. 12а). Происходит дальнейшая деградация пика с линейным уширением до 75 угл. с. и смещением в сторону меньших углов.

Таким образом, установлено, что при долгосрочной подаче на кристалл электрического поля, близкого по величине напряженности к пробойному ( $E_{пр} = 1,8$  кВ/мм), возникает необратимое изменение дефектной структуры образца. Важно отметить, что спустя длительное время релаксации (порядка 12 месяцев) КДО кристалла частично восстановилась (полуширина уменьшилась до 35 угл. с.), но так и не вернулась к исходному состоянию (рис. 12б).



**Рисунок 12.** а) Серия измерений №3. Динамика изменения формы КДО рефлекса 004 кристалла тетрабората лития при подаче на кристалл  $Li_2B_4O_7$  поля постоянной напряженности ( $E = 1,36$  кВ/мм). б) Сравнение результатов моделирования КДО рефлекса 004 с кривыми до воздействия электрическим полем, спустя один час релаксации кристалла после окончания серии измерений №3, спустя 12 месяцев релаксации кристалла.

Два типа зависимостей от внешнего поля (увеличение интегральной интенсивности и необратимое смещение пика), зафиксированных при помощи

рентгеновской дифракции и электрофизических измерений, интерпретируются, как проявление двух механизмов ионной проводимости: за счет оттока мобильных ионов лития ( $\text{Li}^+$ ) при слабых полях и более медленного перераспределения вакансий кислорода ( $\text{V}_{\text{O}}^{2+}$ ) при сильных полях. Процесс миграции данных носителей зарядов из объема кристалла приводит к увеличению концентрации дефектов и структурным изменениям в приповерхностной области у границы раздела металл/диэлектрик. Полученные результаты имеют практическое значение с точки зрения реализации управляемого перераспределения дефектов в кристаллах с ионной проводимостью.

### ***Исследование кинетики процесса изменения дефектной структуры в приповерхностной области кристалла тетрабората лития методом времяразрешающей дифрактометрии***

В данном разделе проведено исследование динамики процесса миграции носителей заряда из объема в приповерхностную область кристалла тетрабората лития во внешнем импульсном электрическом поле, приложенном в направлении полярной оси четвертого порядка [A14].

Приложение импульсного электрического поля (длительность импульса 3 секунды) позволяет наблюдать динамику преимущественно одного типа носителей зарядов – ионов лития за счет их меньшей энергии активации и мобильности. Ввиду сравнительно высокой ионной проводимости кристалла ( $\sim 10^{-8}$  См/м) измерения проводились с использованием метода времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии, описанного в **главе 2** с временным разрешением 2 мс. Зафиксированы изменения как положения, так и интегральной интенсивности дифракционных максимумов рефлексов 004 и 008. Полученные результаты несут комплементарную информацию как о деформации кристаллической решетки, так и о дефектной структуре.

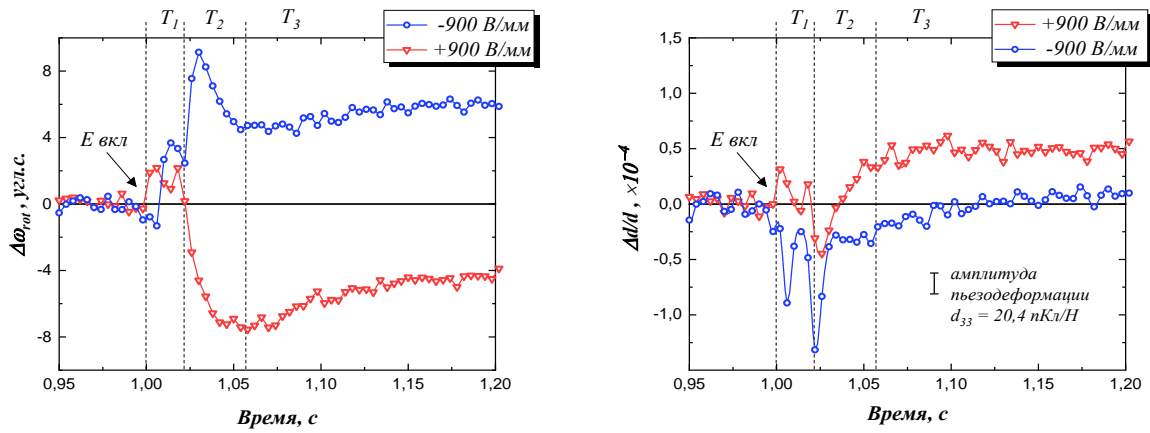
Основной вклад в деформацию вносит поворот атомных плоскостей. Такой тип деформации возможен за счет процесса перераспределения дефектов в кристаллической решетке. На рис. 13 можно выделить несколько характерных временных промежутков с момента подачи электрического поля  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ . Кроме того, наблюдаемые эффекты зависят от полярности.

