

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И
ФОТОНИКА» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

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»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор, член-корреспондент РАН
Ковальчук Михаил Валентинович

Москва 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	18
1.1. Методы изучения структурного совершенства кристаллов	18
1.1.1. <i>Метод рамановской спектроскопии.....</i>	19
1.1.2. <i>Методы исследования электрофизических характеристик.....</i>	22
1.1.3. <i>Электронная микроскопия.....</i>	24
1.1.4. <i>Дифракция рентгеновского излучения в кристаллах</i>	27
1.2. Рентгенодифракционные методы исследования влияния внешних воздействий на кристаллические материалы.....	38
1.2.1. <i>Времяразрешающие рентгеновские методы.....</i>	40
1.2.2. <i>Методы сверхбыстрого управления параметрами рентгеновского излучения</i>	42
1.2.3. <i>Предпосылки создания метода рентгеновской дифрактометрии с временной разверткой</i>	45
1.3. Дефекты в кристаллах.....	47
1.4. Структурные изменения в кристаллах за счет миграции носителей заряда ионного типа	49
1.5. Область пространственного заряда	56
1.5.1. <i>Двойной электрический слой</i>	58
1.5.2. <i>Дебаевская длина экранирования</i>	61
1.5.3. <i>Процесс зарядопереноса в кристаллах.....</i>	62
1.5.4. <i>Электреты.....</i>	66
1.6. Выводы и заключение к главе 1	68
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА АППАРАТНО-МЕТОДИЧЕСКОЙ БАЗЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПРИ ПОМОЩИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ.....	70

2.1. Модернизация трехкристального рентгеновского спектрометра	71
2.2. Разработка методики лабораторной времяразрешающей дифрактометрии для изучения процессов, вызванных повторяющимся воздействием внешним электрическим полем.....	74
2.3. Тестирование разработанной методики времяразрешающей дифрактометрии	78
2.3.1. Модельный образец монокристалла лантан-галлиевого силиката.....	78
2.3.2. Изучение влияния импульсного электрического поля на структуру кристалла лантан-галлиевого силиката при помощи времяразрешающей дифрактометрии.....	80
2.3.3. Субмикросекундная дифрактометрия с использованием твердотельного TTL-коммутатора для сверхбыстрой импульсной подачи электрического поля.	86
2.4. Развитие методики времяразрешающего рентгенодифракционного картирования обратного пространства в условиях воздействия электрического поля на кристалл.	88
2.4.1. Апробация методики времяразрешающего картирования обратного пространства	89
2.5. Изучение пространственных и временных характеристик элемента адаптивной рентгеновской оптики для немеханического управления рентгеновским пучком с микросекундным временным разрешением	94
2.5.1. Исследуемый рентгенооптический элемент	95
2.5.2. Экспериментальные методики и оборудование.....	97
2.5.3. Исследования квазистатического режима работы изгибаемого рентгенооптического элемента.....	100
2.5.4. Исследования резонансного режима работы изгибаемого рентгенооптического элемента	104
2.6. Основные результаты и выводы главы 2	109

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕСТРОЙКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПАРАТЕЛЛУРИТА В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ, ВЫЗВАННОГО МИГРАЦИЕЙ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ	111
3.1. Кристаллы парателлурита	111
3.1.1. <i>Свойства парателлурита</i>	111
3.1.2. <i>Подготовка исследуемых образцов</i>	113
3.1.3. <i>Определение морфологии поверхности исследуемых кристаллов методом СЭМ</i>	115
3.1.4. <i>Порошковая дифрактометрия</i>	116
3.2. Измерение электрофизических характеристик	117
3.3. Методика рентгенодифракционных измерений.....	121
3.3.1. <i>Параметры рентгенодифракционного эксперимента</i>	121
3.4. Результаты рентгенодифракционного эксперимента на лабораторном источнике	124
3.5. Результаты рентгенодифракционного эксперимента на синхротронном источнике	129
3.6. Обсуждение результатов	131
3.6.1. <i>Длина экранирования и концентрация носителей заряда у поверхности</i>	132
3.6.2. <i>Анизотропные изменения рентгенодифракционных характеристик</i>	133
3.6.3. <i>Зависимость деформации кристаллической решетки от глубины</i> 135	
3.6.4. <i>Определение условий и возможности фазового перехода за счет пьезодеформации</i>	139
3.6.5. <i>Ab-initio расчеты возможности структурного фазового перехода</i>	140
3.7. Микрорамановская спектроскопия.....	141
3.8. Основные результаты и выводы главы 3	142

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕСТРОЙКИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ ЗА СЧЕТ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ДВУХ ТИПОВ	145
4.1. Кристаллы тетрабората лития	146
4.1.1. <i>Свойства тетрабората лития</i>	146
4.1.2. <i>Подготовка исследуемых образцов</i>	148
4.2. Электрофизические измерения во внешнем электрическом поле .	148
4.3. Исследование процесса деградации структуры кристалла тетрабората лития в постоянном внешнем электрическом поле высокой напряженности	152
4.3.1. <i>Методика рентгенодифракционных измерений с постоянным электрическим полем</i>	152
4.3.2. <i>Экспериментальные результаты</i>	154
4.3.3. <i>Обсуждение результатов</i>	158
4.4. Исследование кинетики процесса изменения дефектной структуры в приповерхностной области кристалла тетрабората лития методом времяразрешающей дифрактометрии	160
4.4.1. <i>Параметры рентгенодифракционного эксперимента с временным разрешением</i>	160
4.4.2. <i>Результаты измерений</i>	162
4.4.3. <i>Обсуждение результатов</i>	165
4.5. Двухкристальная рентгеновская топография в условиях воздействия электрическим полем.....	171
4.6. Результаты измерений методом времяразрешающей дифрактометрии с использованием элемента АИРО.	172
4.7. Основные результаты и выводы главы 4	175
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	178
ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.....	179
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	181

ВВЕДЕНИЕ

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. 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 реализуется за счет миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле по аналогии с электролитами и электретами [4]. Данные процессы могут приводить к образованию новых фаз и свойств в локальной приповерхностной области кристалла. Причиной структурных изменений является накопление носителей заряда за счет ионной проводимости и возникновение экранирующих электрических полей в локальной области кристалла, напряженность которых в несколько раз превышает внешнее поле [5]. Данная область называется двойным электрическим диффузным слоем. При этом дебаевская длина экранирования в этих слоях даже для диэлектриков может составлять значения в несколько сотен микрон и менее. Формирование приповерхностных слоев во внешнем электрическом поле происходит за максвелловское время, прямо пропорциональное удельному сопротивлению, что при использовании высокоомных (с сопротивлением выше 10^{10} Ом·м) диэлектриков дает 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, в микроэлектронике в качестве различных сенсоров и датчиков, а также 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, 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 специализированных 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 изгибной рентгеновской оптики для реализации милли- и микросекундного временного разрешения. Явление экстинкции рентгеновского излучения и зависимость глубины проникновения от энергии излучения и порядка дифракционного отражения позволяет 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 парателлуриата 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.

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 структурных изменений в приповерхностных слоях монокристаллов парателлуриата за счет миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле. Первый эффект – уширение пика дифракционного отражения – вызван неоднородной по глубине пьезоэлектрической деформацией из-за возникновения градиента напряженности экранирующего электрического поля вблизи поверхности.

Второй эффект – сдвиг дифракционного максимума – вызван деформацией кристаллической решетки из-за изменения концентрации дефектов.

5. В монокристалле 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 квазиобратимому 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 двухкristальных 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 году, на конференции международного союза кристаллографов IUCR в 2017 году, на Первом Российском кристаллографическом конгрессе в 2016 году, на конференции XFEL User Meeting и DESY Photon science в 2015 и 2018 гг.

Публикации по теме диссертации

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).

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 // *Review of Scientific Instruments* **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 // *Experimental Techniques* **41**(5), 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. LiNbO₃-based Bimorph Piezoactuator for Fast X-Ray Experiments: Static and Quasistatic Modes // *Sensors and Actuators A: Physical* **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 парателлуриата в приповерхностном слое, вызванная миграцией носителей зарядов во внешнем электрическом поле // *Письма в ЖЭТФ* Т.**107**, №10, с.679-683, (2018), DOI: 10.7868/S0370274X18100119
- 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 (Li₂B₄O₇) во внешнем электрическом поле // *Физика твердого тела* 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* **A73**, 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.**, Atknin 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 XTOP-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 рентгендифракционными методами // 14-ое Международное Собрание «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 парателлурита 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 парателлурита 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

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Выводы представлены в конце каждой главы. Объем диссертации составляет 205 страниц, включая 75 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 226 наименований.

Глава 1 носит обзорный характер и посвящена рассмотрению 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. Подробно рассматриваются возможности формирования двумерных структур за счет миграции носителей заряда. Особое внимание уделяется недавно обнаруженным в монокристаллах титаната стронция (SrTiO_3) двумерным структурным образованиям под воздействием внешнего электрического поля.

Глава 2 посвящена методической части и разработке подходов времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии для изучения быстропротекающих обратимых и необратимых процессов структурных изменений в монокристаллах в условиях внешних воздействий с высоким пространственным разрешением и локализацией по глубине.

В Главе 3 с помощью *in-situ* рентгенодифракционных измерений исследован процесс образования приповерхностных структур (перестройки реальной структуры кристаллов парателлуриата в приповерхностном слое) в кристалле парателлуриата ($\alpha\text{-TeO}_2$) при приложении к нему постоянного внешнего электрического поля, проявляющийся в виде изменения параметров и формы дифракционных пиков.

В Главе 4 представлены результаты рентгенодифракционного *in-situ* исследования с различным временным разрешением процесса перестройки дефектной структуры кристалла тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) во внешнем

электрическом поле, приложенном вдоль полярного направления [001], дополненные измерениями кинетики проводимости для установления связи наблюдаемых изменений параметров КДО с движением носителей зарядов.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Методы изучения структурного совершенства кристаллов

Для исследования строения и морфологии любого объекта при помощи электромагнитных волн, необходимо использовать излучение с длиной волны, не превышающей его характерные размеры. Для изучения реальных структур кристаллов, ввиду малого межатомного расстояния, необходимо использовать излучение с длиной волны порядка нескольких ангстрем. Такой длиной волны обладают нейтроны, электроны и гамма-кванты.

Нейтронное излучение имеет низкий коэффициент поглощения, что позволяет получать информацию интегрально из объема образца, однако, оно обладает разрушающим характером воздействия и малой интенсивностью. Электроны, наоборот, имеют небольшую проникающую способность, порядка нескольких атомных слоев для большинства веществ, что используется в методе сканирующей электронной микроскопии для получения информации о морфологии поверхности.

Рентгеновское излучение занимает промежуточное место по рассеивающей способности веществом, а также обладает уникальными характеристиками, на основе которых разработано множество рентгеновских методов, таких как малоугловое рассеяние, рефлектометрия, спектроскопия поглощения, резонансная дифракция, томография, рентгеноструктурный анализ, флуоресцентный анализ, когерентные методы визуализации. Важнейшими преимуществами рентгеновского излучения является его неразрушающий характер воздействия, возможность получения высокоинтенсивных рентгеновских пучков малого поперечного сечения, управление пространственными и спектральными характеристиками и др.

Кроме того, существует большое количество других методов, таких как ИК-спектроскопия, рамановская спектроскопия, методы с использованием терагерцового излучения, электрофизические методы, которые, однако,

обладают своими преимуществами и позволяют получать комплиментарную информацию об изучаемом объекте.

1.1.1. Метод рамановской спектроскопии

В 1928 году индийский физик Ч.В. Раман открыл явление неупругого рассеяния света [11]. Излучение, рассеиваемое молекулами, содержит фотоны той же частоты, что и падающее излучение, а также некоторое количество фотонов с измененной или смещенной частотой. Спектроскопический процесс измерения этих смещенных фотонов был назван в честь Рамана, само изменение частоты известно, как «эффект Рамана», а излучение со смещенными частотами называют «рамановским излучением». К концу 1930х рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния света стала основным методом неразрушающего химического анализа [12].

В рамановской спектроскопии образец облучается монохроматическим светом (источником обычно является лазер). Большая часть рассеянного образцом излучения будет иметь ту же частоту, что и падающая – процесс известен как рэлеевское рассеяние (рис. 1.1). Тем не менее, некоторое количество излучения, рассеянного образцом, примерно один фотон из миллиона (0.0001%) – будет иметь частоту, смещенную по отношению к частоте исходного излучения лазера.

Молекула в невозбужденном состоянии находится на основном нижнем уровне (основное колебательное и электронное состояние). Электрическое поле лазера повышает энергию системы до нестабильного состояния, индуцируя поляризацию химических групп. Поляризованное состояние не является основным энергетическим состоянием и называется «виртуальным состоянием». Релаксация из виртуального состояния в основное происходит немедленно. Этот процесс и является рэлеевским рассеянием. Релаксация на первый колебательный уровень возбуждения называется Стокс-Раман сдвигом. Стокс-Раман рассеяние имеет более низкую энергию (более высокую длину волны), чем излучение лазера. Большинство систем имеют часть единиц

(молекул), изначально находящихся в возбужденном колебательном состоянии. При рамановском рассеянии такие молекулы переходят из возбужденного колебательного уровня на основной энергетический уровень, и в результате появляется излучение более высокой энергии (более короткой длины волны), чем излучение лазера. Такой тип рассеяния называется анти-Стокс-Раман сдвигом.

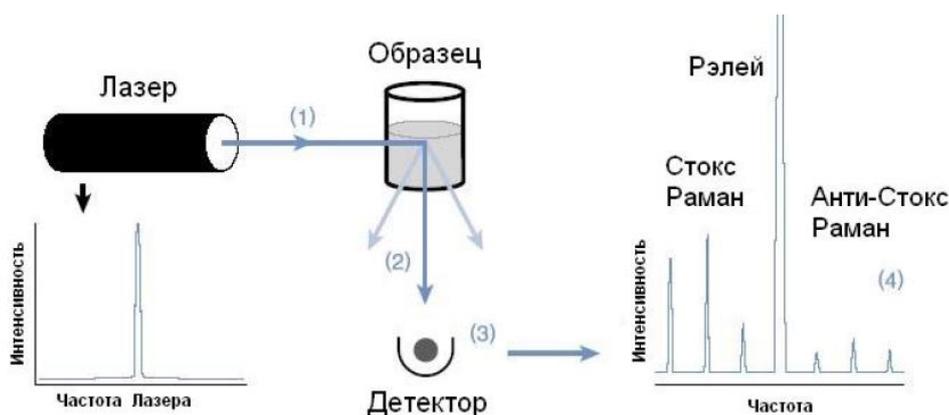


Рисунок 1.1. Схема измерения методом рамановской спектроскопии. (1) Лазерный луч возбуждает образец; (2) Этот луч рассеивается во всех направлениях; (3) Частично свет попадает на детектор, который регистрирует рамановский спектр; (4) На спектре представлен свет на начальной частоте лазера (или рэлеевской) и спектральные особенности, характерные для каждого уникального образца.

Колебательная спектроскопия дает ключевую информацию о структуре молекул. Например, положение и интенсивность полос в спектре может использоваться для изучения молекулярной структуры или химической идентификации образца. В результате анализа можно идентифицировать химические компоненты (определять природу вещества) или изучать внутримолекулярные взаимодействия, наблюдая положение и интенсивность полос в спектре. При этом достаточно просто идентифицировать компоненты, используя поиск по библиотекам спектров. Рамановские спектры идеально подходят для поиска по библиотекам, благодаря большой спектральной информации и простоте алгоритмов поиска [13].

Рамановская спектроскопия – это неразрушающий метод анализа. Таким образом, рамановская спектроскопия широко используется для анализа таких физических свойств, как кристалличность, фазовые переходы и полиморфные

состояния. Отсутствие пробоподготовки приводит к отсутствию необходимости очистки подложек и держателей, а также отсутствию перекрестного загрязнения.

Использование видимого спектра излучения ограничивает пространственное разрешение метода, а также не позволяет проводить исследований кристаллов с напыленным токопроводящим слоем.

1.1.1.1. Рамановская Микроскопия

При сочетании силы и чувствительности рамановской спектроскопии и микроскопии можно получить ряд значительных преимуществ для анализа очень мелких образцов. В микроскопии более высокое пространственное разрешение достигается использованием малых апертур.

Для более высоких разрешений необходимо использовать меньшие апертуры. При прохождении излучения через эти малые апертуры лимитирующим фактором становится дифракция. Следовательно, дифракция ограничивает пространственное разрешение, которое зависит от длины волны. Возбуждающее излучение с более короткими длинами волн обеспечивает более высокое пространственное разрешение (<1 мкм).

В дополнение, при установке достаточно малой апертуры в фокальную плоскость микроскопа возможно проведение конфокальной микроскопии (рис. 1.2), при этом излучение от соседних с образцом областей блокируется апертурой, и только излучение от оптической фокальной точки (образца) попадает на детектор. Это очень полезный и удобный метод для проведения неразрушающего анализа по глубине образца, без приготовления поперечных срезов.

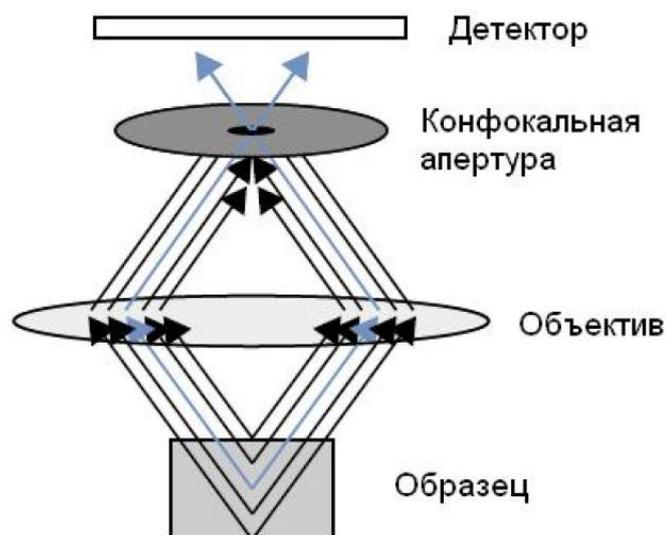


Рисунок 1.2. Схема конфокальной рамановской микроскопии.

1.1.2. Методы исследования электрофизических характеристик

Из электрофизических параметров кристаллических материалов важными являются: удельная электрическая проводимость (или величина обратная ей - удельное электрическое сопротивление), концентрация носителей заряда, температурные коэффициенты удельного сопротивления, ширина запрещенной зоны, энергия активации примесей, работы выхода, коэффициента диффузии носителей заряда и другие. Для некоторых применений важны коэффициент термо-ЭДС и коэффициент термоэлектрического эффекта, коэффициент Холла и т.п.

Можно ввести способ разделения материалов по величине запрещенной зоны E_g : проводники ($E_g = 0$ эВ), полупроводники ($0 < E_g < 4$ эВ) и диэлектрики ($E_g > 5$ эВ) [14]. При этом данное разделение касается электронной и дырочной проводимости. Участниками переноса тока, носителями заряда, являются электроны и дырки в объеме кристалла, а также ионы, располагающиеся как в объеме, так и у поверхности полупроводников и диэлектриков. Носителями заряда также могут являться заряженные дефекты. Для полупроводниковых материалов характерна высокая чувствительность электрофизических свойств к внешним воздействиям

(нагрев, облучение, деформации и т. п.), а также к содержанию структурных дефектов и примесей.

Измерение тока в цепи через кристалл несет в себе информацию о концентрации и подвижности свободных носителей заряда. Измерение кинетики проводимости позволяет определить скорость перемещения свободных носителей заряда и рассчитать их подвижность [15, 16]. В силу принципа электронейтральности полупроводника, объемные носители заряда будут скапливаться в области, прилегающей к противоположно заряженной поверхности. Соответственно, объемная проводимость будет лимитироваться обеднённой областью.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) позволяют измерять зависимость тока, протекающего через образец, от напряжения на нем. Вклад в нелинейность зависимости ВАХ кристалла вносит приповерхностная ионная проводимость и движение электрически активных собственных дефектов в объеме материала [17]. При приложении напряжения к электродам кристалла начинается движение заряженных ионов и вакансий, появляется собственное электрическое поле, которое не исчезает сразу после снятия внешнего поля, в результате чего появляется петля гистерезиса.