Наиболее быстрый интервал  $T_1$  характеризуется временем около десятков миллисекунд; он связан с перераспределением пространственного заряда вблизи электродов, сформированного в отсутствии внешнего поля за счет собственной поляризации кристалла. Собственная поляризация на уровне  $1,5$  мкКл/см<sup>2</sup> при комнатной температуре вызывает изначальное скопление лития в кристаллическом объеме у одной из поверхностей образца.

На временном интервале  $T_2$  накопление несвязанных ионов лития вызывает разнонаправленную деформацию кристаллической решетки для двух полярностей. Различная амплитуда деформации  $\Delta d/d$  для + и - связана с различной концентрацией

скапливающихся носителей заряда, компенсирующих внешнее поле.

Более медленные процессы  $T_3$  определяются изменениями дефектной структуры за счет постепенной миграции ионов лития из объема и их скопления в приповерхностной области монокристалла.

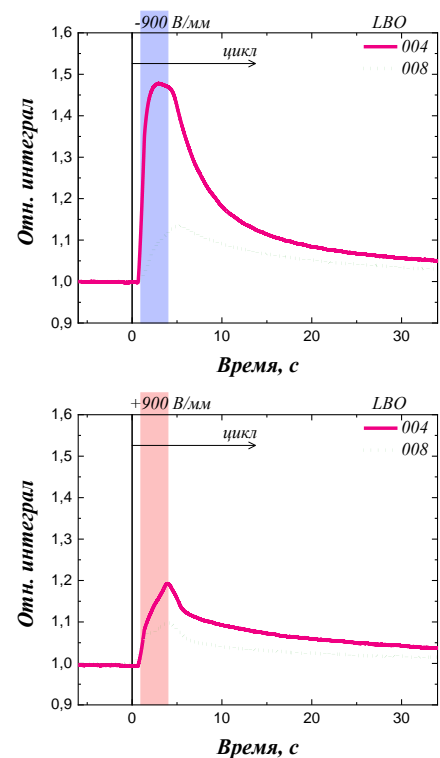


**Рисунок 13.** Графики зависимости угла поворота атомных плоскостей  $\Delta\varphi_{rot}$  (а) и изменения параметра кристаллической решетки  $\Delta d/d$  (б), рассчитанные по двум кратным порядкам дифракционного отражения 004 и 008, в начальный момент включения электрического поля.

Скопление носителей заряда вызывает образование у поверхности компенсирующего электрического слоя с высокой напряженностью электрического поля. Толщина данного слоя сопоставима с глубиной экстинкции рентгеновского излучения, т.е. около нескольких десятков микрон. Описанный процесс имеет обратимый характер для данного типа носителей заряда. После выключения поля скопившийся у обкладок заряд постепенно релаксирует, что приводит к восстановлению параметров КДО в исходное состояние.

Концентрацию зарядов у поверхности характеризуют относительные изменения интегральной интенсивности (рис. 14) на кратных порядках дифракционного отражения 004 и 008. Эффект проявляется отчетливее на порядке отражения с меньшей глубиной экстинкции.

Для отрицательной полярности (у катода) скопление в приповерхностной области большого количества мобильных атомов  $Li^+$  вызывает сильный (около 50% для рефлекса 004) рост интегральной интенсивности дифрагированного излучения за счет увеличения диффузного рассеяния. Кинетика процесса для рефлекса 004



**Рисунок 14.** Временные зависимости изменения интегральной интенсивности в момент подачи поля на образец для двух порядков брэгговского отражения: 004 ( $L_{ext} = 6,0$  мкм) и 008 ( $L_{ext} = 34,1$  мкм) и обеих полярностей.