Методы импедансной спектроскопии позволяют проводить анализ зависимостей импеданса Z от частоты переменного тока. Кроме сведений об электропроводности, импедансная спектроскопия позволяет получить данные о сопротивлении прослоек типа металл-диэлектрик, о геометрии распределения электропроводящих частиц по объему, о емкостях и сопротивлениях межкристаллитных границ для поликристаллических гетерогенных систем [18] и т.п.

Анализ зависимости $Z(\omega)$ можно выполнять различными способами. Основным и самым наглядным является построение эквивалентных схем замещения. Под эквивалентной схемой замещения понимают модельную электрическую схему, составленную из идеализированных резисторов, конденсаторов, катушек индуктивности и имеющую ту же зависимость

импеданса от частоты, что и исследуемый образец (в пределах одной заданной частоты - то же значение импеданса). При расширении диапазона частот в эквивалентную схему могут добавляться новые элементы, уточняющие и дополняющие модель [19].

1.1.3. Электронная микроскопия

Метод электронной микроскопии является одним из наиболее высокоинформативных методов исследования, используемых в материаловедении, физике твердого тела, биологии и других науках. Он применяется для характеристики структуры материала, как в приповерхностной области (СЭМ – сканирующая электронная микроскопия), так и в объеме образца (ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия). Современные микроскопы имеют режимы работы, позволяющие изучать элементный состав образцов, фазовый состав образца, определять ориентационные соотношения отдельных элементов - кристаллитов, фазовый сдвиг электронов и т.п.

Существенным ограничением электронной микроскопии является крайне малая проникающая способность электронов, что не позволяет проводить исследования поверхности объектов с напыленными электродами, а также невозможность *in-situ* экспериментов с электрическим полем.

1.1.3.1. Сканирующая электронная микроскопия

В результате взаимодействия ускоренных электронов с веществом происходит ряд процессов, которые приводят к выходу из изучаемого образца электронов или квантов электромагнитного излучения. Основными сигналами, которые регистрируются в сканирующем электронном микроскопе, являются вторичные электроны, отраженные электроны и рентгеновское излучение.

Ускоренные электроны пучка (первичные электроны) проникают в материал на глубину порядка микрон, рассеиваясь (рис. 1.3). Глубина проникновения определяется энергией первичных электронов и плотностью

материала. Электроны, вылетевшие в результате рассеяния (столкновения с атомами и электронами образца) называются отраженными (обратно-рассеянными) электронами. Электроны образца, выбитые ускоренными электронами пучка, называются вторичными электронами. Рентгеновское излучение, возникающее в результате торможения ускоренных электронов в веществе, называется тормозным излучением. Рентгеновское излучение, возникающее в результате возбуждения атомов вещества ускоренными электронами пучка, называется характеристическим рентгеновским излучением, т.к. обладает характеристической энергией уникальной для атомов каждого химического элемента. Вторичные электроны выходят с малой глубины (~1-10 нм), на которой рассеяние пучка в плоскости изображения не столь значительно (рис. 1.3), поэтому позволяют получить изображение с максимальным разрешением.

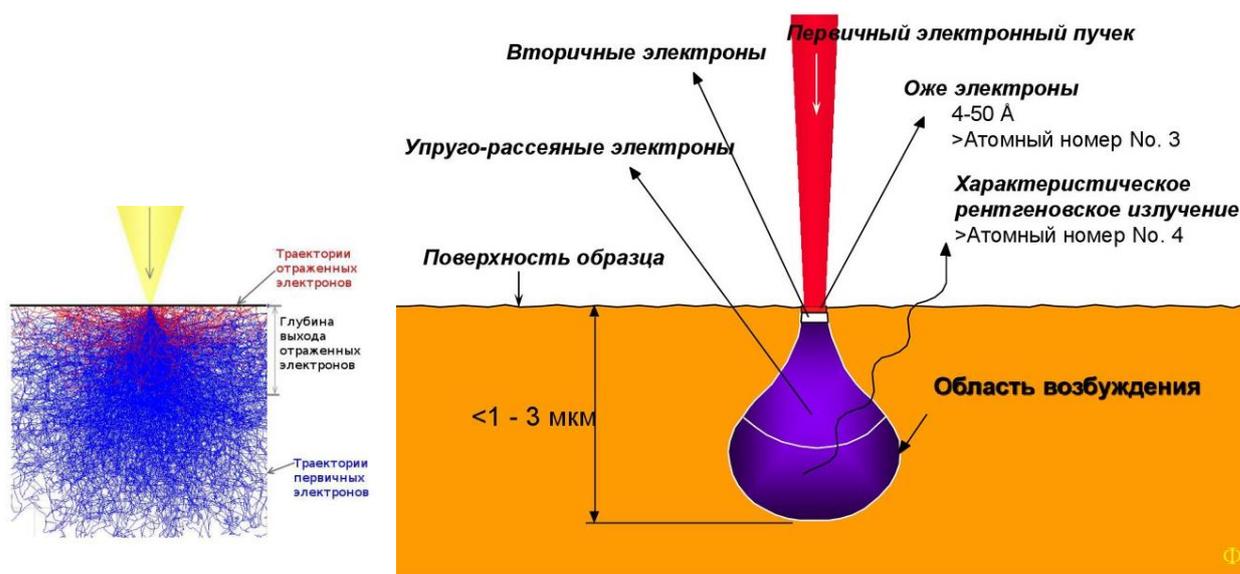


Рисунок 1.3. Схема взаимодействия электронного пучка с образцом в методе сканирующей электронной микроскопии.

Количество вторичных электронов определяется углом падения пучка на поверхность, т.е. морфологией поверхности. Наклонные участки поверхности на изображении во вторичных электронах выглядят более светлыми, по сравнению с поверхностью перпендикулярной первичному

пучку. Вблизи острых краев или углов образца наблюдается увеличение выхода вторичных электронов, связанное с краевыми эффектами.

Отраженные электроны выходят с глубины порядка половины глубины проникновения первичного пучка, при этом размер области выхода в плоскости изображения существенно больше, что приводит к худшему разрешению, чем в случае вторичных электронов. Количество отраженных электронов определяется атомным номером и плотностью материала, а также морфологией поверхности. Рентгеновское излучение выходит практически из всей области взаимодействия, при этом часть рентгеновского излучения поглощается в материале. Спектр характеристического излучения представлен набором линий, соответствующих переходам на внутренние оболочки атома [20]. Стоит отметить, что данный принцип лежит в основе работы классической рентгеновской трубки. Интенсивности характеристических линий определяются концентрацией атомов соответствующего химического элемента и используются для количественного анализа состава образца.

1.1.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) предполагает изучение объемной структуры тонких образцов с помощью пучка электронов, проходящих сквозь них и взаимодействующих с ними [21]. Электроны, прошедшие сквозь образец, фокусируются на координатном детекторе. Благодаря меньшей чем у света субангстремной длине волны электронов данные методы позволяют изучать образцы с разрешением $<1 \text{ \AA}$, что в десятки тысяч раз превосходит разрешение самого совершенного светооптического микроскопа. С помощью ПЭМ возможно изучение объектов даже на атомарном уровне.

Современные ПЭМ позволяют работать в следующих основных режимах:

- Светлое поле (контраст формируется за счет поглощения электронов образцом);

- Темное поле (контраст в зависимости от атомного номера);
- Дифракционный контраст (контраст, вызванный рассеянием Брэгга, возникающим при попадании пучка в кристаллическую структуру);
- Спектроскопия энергетических потерь электронов (измерение потери электроном начальной энергии после прохождения через образец), а также энергетическая фильтрация;
 - Элементное картирование с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра;
 - Изображение во вторичных электронах;
 - Изображение в обратно-рассеянных электронах;
 - Электронно-лучевая томография (объемное изображение образца).

Возможность одновременно с изображением микроструктуры образца наблюдать картину дифракции электронов (сечения обратной решетки образца) позволяет получать ценную информацию о симметрии кристаллической решетки и дефектах структуры исследуемого материала. Сопоставление микрофотографии с картинками электронной дифракции дает возможность соотносить элементы микроструктуры с той или иной кристаллической или аморфной фазой, идентифицированной на электронограмме.

1.1.4. Дифракция рентгеновского излучения в кристаллах

Рентгеновское излучение, взаимодействуя с веществом, частично рассеивается и частично поглощается. В процессе взаимодействия плоской волны с трехмерной атомной решеткой происходит ее рассеяние, при котором каждый рассеивающий центр становится источником вторичных сферических волн. Если длина волны сравнима с межатомным расстоянием, что характерно для электромагнитного излучения рентгеновского диапазона, то в результате взаимодействия волн, рассеянных разными атомами, при некоторых условиях возникает такое явление как дифракция. Кристаллическая решетка является в данном случае естественной дифракционной решеткой для излучения [22, 23].

На рис. 1.4 схематически изображены две падающие и две отражённые кристаллической решеткой рентгеновские волны. Отраженные волны будут наиболее эффективно усиливать друг друга в том случае, если разность хода между ними равна целому числу длин волн падающего излучения. Происходит формирование максимумов рассеянного излучения вдоль некоторых направлений и почти полное их отсутствие в других направлениях. Это явление называется конструктивной интерференцией. Благодаря выполнению условий конструктивной интерференции для определенных углов падения рентгеновского пучка на образец, возникают максимумы рассеянного им излучения, которые носят название дифракционных.

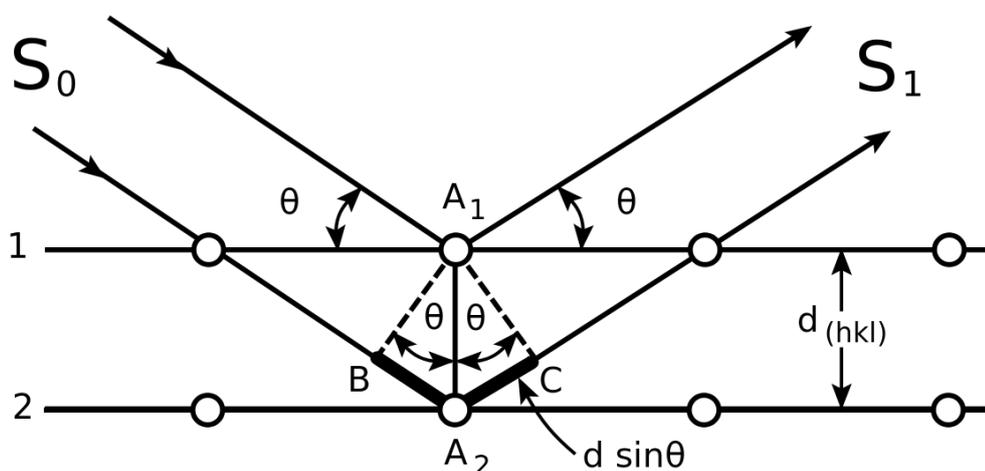


Рисунок 1.4. Схема возникновения дифракционных максимумов при конструктивной интерференции отраженных от кристаллической решетки рентгеновских лучей.
 BA_2+A_2C – разность хода лучей, отраженных от соседних плоскостей.

Таким образом условие возникновения дифракционных максимумов описывается простым законом:

$$2d\sin\theta = m\lambda, \quad (1.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – некоторый угол, λ – длина волны падающей монохроматической волны, m – порядок отражения (натуральное число).

Соотношение (1.1) называется условием Вульфа-Брэгга в честь Уильяма Генри и Уильяма Лоренса Брэггов, отца и сына, которые предложили формулу

для определения структуры объекта на основе картины, образованной проходящими через него рентгеновскими лучами [24, 25] и российского учёного-кристаллографа Георгия Викторовича Вульфа, который независимо в 1913 году вывел данное условие интерференционного отражения рентгеновских лучей от кристаллов [26]. Углы падения рентгеновского пучка θ , при которых выполняется данное условие, называются углами Брэгга.

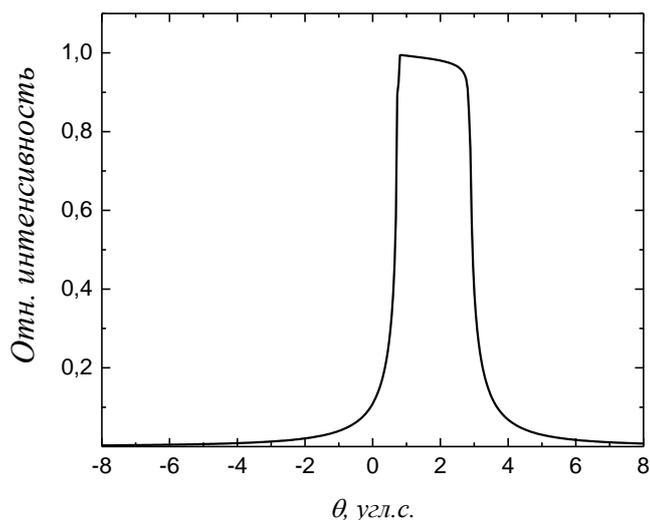


Рисунок 1.5. Типичный вид собственной КДО высококачественного монокристалла кремния 220. Монохроматическое излучение, $K\alpha_1$ -линия молибдена.

Зависимость интенсивности дифрагированного излучения от величины угла падения пучка на поверхность исследуемого кристалла, в окрестности брэгговского угла, называется собственной кривой дифракционного отражения, которая имеет вид так называемого Дарвиновского столика (рис. 1.5) и описывается динамической теорией дифракции [27].

1.1.4.1. Метод двухкристальной рентгеновской дифрактометрии.

Так как для выполнения условия Вульфа-Брэгга необходимо использование фиксированной длины волны, то для наблюдения дифракционного максимума и измерения кривой дифракционного отражения требуется монохроматическое излучение. Для его создания в экспериментальной схеме используется высококачественный кристалл-монохроматор (рис. 1.6). Принцип его работы основан также на законе

Вульфа-Брэгга: полихроматическое расходящееся излучение (в дальнейшем будем рассматривать характеристическое излучение рентгеновской трубки) попадает на кристалл монохроматор, после чего в соответствии с формулой (1.1) происходит угловое и пространственное разделение излучения различных длин волн [28]. Далее на пути пучка устанавливается коллимирующая щель, которая выделяет излучение с требуемой длиной волны.

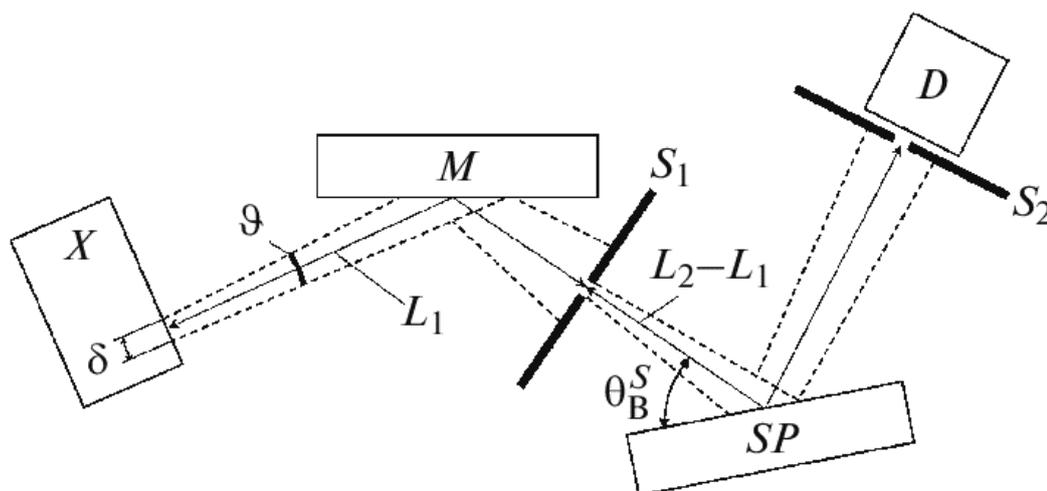


Рисунок 1.6. Схема измерения двухкристальной КДО. X - рентгеновская трубка, M - кристалл-монохроматор, SP - исследуемый образец, D - детектор, S_1, S_2 - коллимирующие щели, L_1 и L_2 - расстояния от источника, δ - размер источника, ϑ - начальная расходимость пучка. В процессе эксперимента варьируется угол падения пучка на образец вблизи угла Брэгга θ_B .

Отдельные двухкристальные кривые дифракционного отражения (КДО) записываются в некотором угловом диапазоне, сопоставимом с шириной пика, с высоким угловым разрешением. Угловое разрешение выбирается исходя из необходимой в эксперименте детализации профиля пика и ограничено механической точностью гониометра. Данный метод называется высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрией [29].

КДО, полученная в данном эксперименте, будет представлять собой свертку кривых качания кристалла монохроматора и самого исследуемого образца (рис. 1.7). Такая кривая имеет симметричную форму и в идеальном

случае описывается аналитической функцией псевдо-Войт, которая представляет собой сумму функций Гаусса и Лоренца.

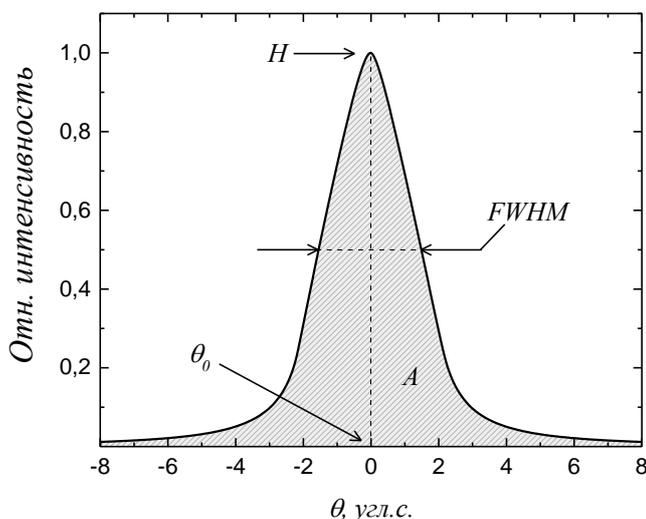


Рисунок 1.7. Двухкристальная КДО, рассчитанная для экспериментальной схемы, в которой монохроматором и образцом являются высокосовершенные монокристаллы кремния 220.

Высокоразрешающий метод двухкристальной рентгеновской дифрактометрии позволяет с высокой точностью определять и анализировать параметры КДО выбранного рефлекса.

Основными параметрами данной кривой являются:

- Форма, определяющая отклонение от идеального кристалла в случае наличия несовершенств и различных дефектов.
- Положение максимума θ_0 или центра масс θ_c в случае асимметрии пика, вызванной наличием структурных особенностей и дефектов решетки. Положение пика напрямую связано с параметром кристаллической решетки и межплоскостным расстоянием.
- Полуширина пика (FWHM), являющаяся паспортной величиной кристалла и определяющая степень его структурного совершенства.
- Интегральная интенсивность A , величина которой связана со структурным фактором. Данный параметр определяется рассеивающей способностью элементарного объема кристалла.

- Максимальная интенсивность H в пике, определяющая отражательную способность кристалла.

Таким образом КДО содержит в себе информацию о реальной (дефектной) структуре кристалла [30]. При этом информация собирается с некоторого объема, ограниченного площадью засветки кристалла, а также глубиной экстинкции, которая в неорганических монокристаллах обычно составляет величину порядка нескольких микрон для геометрии дифракции Брэгга – «на отражение» [31]. Дифракция в геометрии Лауэ – «на пропускание» – обладает существенным отличием от брэгговской дифракции, поскольку информация в таком случае собирается с толщины образца, так как глубина экстинкции в этом случае достигает значений на один-два порядка больших.

Методы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии зарекомендовали себя в качестве одного из основных инструментов структурной диагностики и широко используются для анализа характеристик эпитаксиальных слоёв и пленок, а также гетероструктур [32–34].

1.1.4.2. Метод трехкристальной рентгеновской дифрактометрии

Для решения некоторых специфических задач необходимо использование трехкристальной схемы [35], в которой третий кристалл-анализатор играет роль своеобразной очень узкой щели с угловой апертурой на уровне полуширины собственной КДО кристалла.

В частности, количественный анализ карт обратного пространства позволяет характеризовать различные особенности реальной структуры изучаемого объекта, такие как степень кристалличности, тип и величина механических напряжений решетки [36], а также получать детальное описание дефектной структуры: дислокаций [37], включений [38] и мозаичности [39].

При помощи данной схемы, помимо использования всех преимуществ очень узкой приемной щели, можно выделять диффузное рассеяние [40],

экспериментально определять вклад статического и динамического фактора Дебая-Валлера [41].