имеет резкую форму и выходит на насыщение за время  $\tau \approx 370$  мс, в то время как для рефлекса 008 с большей в 5,6 раз глубиной экстинкции накопление ионов занимает пропорционально большее время  $\tau \approx 1520$  мс за счет большей емкости слоя. Оценки концентрации подвижных носителей заряда (ионов лития) в объеме кристалла дают значения порядка  $n = 10^{21} - 20^{22} \text{ м}^{-3}$ .

В то же время для положительной полярности, соответствующей аноду, оставшийся в приповерхностной области кристалла бор-кислородный каркас [18] с нескомпенсированным отрицательным зарядом деформирует исходную кристаллическую решетку, что также вызывает изменение интегральной интенсивности. Данное изменение, однако, существенно ниже, около 10-20%.

На основании различий в интегральной интенсивности были проведены оценки распределения заряда у поверхности. Разница интенсивности почти в 5 раз для противоположных полярностей и зависимость от порядка дифракционного отражения свидетельствуют о концентрации ионов лития у поверхности со стороны катода и более размытом распределении отрицательно заряженных комплексов  $\text{VO}_3$  вблизи поверхности анода кристалла.

Сильные отличия в кинетике интегральной интенсивности КДО в зависимости от порядка дифракционного отражения и полярности подтверждают различный характер формируемых приповерхностных областей заряда в кристалле.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан и реализован аппаратно-методический комплекс времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии на базе лабораторного дифрактометра ТРС с использованием быстродействующей системы накопления интенсивности и TTL-синхронизации для изучения влияния воспроизводимых процессов в условиях воздействия внешним электрическим полем на кристалл. Разработан метод времяразрешающего картирования обратного пространства.

2. С помощью метода времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии впервые определены временные и частотные характеристики элемента адаптивной изгибающей рентгеновской оптики для осуществления скоростной перестройки спектрально-угловых параметров рентгеновского пучка.

3. Предложена и реализована рентгенодифракционная методика оценки распределения деформаций, возникающих за счет скопления зарядов у поверхности диэлектрических монокристаллов под воздействием электрического поля, путем сравнения изменения параметров КДО от кратных порядков отражения.

4. Обнаружены два типа приповерхностных эффектов в парателлурите за счет локализации носителей заряда у границ раздела кристалл-электрод. Первый приводит к уширению пика и вызван пьезоэлектрической деформацией из-за сильного увеличения напряженности электрического поля вблизи электродов. Второй приводит к сдвигу пика и вызван деформацией решетки из-за скопления дефектов.

5. Обнаружена перестройка дефектной структуры тетрабората лития за счет внешнего электрического поля. Эффект обусловлен двумя типами носителей заряда ( $\text{Li}^+$  и  $\text{V}_\text{O}^{++}$ ), имеет пороговое значение и сильно зависит от напряженности поля.

6. Получены данные о локализации областей пространственного заряда у анода и катода по изменению соотношения интегральных интенсивностей кратных дифракционных порядков, отличающихся по глубине экстинкции рентгеновских лучей. Наиболее сильные различия наблюдаются у катода, что соответствует накоплению ионов лития.

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Peterson I.R. / Langmuir-Blodgett films // *Journal of Physics D* **23**(4), 379 (1990).
2. Алферов Ж.И. / История и будущее полупроводниковых гетероструктур // *Физика и техника полупроводников* **32**(1), 3-18 (1998).
3. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al. / Two-dimensional atomic crystals // *PNAS* **102**(30), 10451-10453 (2005).
4. Мяздриков О.А., Манойлов В.Е. Электреты. М.; Л.: Госкомэнергоиздат, 1962. 99 с.
5. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: в 2 томах. Том 1. СПб.: Изд-во С. – Петерб. ун-та, 2000. 616 с.
6. Ковальчук М.В., Благоев А.Е., Куликов А.Г. и др. / Возникновение необычных неферроидных доменов в кристаллах  $\text{TeO}_2$  под действием внешнего электрического поля // *Кристаллография* **59**(6), 950-954 (2014).
7. Chua L.O. / Memristor - The Missing Circuit Element // *IEEE Transactions on Circuit Theory* **18**(5), 507-519 (1971).
8. Kovalchuk M.V., Kazimirov A.Yu., Samoiloa L.V. et al. / New possibilities of the X-ray standing wave method in multiple diffraction of synchrotron radiation // *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1019 (1992).
9. Благоев А.Е., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В. и др. / Измерение пьезоэлектрических констант кристалла лантан-галлиевого танталата рентгенодифракционными методами // *Кристаллография* **58**(1), 51-56 (2013).
10. Ковальчук М.В., Таргонский А.В., Благоев А.Е. и др. / Новый метод измерения КДО в рентгеновской дифрактометрии с помощью ультразвуковой модуляции параметра решетки // *Кристаллография* **56**(5), 886-889 (2011).
11. Hanzig J., Zschornak M., Hanzig F. et al. / Migration-induced field-stabilized polar phase in strontium titanate single crystals at room temperature // *Physical Review B* **88**, 024104 (2013).
12. Благоев А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В. и др. / Эволюция кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей в кристаллах парателлурита и фторида лития при воздействии интенсивным ультразвуком // *ФТТ* **59**(5), 947-950 (2017).
13. Gorfman S., Schmidt O., Ziolkowski M. et al. / Time-resolved x-ray diffraction study of the piezoelectric crystal response to a fast change of an applied electric field // *J. Appl. Phys.* **108**, 064911 (2010).
14. Hartmann E., Kovacs L. / Electrical Conductivity of Paratellurite ( $\text{TeO}_2$ ) Crystals // *J. Phys. Stat. Sol.* **59**, 59-64 (1982).
15. Peercy P.S., Fritz I.J. / Pressure-Induced Phase Transition in Paratellurite ( $\text{TeO}_2$ ) // *Physical Review Letters* **32**(9), 466-469 (1974).
16. Furusawa S., Tange S., Ishibashi Y. and Miwa K. / Dielectric Properties of Lithium Diborate ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) Single Crystal // *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**(7) 2532-2535 (1990).
17. Марченков Н.В., Чуховский Ф.Н., Благоев А.Е. / Экспериментальное и теоретическое исследование кривых дифракционного отражения  $\text{Mo K}\alpha$ -линий рентгеновского излучения в двухкристальной бездисперсионной схеме // *Кристаллография* **60**(2), 194-198 (2015).
18. Радаев С.В., Мурадян Л.А., Малахова Л.Ф. и др. / Атомная структура и электронная плотность тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // *Кристаллография* **34**(6), 1400-1407 (1989).



## СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS и РИНЦ:

- A1. Marchenkov N.V., **Kulikov A.G.**, Petrenko A.A., Pisarevsky Yu.V., Blagov A.E. Laboratory time-resolved X-ray diffractometry for investigation of reversible structural changes induced in single crystals by external electric field // *Rev. Sci. Instrum.* **89**, 095105 (2018), DOI: 10.1063/1.5036955
- A2. Марченков Н.В., **Куликов А.Г.**, Аткин И.И., Петренко А.А., Благов А.Е., Ковальчук М.В. Метод времяразрешающего рентгенодифракционного картирования обратного пространства в условиях воздействия электрического поля на кристалл // *УФН Т.* **189**, №2, с.187–194 (2019), DOI: 10.3367/UFNr.2018.06.038348
- A3. Blagov A.E., **Kulikov A.G.**, Marchenkov N.V., Pisarevsky Y.V., Kovalchuk M.V. Bimorph Actuator: A New Instrument for Time-Resolved X-Ray Diffraction and Spectroscopy // *Exp. Tech.* **41**, 517-523 (2017), DOI: 10.1007/s40799-017-0194-1
- A4. **Kulikov A.G.**, Blagov A.E., Marchenkov N.V., Targonsky A.V., Eliovich Ya.A., Pisarevsky Yu.V., Kovalchuk M.V. LiNbO<sub>3</sub>-based Bimorph Piezoactuator for Fast X-Ray Experiments: Static and Quasistatic Modes // *Sens Actuators A Phys.* **291**, 68-74 (2019), DOI: 10.1016/j.sna.2019.03.041
- A5. **Куликов А.Г.**, Благов А.Е., Марченков Н.В., Ломонов В.А., Виноградов А.В., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. Перестройка структуры кристаллов парателлурифта в приповерхностном слое, вызванная миграцией носителей зарядов во внешнем электрическом поле // *Письма в ЖЭТФ* **107**(10), 679-683 (2018), DOI: 10.1134/S0021364018100120
- A6. **Куликов А.Г.**, Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Марченков Н.В., Ломонов В.А., Петренко А.А., Ковальчук М.В. Перестройка дефектной структуры тетрабората лития (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) во внешнем электрическом поле // *ФТТ Т.* **61**, №4, с.671-677 (2019), DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47411.250