Традиционно измерение карт обратного пространства, как правило, осуществляется в трехосевой геометрии дифракции, где перед детектором дополнительно устанавливается кристалл-анализатор, который обладает более узкой по сравнению с обычным двухстворчатый щелевым коллиматором приемной угловой апертурой (до нескольких угловых секунд в зависимости от используемого анализатора) и позволяет прецизионно определять угловое распределение интенсивности излучения, рассеянного образцом. Картирование производится при различных угловых отклонениях образца и системы анализатор-детектор от положения, соответствующего строгому выполнению условия Вульфа-Брэгга, с дальнейшим пересчетом угловых координат в координаты обратного пространства \mathbf{q} . Вектор отклонения \mathbf{q} представляет собой разность вектора рассеяния ($\mathbf{k}_h - \mathbf{k}_0$) и вектора обратной решетки \mathbf{h} (рис. 1.8) и имеет в плоскости дифракции две компоненты: направленную вдоль вектора обратной решетки компоненту \mathbf{q}_z и направленную перпендикулярно вектору обратной решетки компоненту \mathbf{q}_x . При этом, координате \mathbf{q}_x обратного пространства соответствует ω -сканирование (рис. 1.8 а), а направлению \mathbf{q}_z соответствует $\theta/2\theta$ геометрия сканирования (рис. 1.8 б). Измерение интенсивности дифрагированного образцом излучения при различных комбинациях угловых положений образца и системы анализатор-детектор в окрестности точного брэгговского положения позволяет построить полную двумерную карту обратного пространства. Для симметричного рефлекса проекции вектора \mathbf{q} связаны с отклонением кристалла-образца от точного угла Брэгга $\alpha = \theta - \theta_B$ и отклонением системы анализатор-детектор $\Delta\theta$ следующими соотношениями [15, 16]:

$$q_z = k_0 \Delta\theta \cos\theta_B, \quad (1.2)$$

$$q_x = k_0 (2\alpha - \Delta\theta) \sin\theta_B, \quad (1.3)$$

где $k_0 = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны рентгеновского излучения.

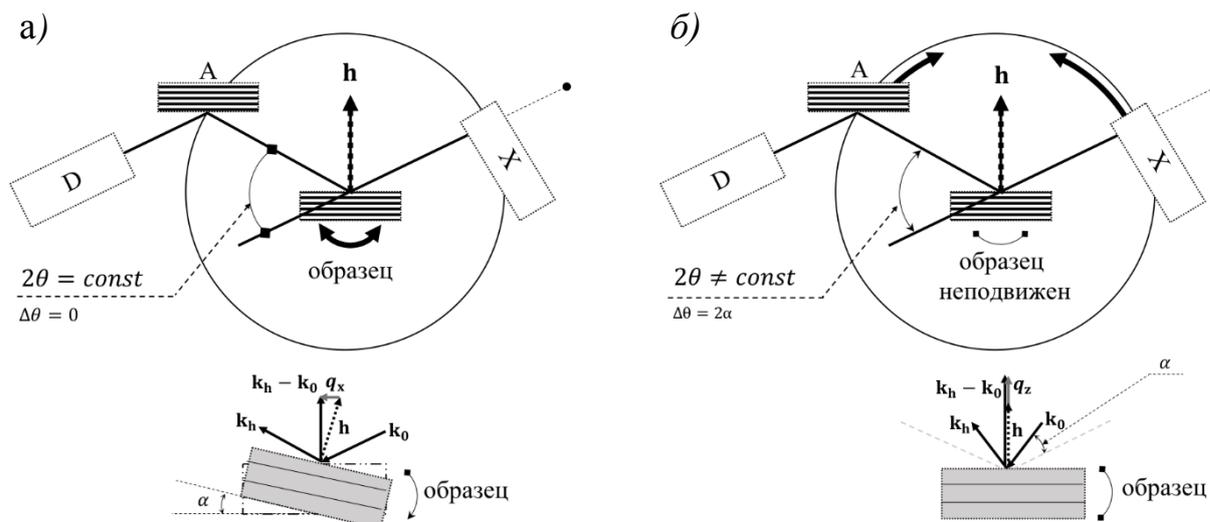


Рисунок 1.8. а) Схема ω -сканирования: поворот образца на угол α (источник и детектор неподвижны). б) Схема $\theta/2\theta$ -сканирования: синхронный поворот источника и детектора на угол $\Delta\theta$ относительно неподвижного образца. Для каждого случая под схемами показано изменение модуля вектора рассеяния. X – источник монохроматического рентгеновского пучка малой расходимости, A – анализатор, D – детектор с широкой апертурой.

1.1.4.3. Метод рентгеновской топографии

Рентгеновская топография получила большое распространение в практике физического материаловедения. Данный метод позволяет регистрировать картину распределения интенсивности по кристаллу, находящемуся в отражающем положении. Существует множество экспериментальных рентгенооптических схем топографии (рентгеновской дифракционной микроскопии) кристаллических объектов с различным характером несовершенств, чувствительностью и разрешающей способностью.

Основы рентгеновской дифракционной топографии впервые были сформулированы Бергом в 1931 году [42]. Наиболее существенное развитие идея Берга получила в работах Барретта [43]. Он применил этот метод для исследования поверхности моно и поликристаллов в монохроматическом рентгеновском излучении. Монокристаллы устанавливаются в отражающее

положение. Метод позволяет получать общее представление о степени совершенства кристаллов, могут быть определены размеры и форма зерен, углы разориентаций, предварительные сведения о дислокационной структуре.

Рентгеновское излучение является достаточно жестким для того, чтобы проводить дифракционные измерения исследуемых объектов как в геометрии Брэгга (на отражение), так и в геометрии Лауэ (на просвет). Так как двухволновая дифракция чувствительна лишь к деформациям кристаллической структуры в направлении вектора обратной решётки, перпендикулярного атомным плоскостям, на которых происходит дифракция, использование различных рефлексов и геометрий эксперимента (Брэгга, Лауэ), позволяет получать картины распределения деформаций вдоль различных пространственных направлений.

Распределение деформаций по объему образца можно оценить с помощью рентгеновской топографии монокристалла, снимающейся в геометрии Лауэ по методу секционной топографии Ланга с узкой щелью [44], когда кристалл и 2D детектор одновременно двигаются поперек пучка, или методом с использованием асимметричного монохроматора, когда происходит засветка большой области кристалла широким пучком.

При использовании данного метода образец целиком или отдельная его часть облучается широким параллельным монохроматичным рентгеновским пучком, падающим под углом Брэгга на определённую систему атомных плоскостей исследуемого кристалла. Дифрагированное образцом излучение, попадающее в приемное окно позиционно чувствительного детектора, установленного на двойном брэгговском угле по отношению к падающему пучку, формирует на его экране изображение засвеченной пучком области объекта. Деформированные области кристалла по своей отражающей способности значительно отличаются от высокосовершенных, за счет чего достигается контраст дифракционных топограмм. Кроме того, для повышения контрастности изображений можно установить исследуемый образец не в точное брэгговское положение, а в положение, соответствующее склону

кривой дифракционного отражения - в таком случае незначительные деформации кристаллической решетки (изменение межплоскостного расстояния, угловая разориентация атомных плоскостей) будет приводить к резким изменениям интенсивности дифрагированного излучения.

2D-топограммы могут быть получены в двух различных режимах:

- Статический режим - запись интенсивности при фиксированном угловом положении на склоне КДО. Эта мода чувствительна к изменению угла Брэгга и деформациям в кристаллической решетке [45–47] и позволяет определять величину и локализацию механических напряжений в кристалле по контрасту картины рассеяния [48].
- Интегрирующий режим - регистрируется картина дифракции в режиме накопления интегральной интенсивности, т.е. с одновременным сканированием по оси ω вблизи Брэгговского максимума в процессе съемки [49, 50]. Такой режим чувствителен к структурным особенностям и дефектам в объеме образца, а также что позволяет оценить распределение узлов и пучностей колебаний по объему образца в случае акустического резонанса [51].

1.1.4.4. Порошковая дифрактометрия

Метод порошковой дифракции с использованием источников рентгеновского излучения был предложен независимо двумя группами ученых: Дебаем и Шеррером в Германии 1916 [52], и А. Холлом в США [53].

Данный метод является разновидностью рентгеноструктурного анализа, то есть позволяет проводить исследования структурных характеристик кристаллических материалов, измельченных до состояния порошка, и поликристаллических образцов.

Рентгеновское излучение, попадая на произвольно ориентированный кристаллит, дифрагирует под некоторым углом 2θ к падающему пучку, для которого выполняется условие Вульфа-Брэгга. При дифракции от другого кристаллита возникнет луч с другим пространственным направлением, однако

с таким же углом 2θ . Таким образом, вокруг прямого пучка возникнет дифракционный конус, соответствующий набору атомных плоскостей в кристаллах. Каждая его окружность будет, соответственно, состоять из близко расположенных точек, каждая из которых появляется в результате дифракции от отдельного кристаллита.

Существует два принципиальных подхода для анализа картин порошковой дифракции. Первый подход заключается в получении информации об отдельных дифракционных рефлексах, в первую очередь их положении и ширине, для определения параметров элементарной ячейки и использования методов Шеррера или Вильямсона-Холла для анализа уширения и получения микроструктурных параметров. Вторым подходом является построение расчетной дифракционной картины на основе полной или частичной структурной модели для последующего итеративного приведения ее в максимальное соответствие с экспериментально полученными данными – методы Паули [54] и ЛеБея [55, 56] для получения информации о микроструктуре вещества и метод полнопрофильного анализа дифракционных картин для уточнения атомной структуры через построение полной структурной модели, впервые предложенный Х. Ритвельдом [57, 58] для нейтронной дифракции.

Второй подход можно разделить на два основных применения – это рентгенофазовый анализ и рентгеноструктурный анализ.

Рентгенофазовый анализ позволяет определить состав образца и определить концентрацию нескольких кристаллических фаз в исследуемом образце (не более 3-4).

Рентгеноструктурный анализ дает прецизионное определение параметров элементарной ячейки и определение расположения атомов в элементарной ячейке, а также позволяет изучать текстуры в поликристаллических материалах, определять коэффициент теплового расширения материала, проводить анализ минералов.

Кроме того, с помощью метода Дебая-Шеррера возможно определение размеров кристаллитов (области когерентного рассеяния) поликристаллического образца.

1.2. Рентгенодифракционные методы исследования влияния внешних воздействий на кристаллические материалы

Дифракция рентгеновских лучей является удобным и информативным методом исследования реальной структуры кристаллических материалов, который позволяет получать информацию с высоким пространственным и временным разрешением неразрушающим способом.

Различные вариации высокоразрешающих методов двух- и трехкристальной дифрактометрии используют для широкого круга исследовательских задач, включая определение параметров кристаллической решетки [59], степени совершенства и гомогенности кристаллов с высокой пространственной локальностью [60], характеризацию объемных кристаллов [61], кристаллических интерфейсов [62] и даже квантовых нитей [63].

Лабораторные рентгеновские приборы и методы хорошо подходят для решения многих из этих задач. С их помощью можно измерять параметры КДО выбранного дифракционного рефлекса с высокой точностью. По вариации данных параметров можно судить об изменениях реальной структуры кристалла.

Также существует большое количество работ, посвященных изучению поведения кристаллической структуры в условиях динамических изменений и внешних воздействий методом рентгеновской дифрактометрии на лабораторных рентгеновских источниках.

Так в работах [9, 64, 65] методами рентгеновской дифрактометрии определялась величина пьезоэлектрического эффекта по изменению параметра кристаллической решетки в условиях электрического воздействия, в [6, 66] наблюдались неравновесные процессы изменения формы КДО, вызванные воздействием на кристалл постоянным электрическим полем

высокой напряженности и интенсивным ультразвуком [67], а в [49] демонстрируется применимость рентгеновской топографии для изучения особенностей распределения электромеханических деформаций в кварцевых резонаторах.

В ряде работ [68–70] было показано, что увеличение полуширины и интегральной интенсивности пика для монокристаллов связано с изменением его дефектной структуры, то есть увеличением концентрации дефектов относительно идеального случая как в геометрии Брэгга (на отражение), так и в геометрии Лауэ (на прохождение). В кристаллах с реальной (дефектной) структурой интегральная интенсивность пика представляет из себя сумму упругой когерентной дифракционной составляющей и неупругого диффузного рассеяния на дефектах. При этом увеличение интегральной интенсивности по сравнению с идеальным случаем происходит за счет компоненты диффузного рассеяния, что особенно сильно проявляется для случая динамической дифракции.

В то же время, существует целый ряд научных задач структурной диагностики, при решении которых невозможно использовать классические рентгеновские методы из-за ограничений, накладываемых на скорость проведения эксперимента конструктивными особенностями существующего рентгеновского оборудования. К таким задачам относится, например, изучение динамики реальной структуры кристалла в условиях внешних воздействий, таких как давление, электрическое постоянное или переменное поле высокой напряженности, магнитное поле, температура, свет и т.д.

На сегодняшний день многие вариации методов рентгеноструктурного анализа с временным разрешением до фемтосекунд успешно применяются на современных синхротронных источниках и лазерах на свободных электронах [71]. В то же время в структурной диагностике существуют научные проблемы, требующие значительно меньшего временного разрешения и интенсивности.

1.2.1. Времяразрешающие рентгеновские методы

Для того, чтобы изучать динамику быстрых процессов, эксперимент нуждается во временном разрешении. Временное разрешение есть совокупность длительности измерения (временного интервала по которому результаты усредняются), его периодичности (количества таких актов измерения за единицу времени) и некоторого мертвого времени, требуемого для передачи информации. Другими словами, используемая методика и оборудование должны включать в состав компоненты, которые изменяются быстрее, чем исследуемый процесс или, по крайней мере, так же быстро. Существующие сцинтилляционные рентгеновские детекторы позволяют измерять до 10^7 событий в секунду, фотодиодные детекторы - до 10^9 , а самые информативные современные координатные детекторы считывают информацию с частотой лишь чуть более 20 кГц, что накладывает некоторые ограничения на скорость считывания данных в эксперименте. Однако, современные программируемые FPGA-матрицы (от англ. Field-Programmable Gate Array – программируемая логическая интегральная схема) со скоростью переключения до ГГц являются основой для более быстрых многоканальных массивов данных. Кроме того, очевидно, что для обеспечения временного разрешения должны быть обеспечены условия быстрого и точного синхронизированного управления рентгеновским пучком и внешним воздействием, что является основой всех существующих подходов, таких как, например, Pump-probe (накачка-съемка) [72]. Именно для реализации Pump-Probe методики задумывались рентгеновские лазеры на свободных электронах, т.к. в данном случае удобно использовать сверхкороткую временную структуру импульсного пучка.

В обобщенном случае схема эксперимента Pump-probe подразумевает короткодействующее импульсное световое или иное электромагнитное воздействие на исследуемый объект с дальнейшим сбором информации о его состоянии оптическим или рентгеновским пробирующим пучком (рис. 1.9). Данный метод основан на использовании коротких по времени импульсов

рентгеновского излучения, которые, приходя на образец с различной задержкой после его возбуждения (например, лазером) и формируя картину рассеяния от него, позволяют проследить динамику изменения структуры, вызванную этим воздействием [73]. Несмотря на высокое временное разрешение данного подхода (вплоть до 10^{-15} с на ярких рентгеновских лазерах), его использование накладывает существенные ограничения как на образец, так и на характер изучаемых процессов [74, 75].

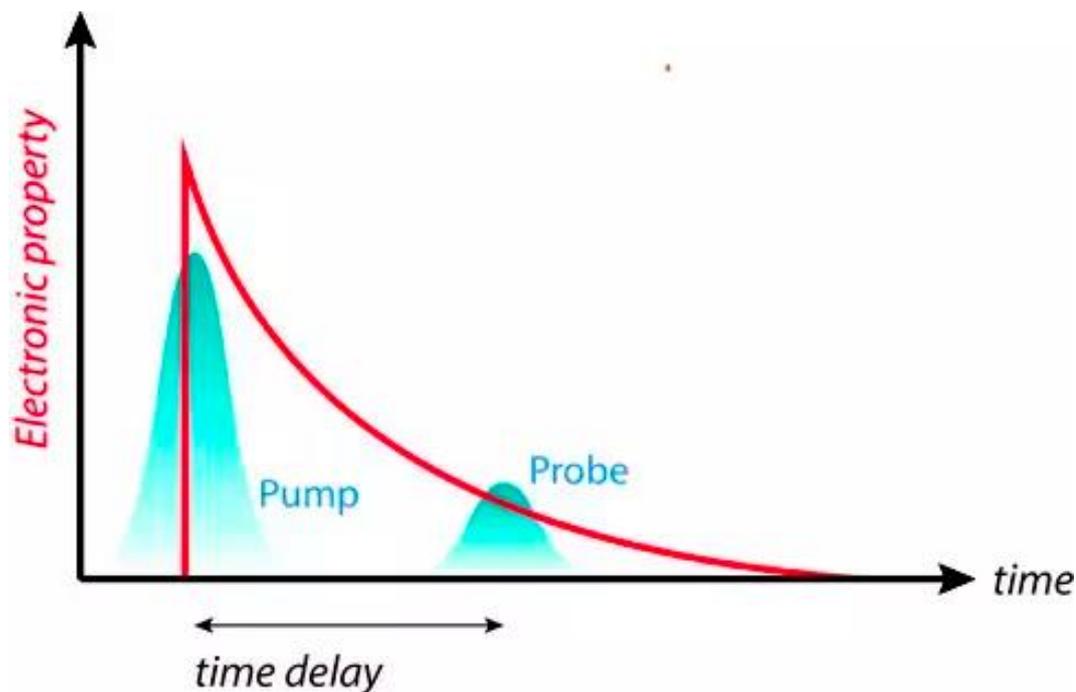


Рисунок 1.9. Принципиальная временная схема эксперимента Pump-probe. Накачка (Pump) осуществляется импульсным электромагнитным излучением, короткий рентгеновский пучок (Probe) позволяет получить информацию о состоянии кристалла по картине рассеяния, записываемой на 2D-детектор.

Идея метода Pump-Probe лежит также и в другом методе – времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии, - использующем синхронизацию измерительного оборудования, но позволяющий подавать на кристалл периодические воздействия других типов – например акустическими волнами или электрическим полем.

1.2.2. Методы сверхбыстрого управления параметрами рентгеновского излучения

В рентгенодифракционном анализе для сверхбыстрого измерения кривых дифракционного отражения необходимо добиться соответствующей кинетики изучаемого процесса скорости изменения спектральных, пространственных характеристик пучка или углового положения изучаемого образца. Микросекундной скорости перестройки можно добиться при воздействии ультразвуком на рентгенооптические элементы.

В начале 70-х годов в России и за рубежом активно развивалась акустоэлектроника. В связи с этим начали появляться работы по взаимодействию рентгеновского излучения с высокочастотными ультразвуковыми волнами в кристаллах. В 1977 году И.Р. Энтиным впервые было экспериментально обнаружено и представлено явление рентгеноакустического резонанса [76], демонстрирующее резонансное ослабление аномального прохождения рентгена в геометрии дифракции Лауэ при совпадении глубины экстинкции рентгена с длиной волны ультразвука в кристалле. Влияние ультразвукового воздействия на динамическую дифракцию рентгеновских лучей для геометрии Брэгга было изучено позднее [77].

В высокочастотном диапазоне рентгеноакустические эффекты возможно наблюдать, как по распространению объемных звуковых волн, так и при формировании так называемых поверхностных акустических волн (ПАВ) на кристалле. Первые работы [78, 79] по изучению особенностей дифракции на ПАВ начали проводиться на лабораторных источниках с 1984 года, а позднее была осуществлена временная модуляция дифракции рентгеновского пучка в пьезоэлектрическом кристалле ниобата лития.

В начале 80-х годов также начали активно развиваться работы по визуализации акустических нагрузок, создаваемых бегущей по кристаллу ПАВ с использованием методики стробоскопической топографии [80, 81]. Принцип метода заключается в визуализации акустических полей по

создаваемым ими деформациям, приводящим к фокусировке рентгеновского излучения узлами и пучностями акустической волны в ближней зоне дифракции. Первые эксперименты проводились с применением рентгеновских трубок на лабораторных дифрактометрах, однако из-за нехватки интенсивности и разрешения эксперименты начали проводить на источниках СИ с использованием их импульсной структуры пучка, что оказалось вдвойне удобно по причине возможности синхронизации импульсов с периодом ПАВ.

В 1997 году предложена схема первого высокочастотного ультразвукового прерывателя рентгеновского пучка по принципу бегущей поверхностной акустической волны на кристалле в условиях дифракции в геометрии скользящего падения [82]. Схема прерывателя была затем разработана авторами для случая классической дифракции на ПАВ в работе [83].

В начале 2000-х в работах М.В. Ковальчука и В.Л. Носика [84] впервые внимание уделено длинноволновым акустическим колебаниям с точки зрения их применения в немеханической перестраиваемой рентгеновской оптике. Такое воздействие на рентгенооптические кристаллические элементы также приводит к управляемым изменениям параметров рентгеновского пучка, что для этой области частот аналогично сверхбыстрому позиционированию, например, за счет механических элементов.

Позднее данная идея была разработана экспериментально научной группой под руководством А.Е. Благова и М.В. Ковальчука в Институте Кристаллографии им А.В. Шубникова РАН [85]. Активно рос интерес к рентгеноакустическим взаимодействиям в области длинноволнового ультразвука, наряду с возможностями управления несколькими параметрами рентгеновского луча (фокусировка, расходимость, длина волны, угловое положение пучка) с помощью однородной ультразвуковой деформации. Периодический и гармонический характер продольных акустических волн в кристалле позволяет прецизионно и оперативно управлять градиентом деформации кристаллической решетки в широком диапазоне амплитуд. Такие свойства открывают новые возможности управления рентгеновским

излучением и расширяют рамки применения перестраиваемой ультразвуком градиентной рентгеновской оптики в том числе для ее использования и на синхротронных экспериментальных станциях [86].

Для замены медленных механических систем позиционирования с 2005 года разрабатываются несколько многообещающих подходов для реализации быстрого дифракционного кино как на лабораторных источниках, так и на синхротронах за счет использования различных элементов адаптивной рентгеновской оптики.

Первый подход основывается на применении кристаллов-резонаторов на продольных акустических волнах [87, 88]. Данный тип оптики имеет существенное ограничение по амплитуде изменения параметров рентгеновского пучка, таких как его энергия или угловое положение, которое не превышает 100-150 угл.с. за счет упругих свойств материала. Кроме того, работа подобных элементов возможна только на собственных резонансных частотах и в геометрии Лауэ.

Второй тип управляемой рентгеновской оптики является наиболее актуальным и перспективным и базируется на изгибных деформациях - биморфных пьезоактуаторах [89, 90], которые лишены вышеуказанных ограничений. Данный тип элементов может работать в трех режимах работы: в качестве перестраиваемого монохроматора, в качестве управляемой угловой подвижки кристалла-образца для осуществления углового сканирования, а также в качестве аналогичного кристалла-анализатора. Такие элементы позволяют изменять пространственные и спектральные характеристики рентгеновского пучка с высокой точностью, благодаря отсутствию гистерезиса [91], и со скоростью, соответствующей частоте подаваемого управляющего электрического сигнала, и амплитудой до тысяч угл. с. за счет резонансных частот работы. При этом возможно обеспечение высокого временного разрешения в дифракционных экспериментах, которое достигается благодаря применению многоканального анализатора и

стробирования дифрагированного рентгеновского пучка в зависимости от фазы колебания рентгеноакустических резонаторов.

1.2.3. Предпосылки создания метода рентгеновской дифрактометрии с временной разверткой

Стробоскопические методы начали активно развиваться в начале 2000-х благодаря развитию программируемых систем детектирования. Они позволили разработать целый ряд подходов к изучению воспроизводимых процессов в кристаллах при различных типах внешних воздействий, включая электрострикцию, динамику доменных структур и их упорядочение в сегнетоэлектриках в переменном электрическом поле.

В [92, 93] был предложен стробоскопический подход (наблюдение дифракционной картины при определенной фазе периодического внешнего воздействия на образец) в процессе быстрого переключения электрического поля для более точного определения пьезоэлектрических констант кристаллических материалов с использованием рентгеновских лучей. Аналогичные подходы применялись и с использованием γ -лучей [94] для изучения вклада смещений стенок сегнетоэлектрических и сегнетоэластических доменов в кристаллах KDP. В работе [95] стробоскопическая дифракция рентгеновских лучей использовалась для наблюдения движения доменных стенок в реальном времени и определения характеристик сегнетоэластических доменов в LaAlO_3 в электрическом поле, но без реального временного разрешения. Данный метод был реализован не только с использованием рентгеновских лучей, но и с нейтронами [96].

Новый методический подход к времяразрешающей дифрактометрии, основанный на сканировании кривых дифракционного отражения с временной разверткой до микросекунд при помощи быстродействующей детектирующей аппаратуры, предложен в работах [97–100]. Суть этого подхода заключается в периодическом импульсном воздействии на образец, синхронизованном с измерительной аппаратурой. Временное разрешение достигается благодаря

временной развертке, получаемой за счет использования высокоскоростной системы сбора данных, многоканального анализатора интенсивности [101] на основе FPGA-матрицы (рис. 1.10), в процессе записи дифрагированного образцом излучения в каждой угловой координате вблизи угла Брэгга. Последующее объединение собранных данных дает временную зависимость поведения всей КДО.

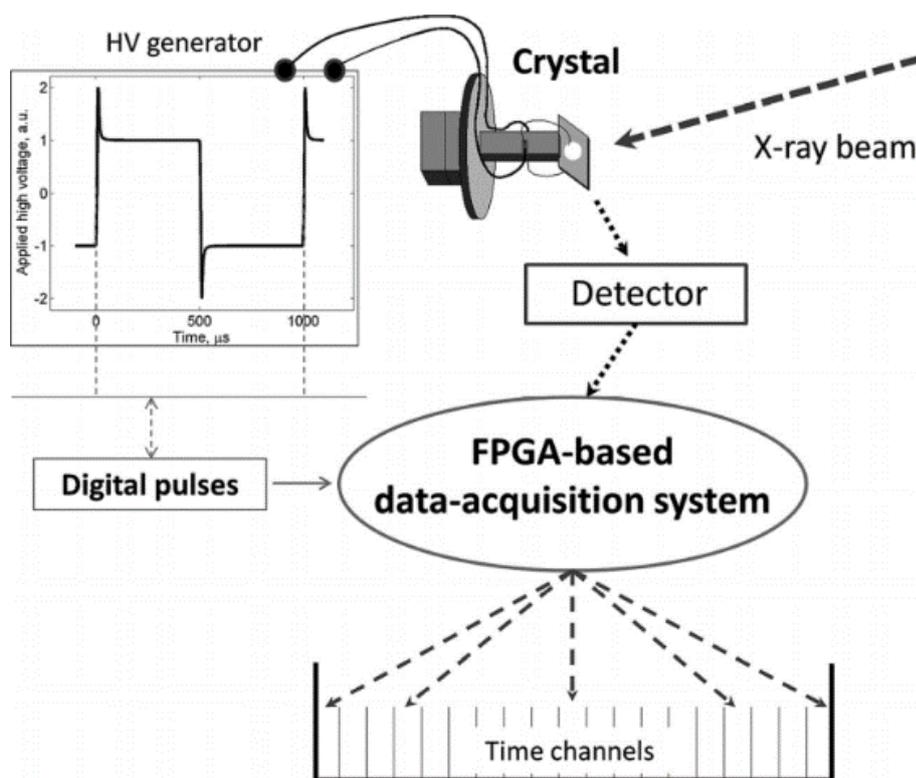


Рисунок 1.10. Схема времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии, реализуемой на синхротронных источниках посредством многоканальной FPGA матрицы.

Такой подход успешно применен, в частности, для изучения процессов, вызванных внешними воздействиями (периодическими изменениями температуры, механической нагрузки или электрического поля) в кристаллах [102]. В данном направлении на сегодняшний день пока работают единицы научных коллективов, в частности группа в отделении физики университета г. Зиген (Германия). Отдельные времяразрешающие эксперименты по рентгенодифракционной топографии проводятся группой из Технологического университета г. Карлсруэ (Германия) на синхротроне ESRF (Гренобль, Франция) и PETRA III (Гамбург, Германия), где также

используется быстрая система детектирования дифракционного сигнала. Однако, этот подход требует использования высокоинтенсивных специализированных источников синхротронного излучения 3-го и 4-го поколений и дорогостоящей детектирующей и вспомогательной аппаратуры, а доступ на такие экспериментальные станции затруднителен в связи с их высокой загрузкой. С этой точки зрения особый интерес представляет дальнейшая разработка методов рентгеновской дифракции с временным разрешением, основанных на лабораторных источниках рентгеновского излучения.

1.3. Дефекты в кристаллах

Дефектная инженерия – эффективный и мощный инструмент для контроля существующих и создания новых свойств материала, запрещенных симметрией. Однако, в последнее время большой интерес вызывает исследование возможности контролируемого изменения локальной дефектной структуры материала с целью управления его структурной организацией и функциональными свойствами. При этом активно создаются механизмы изменения дефектной структуры на основе внешних воздействий в том числе электрическим полем.

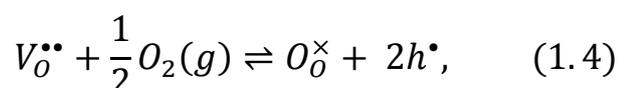
Дефекты в реальном кристалле можно разделить на химические примеси, нестехиометрию состава и собственно дефекты решетки. По Ван-Бюрену [103], все дефекты можно разделить на:

- 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.

Собственными точечными дефектами в кристалле являются вакансии и междоузельные атомы. Вакансия - это отсутствие атома в узле решетки. При введении инородных атомов в кристалл возникают несовершенные, так называемые примесные центры. Если инородный атом оказывается в узле, то это дефект замещения, если в междоузлии, то это атом внедрения [104]. Указанные дефекты обозначаются в литературе буквами *V* и *I* от английских терминов *vacancy* (вакансия) и *interstitial* (внедрение) соответственно. Вакансия может существовать изолированно как дефект Шоттки, так и образовывать комплекс с атомом, расположенным в ближайшем междоузлии. Указанный комплекс называется парой Френкеля [105].

Основными структурными дефектами в монокристаллах и эпитаксиальных слоях полупроводниковых материалов являются дислокации, собственные точечные дефекты и их скопления, дефекты упаковки.

Кислородные вакансии являются наиболее распространенными дефектами с самой низкой энтальпией образования, и с более высоким коэффициентом диффузии и подвижностью, чем у кислорода [106]. Непосредственно диффузия кислорода и его обмен с окружающей атмосферой обычно происходит в том случае, если кристалл находится при температуре выше некоторого порогового значения, когда энергия активации ионов близка или превышает kT . Миграция кислородных вакансий вызывает также увеличение встречной миграции электронов, поскольку обязано выполняться условие электронейтральности. С учетом условия электронейтральности в процессе восстановления при повышенной температуре вызывают введение свободных носителей заряда в виде электронов, соответствующих проводимости *n*-типа. Соответствующая реакция может быть представлена в обозначениях Крёгера-Винка [107]:



и может быть обращена в окислительной атмосфере.

Ниже пороговой температуры не наблюдается значительной диффузии кислорода. Миграция кислорода происходит через механизм вакансий. Поэтому коэффициент диффузии кислорода зависит от трех параметров: энергии образования, миграции и объединения [108] кислородных вакансий. Приложение внешнего электрического поля усиливает движение заряженных частиц через кристалл. Процесс миграции вакансий можно визуализировать только с помощью электрохромных экспериментов [109, 110].

Существует множество методов исследования дефектов. К наиболее распространённым относятся поляризационно-оптические методы, рамановская спектроскопия, травление, атомно-силовая микроскопия поверхности и электронно-просвечивающая микроскопия. Не менее информативными являются рентгеновские и синхротронные методы, а также топография.

1.4. Структурные изменения в кристаллах за счет миграции носителей заряда ионного типа

Оксидные материалы с кислородной проводимостью могут применяться в различных элементах микроэлектроники, сенсорах, датчиках [111] и в запоминающих устройствах резистивной памяти с произвольным доступом RRAM (от англ. Resistive random-access memory) на основе переключаемого сопротивления [112, 113].

На данный момент в литературе представлено несколько возможных механизмов переключения [113, 114]. Наиболее распространенными являются следующие:

1. Проводящие нити [112, 115];
2. Фазовые переходы [116–118];
3. Изменение потенциального барьера [119];
4. Захват носителей заряда [120, 121].

В частности, переключение сопротивления в оксидах переходных металлов основано на изменении электрического сопротивления на несколько

порядков и тесно связано с локальными изменениями структурной организации за счет изменения концентрации кислорода. Миграция кислородных вакансий в тепловом и электрическом полях определяет характеристики устройства [114]. В результате этих процессов при длительном приложении напряжения изменяется локальная стехиометрия. С точки зрения физики дефектов возникает вопрос о том, как подвижные носители заряда реагируют на внешнее электрическое поле и влияет ли их перераспределение на стабильность кристаллической структуры.

В 2014 году впервые был обнаружен эффект уширения дифракционных пиков монокристалла парателлурита при воздействии постоянного внешнего электрического поля на кристалл [6], что объясняется образованием нехарактерных (с точки зрения известных фазовых переходов в этом кристалле) доменов, имеющих малую взаимную угловую разориентацию.

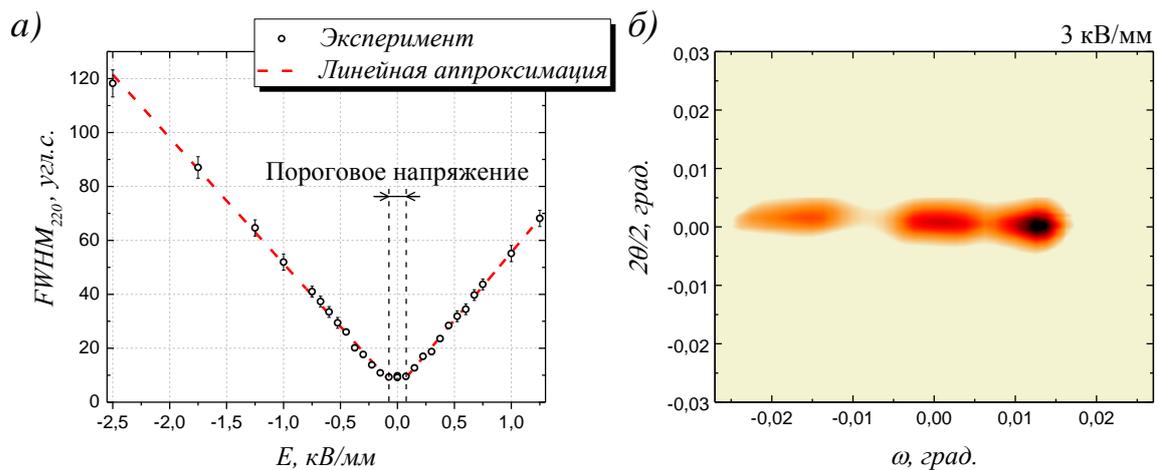


Рисунок 1.11. а) Зависимость величины уширения дифракционного пика 220 от напряженности электрического поля, приложенного к монокристаллу парателлурита толщиной 0,27 мм. б) Карта обратного пространства с отражением 220 в координатах $(\omega, 2\theta)$, демонстрирующая формирование малоугловой разориентации около 100 угл. с.

Была определена пороговая напряженность поля (около 100 В/мм), после превышения которой начинается уширение пика дифракционного отражения, а также линейный характер зависимости величины разориентации от напряженности прикладываемого поля (рис. 1.11). Однако, на тот момент не была установлена причина возникновения доменов и ряд их ключевых

характеристик: приповерхностный характер наблюдаемых эффектов, связь с миграцией носителей зарядов и др.

Аналогичные эффекты изменения дифракционной картины были обнаружены в монокристаллах титаната стронция SrTiO_3 со структурой перовскита и с ионным типом проводимости за счет вакансионного механизма. Эти результаты были опубликованы в ряде работ [66, 122–124].

Так в работе [66] при приложении электрического поля высокой напряженности к монокристаллу SrTiO_3 наблюдался релаксационный эффект уширения рентгеновских дифракционных кривых, но только для поверхности образца, соответствующей положительному потенциалу внешнего электрического поля - катоду. Для противоположной полярности - поверхности, соответствующей аноду, изменений не наблюдалось (рис. 1.12). Данный эффект интерпретируется с точки зрения изменения концентрации носителей заряда - оттока заряженных кислородных вакансий V_O^{2+} от катода. Локальное изменение стехиометрии у поверхности сопровождается образованием так называемой фазы MFP (от англ. Migration-induced field-stabilized polar phase) с удлиненной тетрагональной формой элементарной ячейки и обладающую новыми свойствами.

Исследования были проведены при помощи *in-situ* метода рентгеновской дифракции на синхротронном источнике излучения при напряженности электрического поля до 3 кВ/мм. При этом наблюдаемое время насыщения имело значения порядка часов. После снятия воздействия КДО мгновенно возвращалась в исходное состояние, что говорит о том, что новая фаза, искаженная за счет накопленных дефектов, проявляет пьезоэлектрические свойства. При использовании нескольких дифракционных рефлексов показана деформация элементарной ячейки кристалла кубической сингонии. Исследования методом рамановской спектроскопии рассеяния подтверждают, что расширение элементарной ячейки вызывает переход от centrosymmetric фазы к более низкой тетрагональной симметрии.

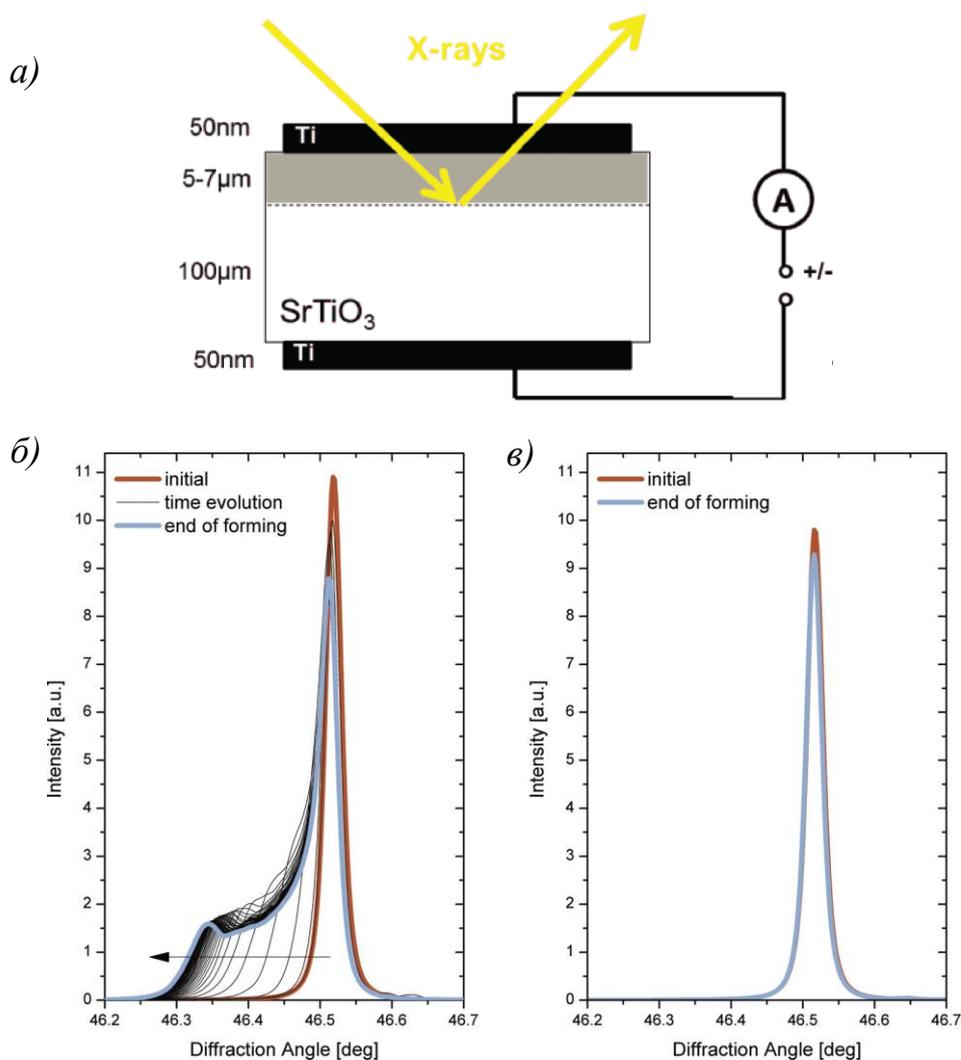


Рисунок 1.12. а) Схема проведения *in-situ* эксперимента методом рентгеновской дифрактометрии. Сравнение отклика кристаллической структуры у анода и катода монокристалла SrTiO_3 во внешнем электрическом поле ($E = 1,0 \times 10^6$ В/м). (б) Образование плеча пика для отражения 002 у анода (стрелка). (в) Никаких изменений формы, положения и полуширины пика рефлекса 002 вблизи катода не наблюдается.