### Иные публикации:

- A7. Марченков Н.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., **Куликов А.Г.**, Просеков П.А., Кондратьев О.А., Ковальчук М.В. / Развитие рентгенодифракционных методов для исследования поведения дефектной структуры кристаллов при воздействии внешнего электрического поля и для характеристики пьезоэлектрических свойств // Первый Российский кристаллографический конгресс, Москва, 21-25 ноября 2016. с. 130
- A8. **Kulikov A.G.**, Blagov A.E., Marchenkov N.V., Targonsky A.V., Pisarevsky Yu.V., Kovalchuk M.V. / Bimorph X-Ray Optics For Time-Resolved Experiments // 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCR-2017), Индия, Хайдерабад, 21-28 августа 2017, *Acta Crystallographica A* **73**, p.839 (2017), DOI: 10.1107/S2053273317087356
- A9. **Kulikov A.G.**, Marchenkov N.V., Petrenko A.A., Pisarevsky Yu.V., Blagov A.E., Kovalchuk M.V. / Time-resolved X-Ray diffractometry for properties and dynamics investigation in crystals under external electric field influence // International Conference on Electron, Positron, Neutron and X-Ray Scattering under the External Influences, Армения, Ереван, 16-22 октября 2017, с. 49
- A10. **Куликов А.Г.**, Марченков Н.В., Петренко А.А., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Ковальчук М.В. / Времяразрешающая рентгеновская дифрактометрия для изучения динамики кристаллической структуры в условиях воздействия внешним электрическим полем // 52-ая Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния (ФКС), ПИЯФ, Санкт-Петербург, 12-17 марта 2018, с. 58
- A11. **Kulikov A.G.**, Blagov A.E., Marchenkov N.V., Pisarevsky Yu.V. / Near-surface structural changings in paratellurite crystals under external electric field // 2018 International Conference “Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application” (SFR-2018), Институт ядерной физики имени Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 25-28 июня 2018, сс. 61-62
- A12. Marchenkov N.V., **Kulikov A.G.**, Atkin I.I., Petrenko A.A., Blagov A.E., Pisarevsky Yu.V., Kovalchuk M.V. / Time-resolved X-ray diffraction for investigation of effects induced in non-centrosymmetric crystals by external electric field // The 14th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging ХТОР-2018, Италия, Бари, 3-7 сентября 2018, с. 165
- A13. **Куликов А.Г.**, Марченков Н.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. / Новые возможности изучения ионного переноса рентгенодифракционными методами // 14-ое

Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Московская область, Черноголовка, 9-13 сентября 2018, с. 195

- A14. **Куликов А.Г.**, Петренко А.А., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Ковальчук М.В. / Перестройка дефектной структуры в кристаллах тетрабората лития при миграции носителей заряда // Двенадцатое ежегодное заседание Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практический семинар «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», Черноголовка, 29-30 октября 2019, с. 20, DOI: 10.26201/ISSP.2019.45.557/XII\_FKS.17
- A15. **Куликов А.Г.**, Благов А.Е., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. / Структурные изменения в диэлектрических кристаллах парателлуриата и тетрабората лития при миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле // Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 31 октября - 01 ноября 2019, с. 182-185
- A16. **Куликов А.Г.**, Благов А.Е., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. / Формирование приповерхностной структуры в кристаллах парателлуриата при миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле // Восьмая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, 5-8 ноября 2019, с. 140, DOI: 10.26201/ISSP.2019.45.557/Def.Mater.119

*Для заметок*