В течение полного цикла формирования при включении электрического поля и релаксации при его выключении наблюдаются две различные динамики: медленная при увеличении параметра решетки в направлении вектора напряженности поля в процессе перехода от кубической к тетрагональной симметрии и быстрая после выключения электрического поля. Таким образом на основании экспериментальных данных работы зафиксировано формирование в титанате стронция при комнатной температуре полярной фазы, стабилизированной электрическим полем, названной MFP (от англ.

Migration-induced Field-stabilized Polar phase) и вызванной миграцией носителей заряда (вакансий кислорода). Электрофизические измерения показали кинетику тока в образце при нескольких циклах измерений с различной полярностью (рис. 1.13).

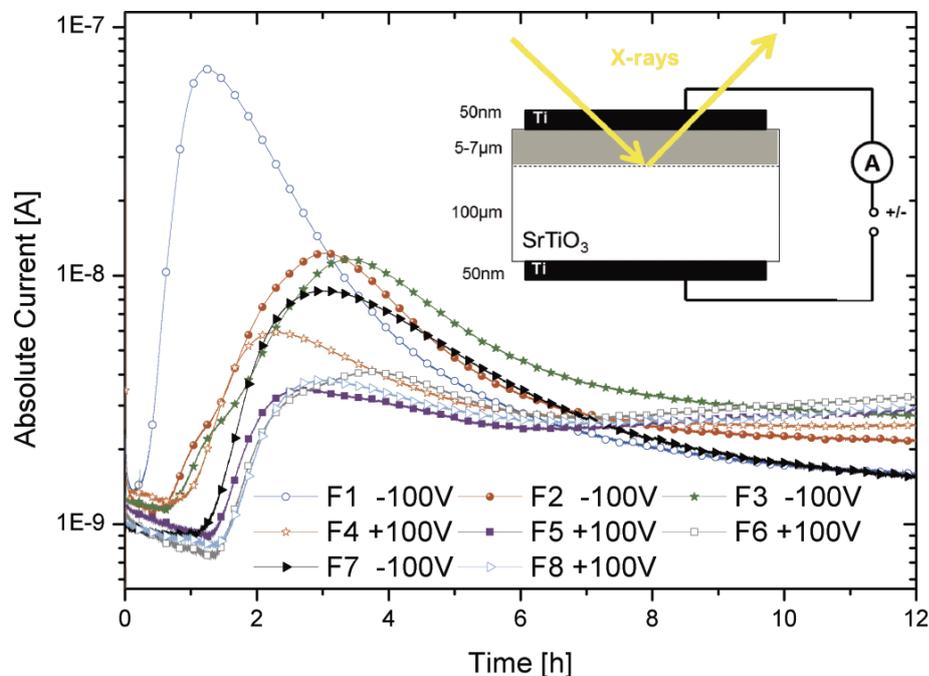


Рисунок 1.13. Зависимость тока $I(t)$ через монокристалл SrTiO_3 от времени во время формирования приповерхностной фазы. Показаны 8 циклов измерений ($F_1 - F_8$), в которых полярность приложенного напряжения переключается с $+100$ В на -100 В с промежуточным временем релаксации 12 ч.

В последующей работе [122] изучалась анизотропия формирования MFP-фазы в SrTiO_3 . Было показано, что миграция кислорода происходит через вакансионный механизм вдоль краев октаэдра TiO_6 . Ионная проводимость зависит также от ориентации кристалла в электрическом поле. Были проведены измерения при температуре в диапазоне от 11 до 50°C для различных кристаллографических направлений. Формирование приповерхностной структуры следует зависимости Аррениуса, что характерно для процесса миграции точечных дефектов. Были определены энергии активации E_A вакансий кислорода с величиной 0,70 эВ вдоль направлений [001] и [110], и 0,77 эВ для направления [111]. Подвижность кислородных вакансий увеличивается в направлении [001] почти на половину порядка по

сравнению с $[110]$ и $[111]$. Модель миграции, основанная на атомистических путях миграции, объясняет экспериментальные различия подвижностей вдоль различных кристаллографических направлений (рис. 1.14).

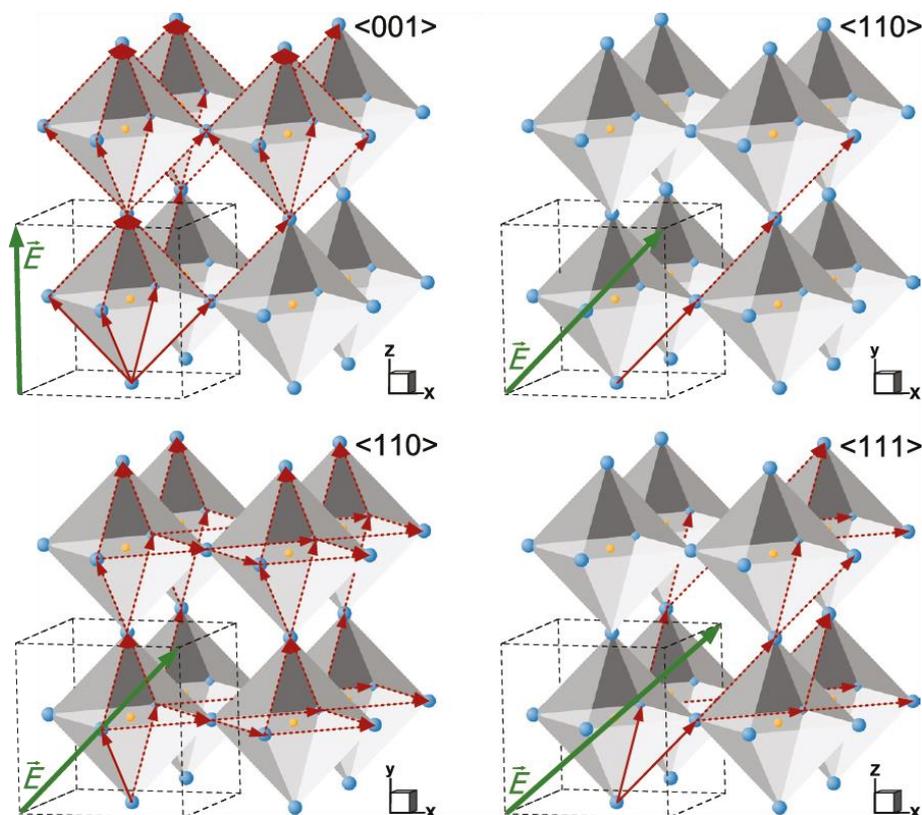


Рисунок 1.14. Возможные пути миграции вакансий кислорода вдоль октаэдрического каркаса TiO_6 в условиях воздействия электрическим полем (зеленая стрелка), приложенным в характерных кристаллографических направлениях: (a) 001 , (b) 110 , (c) 110 , (d) 111 . Синие шарики изображают атомы кислорода, оранжевые - титан, кубическая ячейка помечена серыми пунктирными линиями, а красные стрелки символизируют пути миграции, где непрерывные линии - это первичны скачки, а пунктирные линии - вторичные.

Хотя в предыдущих работах было показано, что приповерхностная полярная фаза обладает пьезоэлектрическими свойствами, которые запрещены симметрией в кубическом $SrTiO_3$, в статье [123] сообщается, что эта же фаза имеет ярко-выраженные пьезоэлектрические свойства. В работе продемонстрирован пьезоэлектрический отклик структуры с помощью метода стробоскопической рентгеновской дифракции с временным разрешением в переменном электрическом поле. Измерения проведены на синхротронном

источнике излучения. Показано, что эффективный пьезоэлектрический коэффициент d_{33} находится в диапазоне от 60 до 100 пКл/Н. Выдвинуто предположение, что причиной наблюдаемого аномально сильного пьезоэлектрического эффекта является связь между эффектом электрострикции и спонтанной поляризацией приповерхностной фазы.

Новая фаза в SrTiO_3 продемонстрировала неожиданные свойства, запрещенные кубической структурой перовскита. Так, например, проявляются пьезоэлектрические и пирозлектрические свойства, которые могут существовать только в нецентросимметричных кристаллах.

Однако в данной работе акцент делается на свойствах приповерхностной полярной фазы, хотя интерес представляют и другие характеристики заряженного слоя.

В работе [124] представлен резонансный рентгеновский метод анализа кристаллической структуры, который показывает повышенную чувствительность к малым атомным смещениям. В рамках работы при помощи метода резонансной дифракции рентгеновских лучей были определены амплитуды смещения атомов в титанате стронция с точностью до субпикометра и показано, что искаженная структура титаната стронция соответствует структуре хорошо известных сегнетоэлектриков, таких как титанат свинца.

В некоторых работах было показано, что небольшие искажения решетки могут приводить к существенным эффектам. Так в [125] изучались свойства объемного кристалла ZrO_2 , но с деформированной кубической решеткой. Было проведено молекулярно-динамическое моделирование на базе квантовомеханических расчетов в рамках DFT-подхода. Оказалось, что простое расширение моделируемой ячейки на 7% приводит к существенному искажению кислородной подрешетки с образованием «зигзагообразных» группировок, т.е. фактически образуется новая фаза при температуре до 1000 К. В работах [126, 127] было показано, что деформация решетки $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ на 1,9% в плоскости (100) приводит к уменьшению

энергетических параметров, связанных с адсорбцией кислорода, образованием и миграцией кислородных вакансий. При увеличении деформации кристалла заметно сильно понижается энергия активации миграции кислородной вакансии в плоскости (001) в кристаллографическом направлении $[1\bar{1}0]$.

В работе [128] был применен новый подход к созданию двумерных структур. В дополнение к электростатическому полю, изменяющему плотность носителей заряда, производилось освещение кристалла, которое генерировало дополнительные носители заряда за счет возбуждения захваченных электронов. В работе говорится о наблюдении необычного эффекта запирания носителей в двумерном электронном газе на границе раздела $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, который усиливается освещением. Было обнаружено, что освещение видимым светом уменьшает, а не увеличивает концентрацию носителей заряда газа, в случае если к границе раздела через слой SrTiO_3 приложено отрицательное запирающее напряжение, и уменьшение концентрации носителей может достигать более 20 раз по сравнению с обычным емкостным эффектом. Кроме того, было обнаружено, что этот эффект обусловлен ускоренной светом поляризацией интерфейса, которая изначально является чрезвычайно медленным процессом. Этот необычный эффект обеспечивает многообещающее управление коррелированной оксидной электроникой, в которой требуется значительно большая пропускная способность из-за собственной большей плотности носителей.

1.5. Область пространственного заряда

Хорошо известно, что вблизи поверхности твердых тел может существовать слой пространственного заряда [129]. В случае полупроводника этот слой возникает из-за захвата электронов в поверхностных ловушках [130]. Электрический потенциал U между поверхностью и объемом составляет около 1 В, а толщина слоя обычно лежит в диапазоне от 10^{-4} см до 10^{-6} см. Следовательно, могут наблюдаться электрические поля с напряженностью порядка 10^4 В/см до 10^6 В/см.

В случае ионного проводника слой пространственного заряда обусловлен тем фактом, что поверхность является источником или стоком вакансий [131]. В данном случае типичная разность потенциалов U между поверхностью и объемом также равна порядка 1 В. Толщина заряженного электрического слоя уменьшается с увеличением концентрации вакансий n . Слои с тонким пространственным зарядом ($<10^{-5}$ см) образуются при наличии в кристалле концентрации вакансий, превышающей 10^{17} см⁻³. В собственных ионных проводниках эта концентрация обычно достигается только при достаточно высоких температурах.

Сегнетоэлектрический полупроводник или сегнетоэлектрический несобственный ионный проводник могут иметь поверхностный слой толщиной от 10^{-5} см до 10^{-6} см, в котором преобладает поляризация насыщения и соответствующая пьезоэлектрическая деформация. Этот слой не деполяризуется, если кристалл нагревают выше температуры Кюри в объеме, потому что свойства слоя объемного заряда не зависят от температуры, пока выполняются условия для диэлектрического насыщения.

Существуют значительные экспериментальные доказательства того, что такой слой существует в случае сегнетоэлектрика BaTiO₃, являющегося также несобственным полупроводником с ионной проводимостью [132–134]. Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей и электронов с очень маленькими частицами BaTiO₃ позволили сделать выводы о том, что [135] возникающая тетрагональная деформация в поверхностном слое немного больше, чем тетрагональная деформация в объеме при температуре ниже точки Кюри. Тетрагональная поверхностная деформация не исчезает, если кристалл нагревается выше температуры Кюри в объеме.

Интересно отметить, что в случае сегнетоэлектрика KN₂PO₄ не было обнаружено никаких свидетельств поляризованного поверхностного слоя [136]. Поскольку KN₂PO₄ не является полупроводником и, как правило, намного чище, чем BaTiO₃, это подтверждает мнение, что наблюдаемая

поверхностная деформация в случае BaTiO_3 происходит из-за ионного или электронного слоя объемного заряда.

1.5.1. Двойной электрический слой

Возможность образования двойного электрического слоя (ДЭС) с повышенной концентрацией ионов вблизи поверхности электрода для жидких [137] и твердых [138] электролитов хорошо известна. Особенности такого слоя в полярных диэлектрических кристаллах и полупроводниках проявляются через пьезоэлектрический эффект и изучаются в основном электрофизическими методами.

Напряженность электрического поля внутри ДЭС может составлять от нуля до 10^9 В/м и более. Подобные резкие градиенты электрического потенциала φ представляют крайне важное практическое значение с точки зрения поверхностных эффектов.

Для описания свойств ДЭС был предложен ряд теоретических моделей, среди которых обычно выделяют модели Гельмгольца, Гуи-Чапмена и Штерна.

- Модель Гельмгольца была предложена в 1879 г. Данная модель является самой простой, в которой избыточный заряд со стороны электролита равномерно распределен напротив заряда металла на некотором расстоянии от границы раздела. Образуется адсорбционный слой ионов определенного знака, равномерно распределенный по поверхности и создающий на ней поверхностный заряд.
- В 1910 г. Ж. Гуи и независимо от него в 1913 г. Д. Чапмен предложили теорию диффузного ДЭС. В теории Гуи-Чапмена ионы рассматривались как математические точки, которые находятся под действием теплового движения и одновременно притягиваются или отталкиваются заряженной поверхностью электрода. Математическое описание аналогично возникшей позже теории Дебая-Хюккеля. Однако, теория Гуи-Чапмена [139] рассматривает только одномерный случай, в котором концентрация ионов изменяется в направлении

перпендикулярном оси электрода и описывается уравнением Пуассона-Больцмана. Распределение электрического потенциала в диффузной части этого слоя характеризуется длиной экранирования Дебая (рис. 1.15).

- В 1924 г. Штерн создал модель распределения ионов, учитывающую плотный слой Гельмгольца у поверхности и диффузионный слой Гуи-Чапмена.

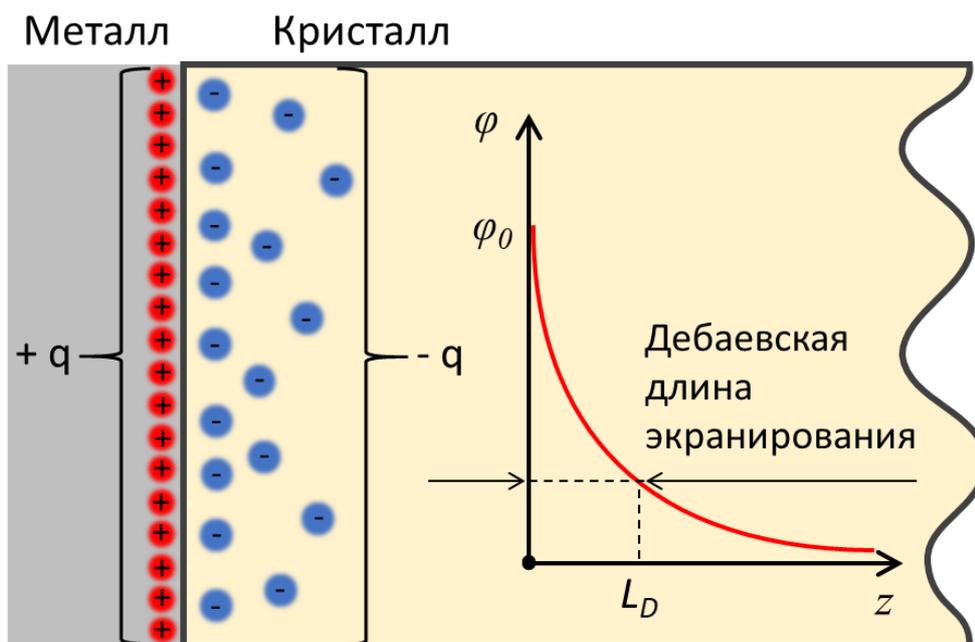


Рисунок 1.15. Образование диффузионного экранирующего слоя Гуи-Чапмена в электретах и кристаллах.

Образованный ДЭС приводит к изменению электрического потенциала вблизи поверхности и оказывает значительное влияние на поведение границ разделов коллоидных растворов или твердотельных полупроводников. Основным отличием ДЭС на электроде от слоя на границе раздела является механизм образования поверхностного заряда. С помощью электрода можно регулировать поверхностный заряд путем приложения внешнего электрического потенциала. В таком случае создается эффект экранирования внешнего электрического поля в объеме электролита, в то время как поле в приповерхностной области может многократно усиливаться.

Таким образом, ДЭС состоит из потенциалопределяющего заряда электрода и экранирующего слоя зарядов в среде. Слой экранирующих ионов в среде в свою очередь состоит из двух слоев (рис. 1.16):

- Адсорбционный слой (плотный слой), примыкающий непосредственно к границе раздела (поверхности). Данный слой формируется в результате электростатического взаимодействия с потенциалопределяющим зарядом и специфической адсорбции. Данный слой характерен в основном для жидких электролитов.
- Диффузный слой, образованный за счет электростатических сил притяжения к поверхности. Толщина диффузного слоя зависит от свойств системы и может достигать больших значений.

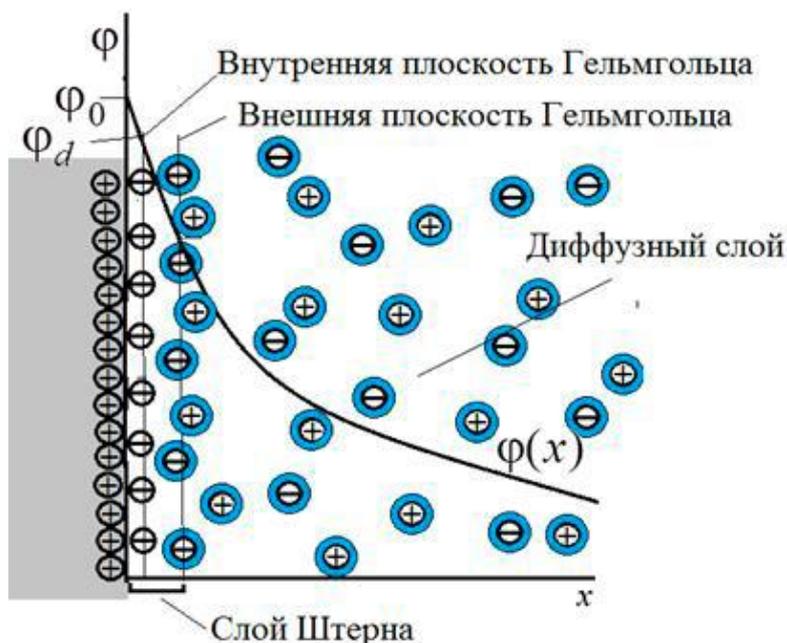


Рисунок 1.16. Описание модели Штерна. Внутренняя часть слоя Гельмгольца образована ионами, адсорбированными на поверхности. За внешней плоскостью Гельмгольца находится диффузная часть двойного слоя (слой Гуи-Чапмена).

Теории двойного электрического слоя широко используются для интерпретации поверхностных явлений. Однако не существует прямых методов измерения потенциалов на границе адсорбционного слоя и его распределения в объеме.

1.5.2. Дебаевская длина экранирования

Дебаевская длина (дебаевский радиус) – расстояние, на которое распространяется действие электрического поля отдельного заряда в квазинейтральной среде, содержащей свободные положительно и отрицательно заряженные частицы (плазма, электролиты). За пределами дебаевской длины электрическое поле экранируется в результате поляризации окружающей среды (поэтому это явление еще называют экранировкой Дебая).

Пусть в системе имеется несколько типов частиц, каждая из разновидностей j определяется концентрацией n_j в точке \mathbf{r} и переносит заряд q_j . В первом приближении эти заряды можно рассматривать как непрерывную среду, характеризующуюся только своей диэлектрической проницаемостью ε . Распределение зарядов в подобной среде создаёт электрическое поле с потенциалом $\varphi(\mathbf{r})$, удовлетворяющим уравнению Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_j q_j n_j(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная.

Рассматриваемые в системе заряды являются подвижными, а потому, помимо создаваемого потенциала $\varphi(\mathbf{r})$, они движутся под действием кулоновской силы $-q_j \nabla \varphi(\mathbf{r})$. Учитывая то, что система находится в термодинамическом равновесии с некоторой температурой T , концентрации рассматриваемых типов зарядов $n_j(\mathbf{r})$ будут являться термодинамическими величинами, а соответствующий им электрический потенциал будет соответствовать самосопряжённому полю. В рамках данных допущений концентрация j -й разновидности частиц описывается распределением Больцмана:

$$n_j(\mathbf{r}) = n_{0j} e^{-\frac{q_j \varphi(\mathbf{r})}{kT}}, \quad (1.6)$$

где n_{0j} - средняя концентрация зарядов j -го типа. Взяв в уравнении Пуассона вместо мгновенных значений концентрации и поля их средние значения, можно получить уравнение Пуассона - Больцмана:

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_j q_j n_{0j} e^{-\frac{q_j \varphi(r)}{kT}}, \quad (1.7)$$

Данное уравнение является нелинейным и решения для него известны только для некоторых простых систем. Общее решение может быть получено в пределе слабой связи $q_j \varphi(r) \ll kT$ разложением экспоненты в ряд Тейлора. В результате чего получается линейризованное уравнение Пуассона - Больцмана:

$$\nabla^2 \varphi(r) = \left(\sum_j \frac{n_{0j} q_j^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \right) \varphi(r) - \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_j n_{0j} q_j, \quad (1.8)$$

Данное уравнение известно, как уравнение Дебая - Хюккеля [140]. Второе слагаемое в правой части уравнения исчезает, если система является электронейтральной с нулевым суммарным зарядом. Слагаемое в скобках имеет размерность обратного квадрата длины, которая непосредственно и является дебаевской длиной.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT}{\sum_j n_{0j} q_j^2}}, \quad (1.9)$$

Стоит отметить, что все типы зарядов вносят положительный вклад в дебаевскую длину вне зависимости от их знака.

1.5.3. Процесс зарядопереноса в кристаллах

Для многих жидких и твердых электролитов, в том числе и кристаллических, электрическое воздействие активизирует зарядоперенос. При этом большой интерес вызывает исследование динамики данного процесса.

Одним из основных электрофизических параметров материала является его удельное сопротивление ρ [Ом·м] - величина обратная удельной проводимости σ [См/м]. При этом интерес представляют объекты с разным типом и подвижностью μ [мм²/В·с] носителей заряда (ионами и вакансиями), а также их концентрацией n .

На рис. 1.17 представлен ряд различных кристаллов. Данному ряду соответствует шкала характерных значений удельного сопротивления от 10^{-8} до 10^{15} Ом·м и выше. Данной шкале удельных сопротивлений ρ соответствует шкала максвелловского времени τ_M , определяющее время накопления и релаксации объемного заряда [141]:

$$\tau_M = \varepsilon \varepsilon_0 \rho, \quad (1.10)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость вещества, ε_0 - диэлектрическая постоянная.

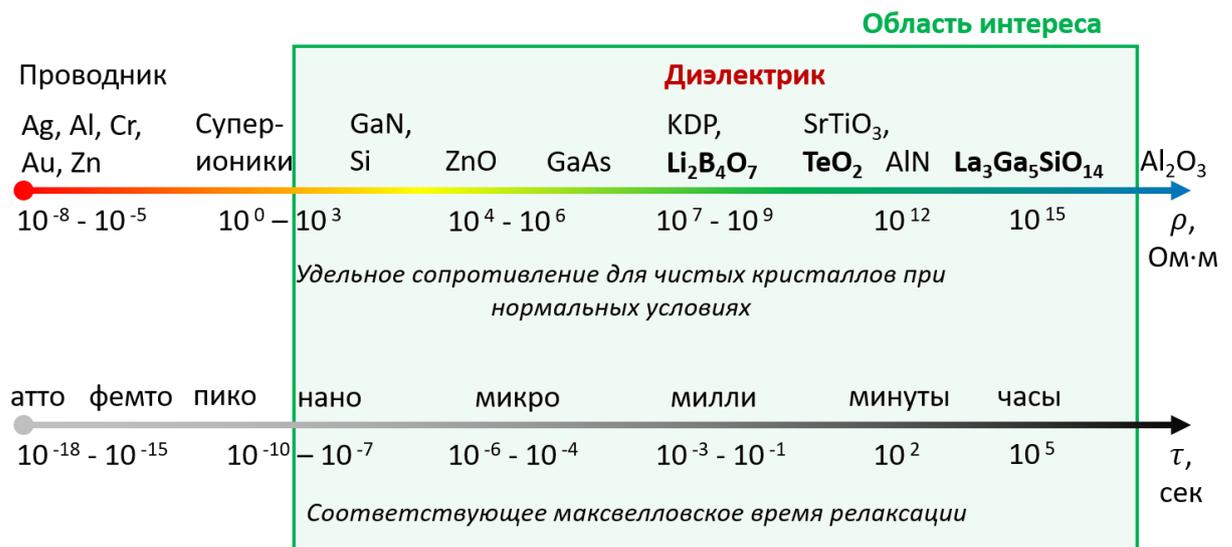


Рисунок 1.17. Шкала удельного сопротивления с расположенными на ней некоторыми кристаллами и соответствующая ей шкала максвелловского времени релаксации заряда.

Зеленым цветом выделена область, в которой динамика процессов, вызванных миграцией носителей может быть исследована методами классической и времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Слева данная область ограничена временным разрешением метода, а справа разумным временем эксперимента.

Движении носителей заряда в кристаллах с ионной проводимостью в простейшем линейном случае описывается средней дрейфовой скоростью v , которая пропорциональна приложенному внешнему электрическому полю E :

$$v = \mu E = \frac{s}{\tau}, \quad (1.11)$$

где s – толщина кристалла, τ – характерное время перемещения носителей заряда. Данное время является максвелловским в однородной среде. В случае однородной среды μ не зависит от положения внутри данной среды. Дрейфовая скорость вместе с концентрацией частиц с зарядом q определяют ток i (плотность тока) в среде:

$$i = qnv = \sigma E, \quad (1.12)$$

Таким образом проводимость определяется подвижностью и концентрацией носителей заряда. В случае наличия нескольких типов носителей заряда суммарная проводимость будет являться суммой по всем их k типам:

$$\sigma = \sum_k q_k n_k \mu_k, \quad (1.13)$$

В классических моделях, таких, как модель Друде, дрейфовая скорость имеет порядок действительной скорости движения носителей [142]. Подобная модель хорошо подходит в случае твердого тела для описания массивных носителей со сравнительно малой подвижностью, например, ионов.

Кроме того, удобно ввести еще одну величину, являющуюся по сути коэффициентом диффузии D ионов во внешнем электрическом поле. Суммарный поток частиц j для случая направленной диффузии можно записать обобщенно через электрохимический потенциал η :

$$j = -n \frac{D}{kT} \frac{\partial \eta}{\partial x}, \quad (1.14)$$

$$\eta = c + kT \ln(n) + q\varphi, \quad (1.15)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, c – химический потенциал, а φ – электростатический потенциал.

При отсутствии градиентов концентрации (первый закон Фика) и градиента давления (механохимический эффект Горского), для однородного электрического поля с напряженностью E поток заряженных частиц будет (ионов и вакансий) будет определяться как:

$$j = n \frac{D}{kT} qE = \frac{i}{q}. \quad (1.16)$$

Таким образом коэффициент диффузии в электрическом поле в случае ионной проводимости определяется подвижностью частицы и зависит от температуры:

$$D = \frac{\mu kT}{q}. \quad (1.17)$$

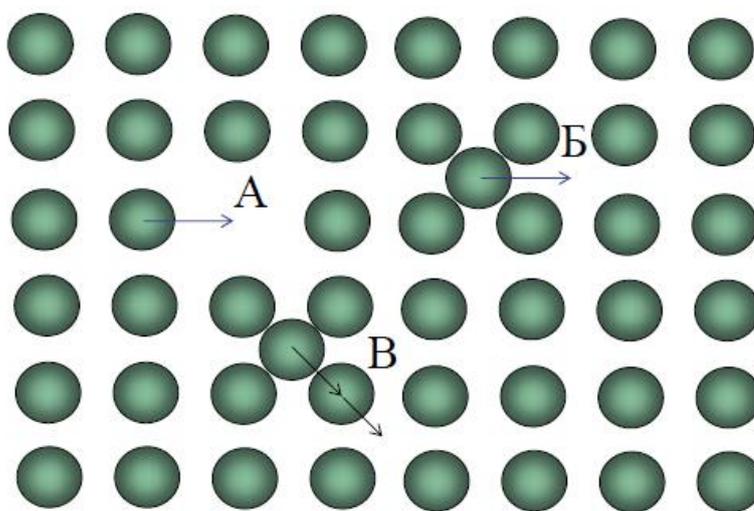


Рисунок 1.18. Основные механизмы диффузии в кристаллах. А – вакансионный, наиболее распространенный (дефект по Френкелю), Б – прямой межузельный (дефект по Шоттки), В - непрямой межузельный.

Ионная проводимость в кристаллах напрямую связана с несовершенствами кристаллической структуры, и ее величина сильно зависит от концентрации дефектов (рис. 1.18). Таким образом концентрация и заряд подвижных дефектов существенно влияют на дебаевскую длину экранирования [143].

Как известно, зависимость удельной ионной проводимости в твёрдых телах от температуры подчиняется экспоненциальной зависимости вида

$$\sigma = C e^{-\frac{E_A}{kT}}, \quad (1.18)$$

где C – предэкспоненциальный множитель, E_A – энергия активации носителей зарядов.

В широком интервале температур для этой зависимости характерно наличие двух главных температурных областей: области примесной проводимости при низких температурах и области собственной проводимости, механизм которой реализуется при высоких температурах. Примесная, или так называемая структурно-чувствительная проводимость, тесно связана с термической историей исследуемых образцов, с природой и количеством содержащейся в них примеси, реализуется за счет наличия в кристалле примесных дефектов. Область собственной проводимости, обычно хорошо воспроизводимая у различных образцов данного вещества, вне зависимости от предыдущих факторов, реализуется при образовании в кристалле при высоких температурах большого числа носителей зарядов.

1.5.4. Электреты

Область пространственного заряда играет огромную роль для целого класса диэлектриков – электретов. Электретом называется диэлектрик, длительное время сохраняющий поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое привело к поляризации (или заряджению) этого диэлектрика, и создающий в окружающем пространстве квазипостоянное электрическое поле.

Под действием электрического поля и, как правило, при наличии способствующего фактора (нагрева до высокой температуры, освещения, воздействия радиации и т.д.) в диэлектрике происходят преимущественная ориентация полярных структурных элементов – диполей по полю (рис. 1.19 а) и, кроме того, пространственное разделение и последующий захват носителей

зарядов обоих знаков на глубоких ловушках (рис. 1.19 б). Возможна ситуация, когда носители заряда поступают в диэлектрик извне, например, при облучении электронным пучком (рис. 1.19 в). После снятия электрического поля и действия способствующих факторов поляризованный или/и заряженный таким образом диэлектрик оказывается в метастабильном состоянии. Для того чтобы перейти в равновесное состояние, носителям заряда – диполям в диэлектрике необходимо преодолеть некоторый потенциальный барьер, а значит, время релаксации поляризованного (заряженного) состояния может оказаться весьма длительным. На самом деле в электрете происходят два самосогласованных процесса: разориентация диполей (разрушение объемной поляризации) с характерным временем, и нейтрализация внутреннего электрического поля за счет внутренней проводимости диэлектрика. Подбирая материал с малоподвижными диполями, глубокими ловушками для носителей заряда и малой собственной электропроводностью, можно получить на его основе электрет с большим временем существования поляризованного состояния [144].

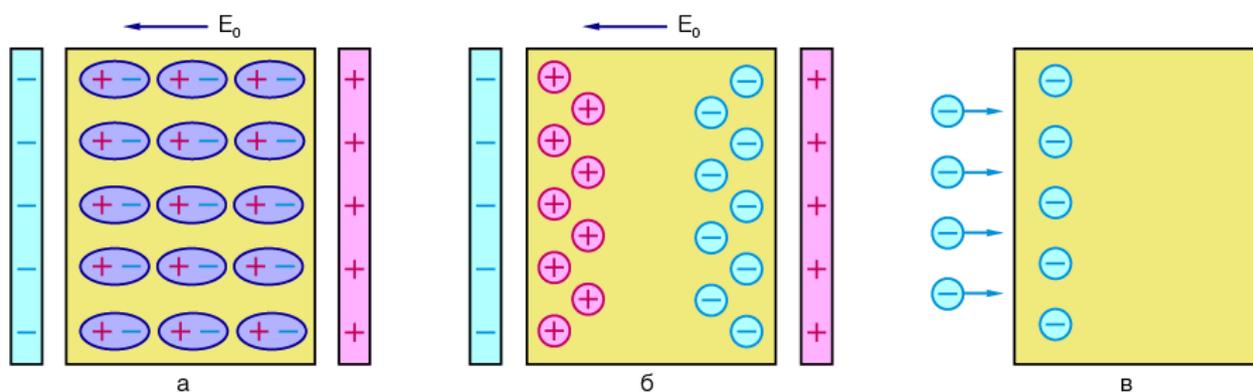


Рисунок 1.19. Основные механизмы образования электретного состояния диэлектрика. а) дипольная поляризация; б – объемно-зарядовая поляризация; в – заряджение электронным лучом

Как следует из уравнения электростатики, характерное время экранирования внутреннего электрического поля свободными носителями заряда определяется максвелловским временем релаксации и может составлять для некоторых высокоомных материалов величину порядка минут, часов и даже лет [145].

Электрет является электрическим аналогом постоянного магнита. Однако, существование электрических зарядов ведет к тому, что внутреннее электрическое поле, созданное в диэлектрике искусственно (в процессе электрирования), либо существовавшее в нем спонтанно (в сегнетоэлектриках), будет экранироваться свободными электрическими зарядами, находящимися внутри диэлектрика. В результате этого процесса наэлектризованное состояние исчезает или по крайней мере маскируется. Именно поэтому электретное состояние наблюдается только в диэлектриках с весьма низкой удельной проводимостью ($10^{-10} - 10^{-15}$ См/см и меньше). Поверхностный связанный заряд у реальных электретов распределен неоднородно [146]. Эта неоднородность обусловлена реальной макроскопической неоднородностью самого диэлектрика.

Поскольку электреты могут создавать постоянные, сравнительно высокие электрические поля без каких-либо дополнительных источников питания и высоковольтных преобразователей, то это открывает возможность создания на их основе весьма миниатюрных электроакустических преобразователей – электретных микрофонов, размеры которых измеряются миллиметрами [147].

1.6. Выводы и заключение к главе 1

В литературном обзоре рассмотрен ряд методик, позволяющих получать информацию об изменениях кристаллической структуры образцов в том числе *in-situ*. Также рассмотрены работы, доказывающие наблюдение процессов динамики кристаллической решетки, происходящие за счет миграции носителей заряда в кристаллах. Однако, структура кристаллической решетки искаженной за счет миграции носителей заряда остается неизученной, так как подобные изменения не могут быть определены стандартными методами. Особенно трудно определить происхождение свойств мультиферроиков, перовскитов и оксидных полупроводников, поскольку соответствующие атомные смещения могут достигать предела точности обнаружения.

Таким образом, анализ литературы позволил сделать вывод, что актуальными задачами исследования материалов в условиях внешних воздействий являются:

1. Поиск возможностей создания перестраиваемых двумерных структур в кристаллах. Подобные структурные образования представляют интерес с точки зрения создания материалов с управляемыми свойствами для применения в качестве активных элементов сенсоров, датчиков, накопителей энергии, использования в системах записи и хранения информации. Новые физические свойства кристаллических материалов часто проявляются в атомных смещениях в результате воздействия внешних полей.

2. Изучение изменения структурной организации монокристаллов, вызванной миграцией носителей зарядов во внешнем электрическом поле. При этом интерес представляют объекты с разным типом и подвижностью носителей заряда (ионов и вакансий). До последнего времени подобные исследования миграции носителей заряда проводились интегрально и главным образом электрофизическими методами.

3. Создание рентгенодифракционных методик *in-situ* оценки характеристик заряженных приповерхностных слоев. Преимуществом рентгеновской дифракции и рентгеновского излучения в целом является высочайшая чувствительность к смещениям атомов из положения равновесия, возможность проводить исследования с высоким пространственным (локализация по поверхности и глубине) и временным разрешением, бесконтактный и неразрушающий способ измерения. Кроме того, рентгеновские лучи обладают достаточной экстинкцией для получения информации от областей вблизи интерфейсов и границ раздела и в то же время практически не влияют на заряд поверхности.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА АППАРАТНО-МЕТОДИЧЕСКОЙ БАЗЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПРИ ПОМОЩИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ.

Прогресс материаловедения определяется созданием и совершенствованием инструментов изучения структурных особенностей и свойств материалов. Такими инструментами являются как, непосредственно, аппаратная составляющая, включающая в себя различные приборы и их узлы (позиционирующие подвижки, гониометры, детекторы, анализаторы, измерительная и управляющая электроника и т.д.), так и методическая база, используемая для проведения физического эксперимента.

Среди всех методик стоит выделить мощный класс высокоинформативных рентгеновских и синхротронных методов анализа. Особый интерес представляет развитие подходов к исследованию динамики процессов индуцированных деформаций в кристаллической решетке с микросекундным временным разрешением, например, релаксационных процессов в мультиферроиках [148, 149], динамики дефектообразования [6, 67], а также процессов ионной проводимости в монокристаллах, при помощи метода рентгеновской дифрактометрии на доступном лабораторном оборудовании.

Разрабатываемые в рамках данной работы подходы можно условно разделить на 2 класса. Первый основан на измерении временных разверток интенсивности при сканировании кривых дифракционного отражения (КДО), второй – на использовании элементов адаптивной изгибной рентгеновской оптики (АИРО). Данные методики позволяют достичь микросекундного временного разрешения даже на лабораторных рентгеновских источниках.

2.1. Модернизация трехкристального рентгеновского спектрометра

Лабораторный комплекс на базе трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС), разработанного в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН [150], представляет собой уникальный инструмент структурной диагностики материалов, который по совокупности характеристик не имеет аналогов и позволяет проводить количественные измерения дифракционных характеристик монокристаллов. Точная механика дифрактометра позволяет проводить прецизионное угловое сканирование образца с целью количественной оценки параметров КДО и их вариации в процессе эксперимента с точностью до 0,1 угл. с., что превосходит многие современные аналоги. Уникальная модульная конструкция дифрактометра дает возможность перестраивать экспериментальную схему и использовать ТРС совместно с широким спектром дополнительного оборудования, что существенно увеличивает ее возможности.

В рамках диссертационной работы была проведена многостадийная модернизация ТРС, которая позволила значительно расширить функционал прибора с целью реализации комплекса методик *in-situ* исследований свойств кристаллов и влияния внешнего воздействия постоянным и переменным электрическим полем в статике и динамике.

В ходе модернизации в схему было интегрировано следующее дополнительное оборудование:

- Набор источников постоянного и переменного электрического поля, включая высоковольтный источник Matsusada AU-5P30-L с максимальным постоянным напряжением на выходе $U_{вых} = 5$ кВ и током $I_{max} = 30$ мА, для проведения *in-situ* исследований;
- Быстродействующий многоканальный анализатор TTL-импульсов (от англ. Transistor–transistor logic) ORTEC Easy-MSD на основе FPGA-матрицы с числом каналов $N_{кан} = 65535$ и минимальной длительностью канала $\tau_{кан} = 100$ нс для реализации методик с временным разрешением;

- Двухканальный генератор электрических импульсов Tektronix AFG 3022B и двухканальный осциллограф LeCroy 312A для реализации системы цифровой TTL-синхронизации измерительного оборудования, а также для подачи сигналов произвольной формы на образец;
- Двухканальный широкополосный усилитель мощности подаваемых на образец сигналов Tabor 9200;
- Твердотельный быстродействующих коммутатор «Мантгора» HVS-10-10 с диапазоном $U_{комм} = \pm 10$ кВ и частотой переключения $f_{комм} = 10$ кГц для импульсной подачи электрического поля высокой напряженности;
- Тепловизор Testo 882 с разрешением 320×240 пикс. для температурного контроля образца в ходе эксперимента;
- Двухкоординатный CCD детектор Bruker APEX II с разрешением матрицы 1 Мп и размером пикселя 100 мкм для реализации метода рентгеновской топографии.

Установка (рис. 2.1) оборудована прецизионной многокружной гониометрической системой для точной юстировки положения кристалла-образца. Субсекундная точность углового позиционирования по оси ω в шаговом режиме сканирования позволяет измерять пики КДО в высокоразрешающем режиме для дальнейшей количественной обработки результатов. Установка имеет небольшой относительный диапазон автоматизированного сканирования $\pm 2^\circ$, чего достаточно для широкого круга задач высокоразрешающей дифрактометрии и рефлектометрии. Источником излучения служит рентгеновская трубка с молибденовым анодом и мощностью до 2,5 кВт. Монохроматизация пучка осуществляется за счет дифракционного отражения от высокосовершенного кристалла для пространственного разделения спектральных составляющих и системы коллимирующих щелей для выделения наиболее интенсивности части спектра, соответствующей $K\alpha_1$ -линии с длиной волны $\lambda[\text{MoK}\alpha_1] = 0,70932 \text{ \AA}$. Коллимирующие щели установлены перед образцом и выполняют также функцию апертуры, локализуя область засветки.

Кристалл-монокроматор и его дифракционное отражение выбирается исходя из условия минимизации дисперсии – разницы между углами Брэгга образца θ_B и монокроматора θ_M , а также интенсивности отражения монокроматора. В рамках данной работы в качестве монокроматора использовался высокосовершенный монокристалл Si среза (110), настроенный на рефлекс 220 ($\theta_M = 10,644^\circ$), либо 440 ($\theta_M = 21,679^\circ$). Расходимость первичного пучка определяется полушириной FWHM собственной КДО монокроматора, которая в случае Si 220 составляет 2,1829 угл. с., в случае Si 440 – 0,7289 угл. с., а также относительной спектральной расходимостью $\Delta\lambda/\lambda$, величина которой составляет 3×10^{-4} [151].

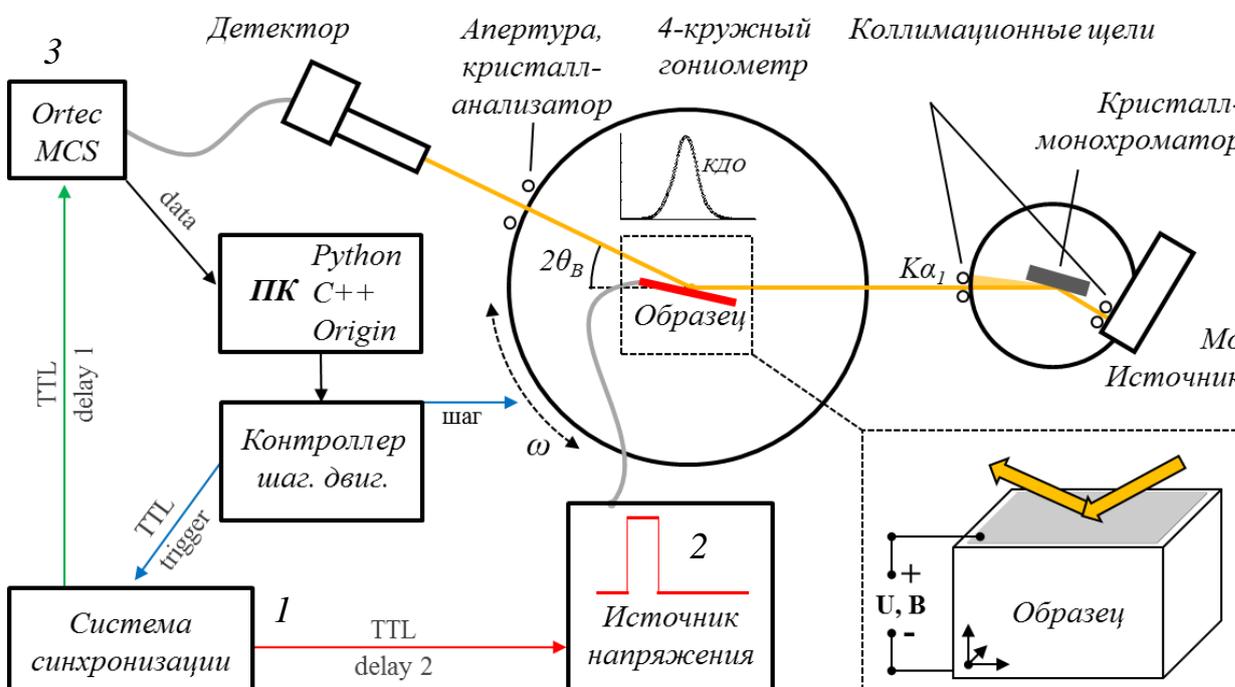


Рисунок 2.1. Схема модернизированной экспериментальной установки ТРС для реализации разработанной методики времяразрешающей лабораторной рентгеновской дифрактометрии. Установка оснащена системой синхронизации инструментального и детектирующего оборудования (1), высоковольтным источником напряжения (2), а также быстродействующей системой записи интенсивности (3).

Для измерения дифрагированного образцом излучения использовался NaI сцинтиляционный детектор Radicon SCSD-4 со скоростью счета до 5×10^5 имп/с и возможностью выведения TTL-импульсов. Перед детектором может быть установлена щель, либо кристалл анализатор. При этом общее

плечо детектора и анализатора автоматизировано для осуществления заданной отстройки по двойному углу 2θ и $\theta-2\theta$ сканирования в узком угловом диапазоне для реализации трехкристальной высокоразрешающей схемы.

2.2. Разработка методики лабораторной времяразрешающей дифрактометрии для изучения процессов, вызванных повторяющимся воздействием внешним электрическим полем

Суть разработанной методики времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии *in-situ* исследования влияния внешних воздействий заключается в следующем.

Система высокоточной цифровой TTL синхронизации на базе генератора электрических импульсов (Tektronix) позволяет подавать TTL-сигнал с фиксированной задержкой в нужный момент времени и тем самым управляет всем оборудованием, задействованным в эксперименте: многоканальным анализатором интенсивности (ORTEC Easy-MCS), высоковольтным источником постоянного напряжения и гониометром. Работу схемы синхронизации можно наглядно представить на временной шкале (рис. 2.2). Точность срабатывания системы синхронизации не хуже 20 нс.

КДО исследуемого кристалла измеряется посредством механического поворота образца – ω -сканирования в шаговом режиме. Для каждого углового положения образца запускается цикл измерения. Каждый цикл включает в себя:

- TTL1. Запуск экспозиции на многоканальный анализатор в режиме временной развертки дифрагированной интенсивности рентгеновского излучения с детектора по каналам, позволяя разделять сигнал на короткие временные интервалы. Длительность канала, определяющая временное разрешение, выбирается исходя из соображения достаточности интенсивности, а именно соотношения сигнал/шум. Минимальное значение длительности 100 нс.

- TTL2-TTL3. В процессе экспозиции в определенный момент времени на образец подается электрическое воздействие заданной высоковольтным источником напряжения (Matsusada). Все акты воздействия могут иметь произвольную длительность, однако они одинаковы по своей временной структуре для каждого цикла измерения и имеют заданную временную задержку относительно его начала.
- TTL4. Окончание измерения развертки интенсивности и запись файла на компьютер. Файл состоит из двух текстовых колонок, в которых первая обозначает номер канала, а именно время относительно начала цикла, а вторая – интенсивность в канале. Время набора данных ограничено количеством каналов анализатора (65536) и их длительностью, которая и определяет реальное временное разрешение.
- TTL5. Шаговый двигатель поворачивает гониометр на угол $\Delta\theta$ равный угловому шагу сканирования КДО. По окончании вращения запускается следующий цикл.

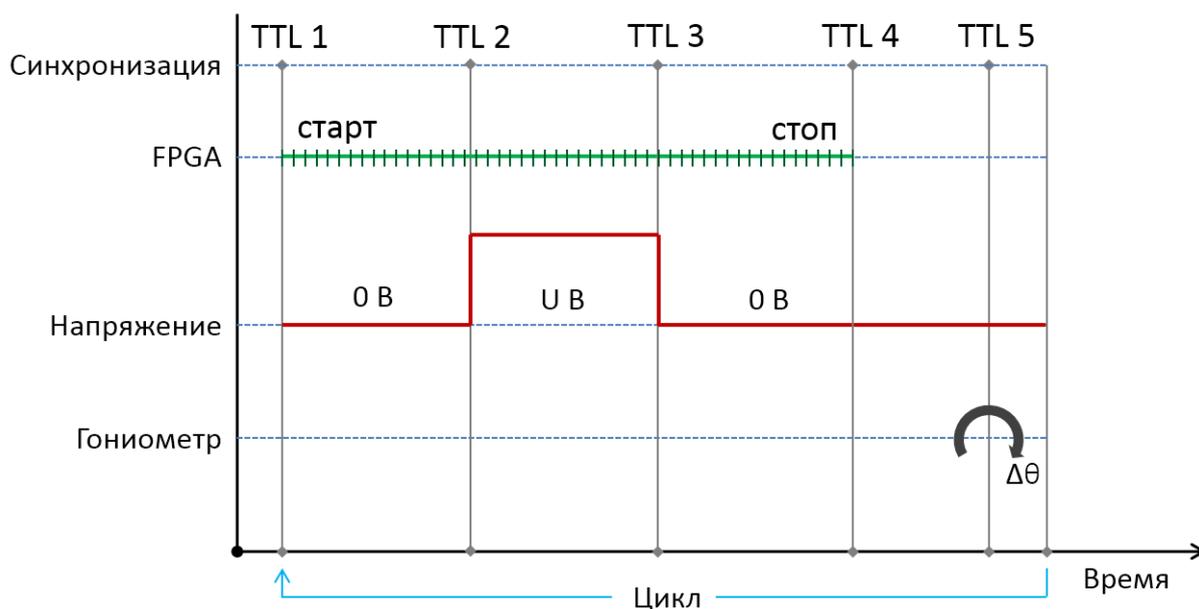


Рисунок 2.2. Схема, демонстрирующая принцип работы многоканального анализатора для времяразрешающего измерения интенсивности дифрагированного образцом излучения в каждой угловой точке КДО при воздействии на него внешним электрическим полем.

Длина цикла определяется периодом воздействия и временем релаксации, необходимым, чтобы вернуть состояние изучаемой системы (кристалла) в исходное.

По завершении эксперимента полученные данные имеют вид набора временных зависимостей интенсивности дифрагированного образцом излучения, измеренных для каждого углового положения образца в процессе записи КДО в условиях идентичных актов внешнего воздействия.

Полученные данные объединяются в общий массив данных, который имеет вид трехмерной матрицы в координатах канал(время)-угло-интенсивность. Эта матрица отображает временную зависимость поведения КДО, которая в свою очередь отображает состояние кристалла в различные моменты цикла, включающего в себя время воздействия электрическим полем. Набор КДО для каждого момента времени аппроксимируется аналитической функцией, описывающей пик. Такой аналитической функцией может быть функция Лоренца, Гаусса, либо функция псевдо-Войт. Таким образом, по изменению параметров КДО можно отследить состояние кристалла в каждый момент времени от начала цикла.

Для улучшения статистики и повышения соотношения сигнал/шум при измерении интенсивности дифрагированного излучения для выбранного временного разрешения возможна подача повторяющегося воздействия в каждой угловой координате определенное число раз, что существенно расширяет возможности метода для исследования быстропротекающих обратимых процессов. Таким образом, временное разрешение ограничено аппаратными особенностями детектирующего оборудования, такими как длительность временного окна анализатора интенсивности и мертвое время сцинтилляционного детектора.

Важно отметить, что неоспоримым преимуществом применяемой в рамках данной работы методики изучения быстрых обратимых процессов в монокристалле является возможность определения динамики всех параметров КДО (положения, интегральной и максимальной интенсивностей, а также

полуширины пика). Это выгодно отличает данный метод от метода быстрого измерения интенсивности на склоне кривой качания [152], необходимым условием применимости которого является неизменность формы дифракционного максимума.

Таким образом, если изменение реальной структуры, вызываемое изучаемым внешним воздействием, проходит идентичным образом при повторяющихся идентичных актах этого воздействия, то можно измерить временную зависимость интенсивности дифрагированного образцом излучения для каждой точки КДО, а затем математически собрать полученные экспериментальные данные в общую картину ее изменения во времени. Таким образом, рассматриваемая методика может быть применена к исследованию только тех воздействий, которые вызывают обратимые структурные изменения в образце, в то время как само воздействие может быть любой природы: механическое, световое, электромагнитное и т.д.

Совершенствование предлагаемого времяразрешающего подхода возможно в дальнейшем для получения более высокого качества экспериментальных данных за счет модернизации экспериментального оборудования. В первую очередь, использование синхротронного источника значительно увеличит интенсивность падающего излучения, что позволит существенно сократить общее время эксперимента. Во-вторых, улучшение соотношения сигнал-шум благодаря вакуумным каналам позволит работать с более слабыми рефлексами. Использование лавинных фотодиодных детекторов увеличит динамический диапазон интенсивности, что также даст возможность повысить временное разрешение методики.

К сожалению, изучение необратимых процессов при помощи методики измерения временных разверток интенсивности не представляется возможным, так как в таком случае в каждый момент времени необходимо записывать всю КДО целиком, что, в лабораторных условиях возможно только при помощи другого подхода с использованием элемента адаптивной рентгеновской оптики.

2.3. Тестирование разработанной методики времяразрешающей дифрактометрии

Тестирование разработанной методики времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии проводилось на модельном пьезоэлектрическом кристалле лантан-галлиевого силиката при воздействии на него импульсным электрическим полем. В процессе эксперимента регистрировалось поведение КДО по изменению ее параметров.

2.3.1. Модельный образец монокристалла лантан-галлиевого силиката.

Лантан-галлиевый силикат $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (ЛГС – лангасит) был впервые синтезирован в СССР в 1983 году как оптически нелинейный кристалл для управления частотой излучения твердотельных лазеров [153, 154]. Лангасит является нецентросимметричным пьезоэлектрическим материалом с тригональной кристаллической ячейкой, принадлежащей пространственной группе симметрии $R\bar{3}21$. Стоит отметить, что кристаллы семейства лангасита являются многокомпонентными, со статистическим распределением атомов определенных сортов в некоторых позициях в кристаллической решетке [155], поэтому изучение внешних воздействий на структуру подобных кристаллов имеет практический интерес с точки зрения определения связи между структурой этих кристаллов с их свойствами. Матрица пьезомодулей кристалла состоит из 4 компонент, при этом две из них сдвиговые. При приложении электрического поля в кристаллическом направлении $[110]$ активными будут 3 компоненты тензора пьезомодулей – d_{11} , d_{12} и d_{14} .

Благодаря своим примечательным свойствам и высокому значению коэффициента электромеханической связи, лангасит все чаще применяется во многих датчиках в качестве замены традиционному для пьезотехники кварцу [156, 157]. К достоинствам данного материала стоит отнести также отсутствие гистерезиса физических свойств и фазовых переходов до температуры плавления. Благодаря своей высокой востребованности данный кристаллический материал часто используется в экстремальных условиях: при

высоких температурах и сильных электромагнитных полях. Однако, поведение его структурных и функциональных характеристик в условиях экстремальных воздействий до сих пор изучено слабо.

Для кристаллического образца, изучаемого в данной работе, предварительно определялись значения электрофизических констант, которые хорошо соотносятся с данными, представленными в литературе [158, 159]. Диэлектрическая проницаемость была получена на измерителе RLC фирмы Hewlett Packard, и ее значение составило $\epsilon_{11}/\epsilon_0 = 21,8 \pm 0,5$. Удельное электрическое сопротивление образца порядка 10^{13} Ом·м характеризует его, как хороший диэлектрик. В целом, для беспримесного лангасита характерен ионно-электронный тип проводимости: при больших значениях удельного парциального давления кислорода p_{O_2} преобладает ионная проводимость, ввиду мобильности кислородных вакансий, а при его малых значениях – электронная проводимость, объясняемая появлением электронов благодаря процессу восстановления [160, 161].

В большинстве случаев для монокристаллов группы лангасита применяются стандартные приёмы обработки, такие как шлифовка и полировка, например, с применением оксида церия. В таком случае на поверхности образуется нарушенный слой и царапины глубиной до 15 мкм, что может при исследовании образца приводить к существенному уширению КДО за счет диффузного рассеяния. В связи с этим, с целью получения образцов, пригодных для исследования их микроструктуры при помощи рентгеновской дифракции, нарушенный слой удаляют химическим травлением, а затем полируют шелком. В данной работе для химического травления образца, представляющего собой кристаллическую пластину размерами $8 \times 8 \times 0,64$ мм³ (рис. 2.3), использовалась смесь 32%-го раствора соляной кислоты HCl и 66%-го раствора HNO₃. После травления, на лицевые поверхности образца, соответствующие кристаллографическому срезу (110) были нанесены электроды из Au с подслоем Cr для лучшей адгезии.

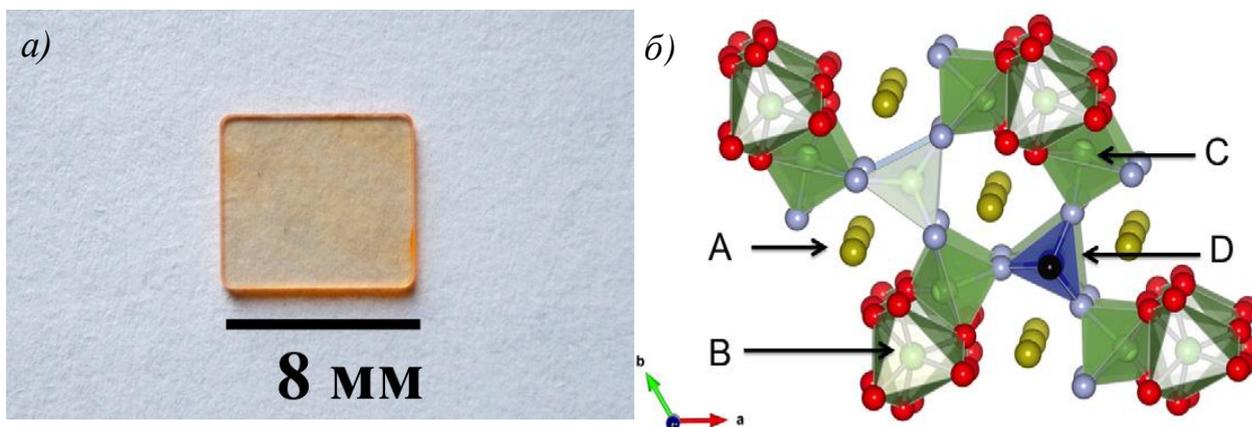


Рисунок 2.3. а) Исследуемый образец кристалла ЛГС (110) без напыленных токопроводящих электродов; б) Структура лангасита, сочетание координационных полиэдров в элементарной ячейке лангасита: проекция a - b . Атомы Ga представлены зеленым цветом (B, C и половина D позиций), атомы Si расположены в голубых полиэдрах (половина позиций D), а атомы La (A) выделены желтым. Позиции кислорода O1 выделены черным, O2 – голубым и O3 – красным.

2.3.2. Изучение влияния импульсного электрического поля на структуру кристалла лантан-галлиевого силиката при помощи времяразрешающей дифрактометрии.

Для исследования с временным разрешением пьезоэлектрического эффекта и порождаемых им в монокристаллическом лантан-галлиевом силикате процессов КДО образца измерялись в соответствии с описанной выше методикой. Величина площади засветки образца рентгеновским пучком, ограниченной апертурой щели $0,2 \times 8 \text{ мм}^2$, выбиралась из оптимального соотношения интенсивности падающего излучения и его расходимости. Для получения информации с разной толщины приповерхностного слоя измерялись КДО двух порядков симметричного отражения 220 (угол Брэгга $\theta_B = 10,0^\circ$, глубина экстинкции $L_{ext} = 4,59 \text{ мкм}$) и 440 ($\theta_B = 20,3^\circ$, $L_{ext} = 15,34 \text{ мкм}$) в квазибездисперсионной параллельной схеме (использовались, соответственно, отражения 220 и 440 кристалла-монохроматора) в геометрии на отражение. Полуширины предварительно измеренных традиционным методом двухкристалльной дифрактометрии КДО рефлексов 220 и 440 составили 3,7 и 3,1 угл. с. соответственно (рис. 2.4).

Хорошее их соответствие с расчетными значениями (3,2 и 3,0 угл. с.) говорит о высоком структурном совершенстве образца и практически отсутствующем нарушенном слое на поверхности.

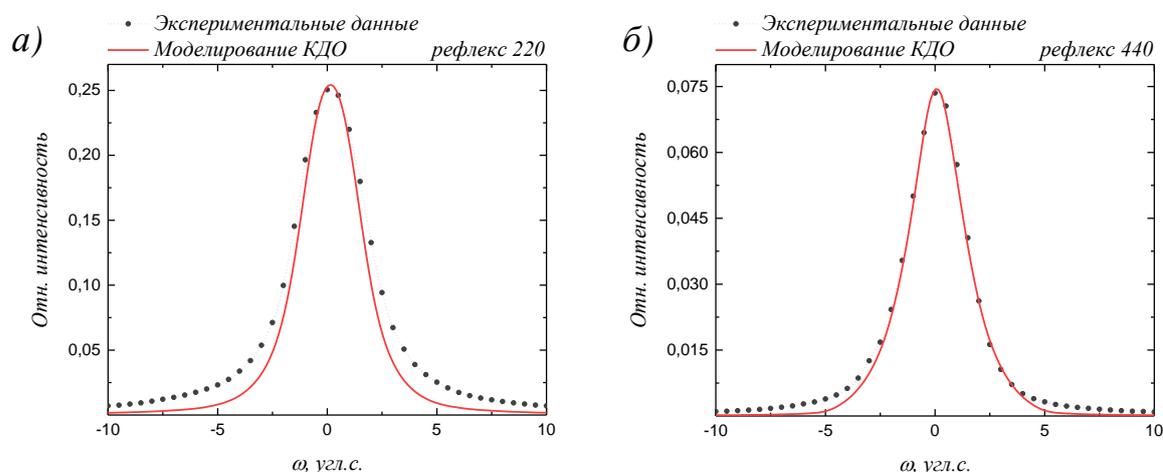


Рисунок 2.4. КДО рефлексов 220 (а) и 440 (б) лантан-галлиевого силиката, измеренные методом стандартной двухкристальной дифрактометрии в квазибездисперсионных схемах.

При проведении времяразрешающих экспериментов измерялись КДО рефлексов 220 и 440 посредством механического поворота образца с шагом 0,5 угл. с. В каждом угловом положении образец находился определенный промежуток времени, в течение которого внешнее электрическое поле прикладывалось к образцу строго в определенный момент времени в соответствии с заданными параметрами системы синхронизации. Величина прикладываемого напряжения составляла 2000 В, что с учетом толщины исследуемого образца эквивалентно напряженности поля 3,08 кВ/мм. Эксперименты проводились как при положительной, так и при отрицательной полярности поля. Для рефлекса 440 временное разрешение составляло 20 мс, а для рефлекса 220, имеющего больший коэффициент отражения, удалось добиться наилучшего временного разрешения 3 мс.

На рис. 2.5 в качестве примера получаемых экспериментальных данных представлена трехмерная картина распределения интенсивности дифрагированного образцом излучения в угловой окрестности точного брэгговского положения рефлекса 220 лангасита при воздействии на него электрическим полем. Данная картина соответствует полному массиву данных

в координатах время-угол-интенсивность, получаемому в процессе одного эксперимента, что отражает динамику поведения КДО кристалла.

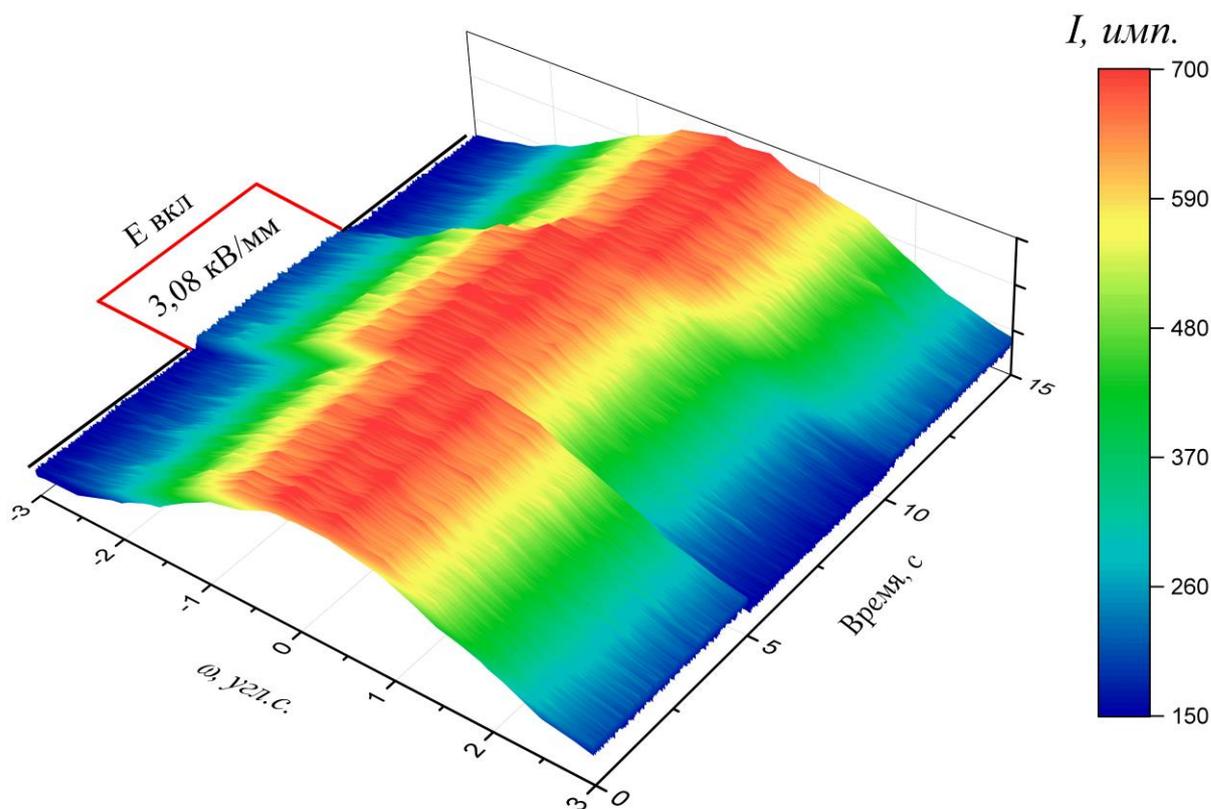


Рисунок 2.5. Временная зависимость поведения КДО рефлекса 220 кристалла лангасита при воздействии на него внешним электрическим полем напряженностью 3,08 кВ/мм. Электрическое поле включалось на 5-ой секунде, выключалось – на 10-ой. Временное разрешение составляет 3 мс.

Для более детального анализа влияния внешнего поля на параметры полученных кривых, КДО, соответствующая каждой точке на временной шкале, аппроксимировалась функцией Псевдо-Войт с помощью автоматизированного алгоритма, разработанного на языке Python и оптимизированного для высокоскоростной обработки большого объема данных [162]. В результате обработки данных были получены временные зависимости трех параметров КДО, представленные на рис. 2.6: полуширина, угловое положение максимума и интегральная интенсивность пиков.

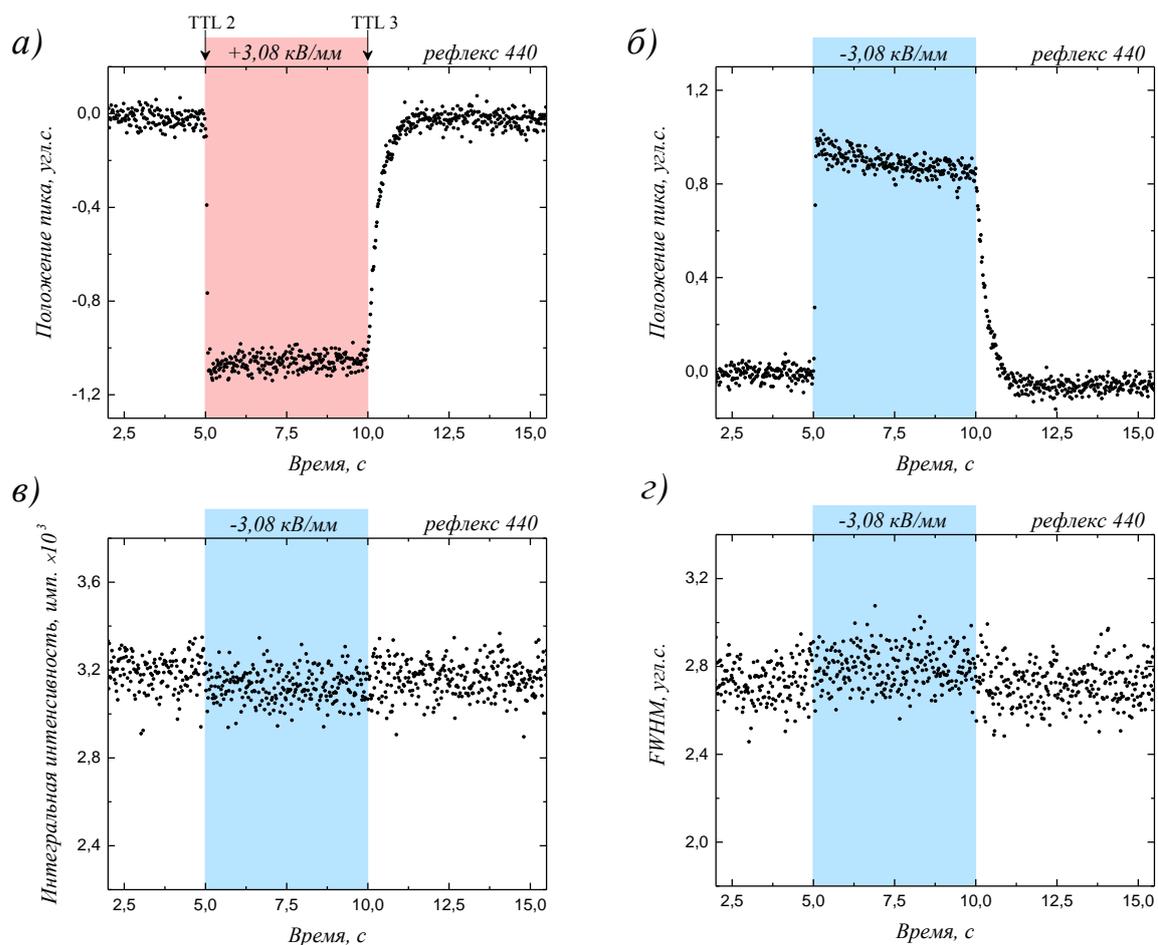


Рисунок 2.6. Временные зависимости параметров КДО рефлекса 440 лангасита: положения пика (а, б), интегральной интенсивности (в) и полуширины (г) – при воздействии на кристалл лангасита постоянным электрическим полем напряженностью 3,08 кВ/мм положительной (а) и отрицательной (б-г) полярностей. Электрическое поле включается на 5-ой секунде, выключается – на 10-ой. Временное разрешение составляет 20 мс.

Для рефлекса 220 были получены результаты с временным разрешением 3 мс (рис. 2.7) и 100 мкс путем улучшения статистики в режиме многократного повторяющегося измерения временной зависимости в каждой точке углового положения гониометра (рис. 2.8). Полученные результаты позволяют наглядно проследить динамику поведения всех параметров КДО при воздействии на кристалл постоянным электрическим полем. В процессе эксперимента не происходит изменения других параметров КДО, кроме ее углового положения, что доказывает отсутствие других процессов, вызванных электрическим полем, кроме пьезоэффекта. При значении напряженности электрического поля 3,08 кВ/мм, близкого к предпробойному, лантан-

галлиевый силикат проявляет себя как пьезоэлектрик с высоким удельным электрическим сопротивлением.

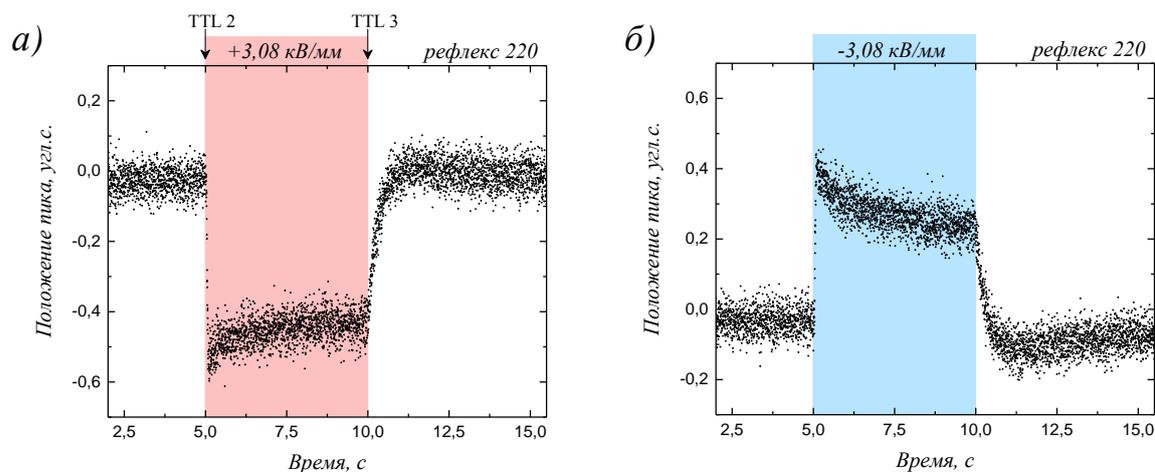


Рисунок 2.7. Временная зависимость поведения положения пика кривой дифракционного отражения рефлекса 220 кристалла лангасита под воздействием импульсного электрического поля напряженностью предпробойной величины 3,08 кВ/мм положительной (а) и отрицательной (б) полярностей. Электрическое поле включается на 5 секунде и выключается на 10 секунде цикла. Временное разрешение составило 3 мс.

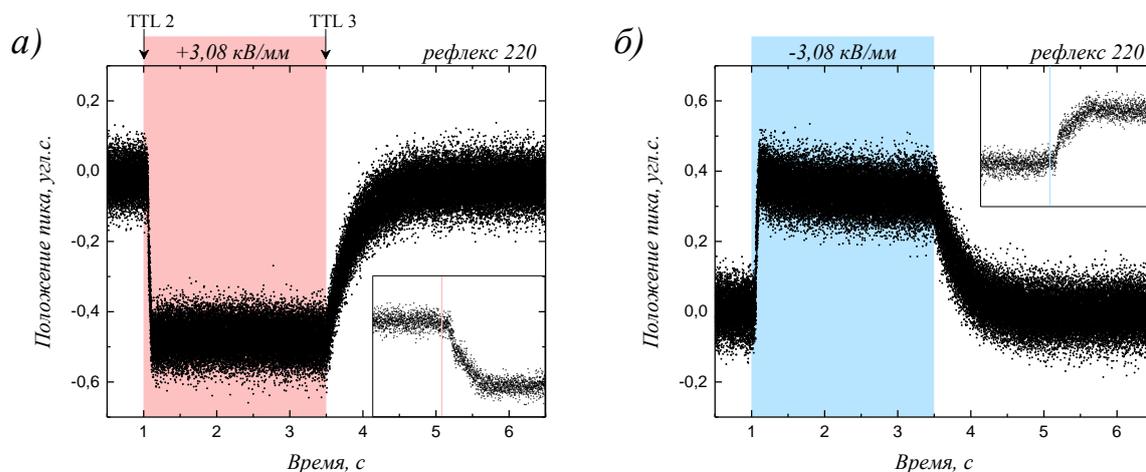


Рисунок 2.8. Зависимости углового положения КДО рефлекса (220) при воздействии на кристалл лангасита постоянным электрическим полем напряженностью 3,08 кВ/мм положительной (а) и отрицательной (б) полярностей с временным разрешением 100 мкс. Разрешение увеличено путем улучшения статистики при многократном (15 раз) повторяющемся воздействии в каждой точке КДО рефлекса. Электрическое поле включается на 1-ой секунде, выключается – на 3,5-ой.

Отсутствуют релаксационные эффекты уширения КДО [6, 66] и изменения интегральной интенсивности пиков, характерные для процессов движения заряженных дефектов в приповерхностную область и изменения

структурного фактора в ней, что говорит о совершенстве структуры кристаллического элемента. Эффект короткой (несколько микросекунд) инерционности при угловом сдвиге КДО в моменты включения и выключения внешнего поля связан с особенностями источника напряжения и его характеристиками, так как установление задаваемой оператором величины поля в объеме кристалла происходит не мгновенно, а за некоторое время. Кроме того, небольшое спадание эффекта после мгновенного смещения КДО в результате пьезоэффекта, наблюдаемое на всех временных зависимостях углового положения КДО, может свидетельствовать о наличии в образце небольшого количества носителей зарядов, которые, перераспределяясь в объеме, частично компенсируют внешнее поле. Эффект проявляет себя ярче на меньшем порядке отражения, имеющего меньшую экстинкцию, что свидетельствует о локализации этих зарядов в слое, более близком к поверхности. Видно, что на всех зависимостях эффект смещения КДО под воздействием электрического поля является противоположным по направлению и равным по модулю для двух различных полярностей поля в образце.

Поскольку КДО обоих кратных порядков дифракционного отражения были измерены с открытой щелью перед детектором, угловой сдвиг экспериментального пика $\Delta\theta_{exp}^{hkl}$ можно представить как сумму угла $\Delta\theta_B^{hkl}$ за счет изменения межплоскостного расстояния $\Delta d/d$ вдоль вектора обратной решетки [110] и поворота атомных плоскостей $\Delta\omega_{rot}$:

$$\Delta\theta_{exp}^{hkl} = \Delta\theta_B^{hkl} + \Delta\omega_{rot} \quad (2.1)$$

Эти два вклада могут быть отделены друг от друга математически, используя значения углов Брэгга θ_B^{hkl} двух выбранных кратных отражений. В итоге система уравнений будет иметь вид:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta\theta_B^{hkl}}{\tan\theta_B^{hkl}} = -\frac{\Delta\theta_{exp}^{008} - \Delta\theta_{exp}^{004}}{\tan\theta_B^{008} - \tan\theta_B^{004}} \quad (2.2)$$

$$\Delta\omega_{rot} = \Delta\theta_{exp}^{004} + \frac{\Delta d}{d} \tan \theta_B^{004} \quad (2.3)$$

Среднее значение углового сдвига КДО рефлекса (220) при воздействии на кристалл электрическим полем напряженностью 3,08 кВ/мм составляет $0,47 \pm 0,06$ угл. с., для рефлекса 440 $1,02 \pm 0,05$ угл. с. На основании этих значений изменения угла Брэгга была рассчитана величина относительного изменения межплоскостного расстояния и, как следствие, значение пьезомодуля d_{11} , которое составило $4,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н.

2.3.3. Субмикросекундная дифрактометрия с использованием твердотельного TTL-коммутатора для сверхбыстрой импульсной подачи электрического поля.

Вышеописанная методика позволяет проводить измерения с временным разрешением до 100 нс, ограниченным лишь временной длительностью канала быстродействующего многоканального анализатора интенсивности. Однако, на практике, основное ограничение связано с временем нарастания и спада высоковольтного электрического импульса. Современные источники постоянного высокого напряжения имеют достаточно большое время установления электрического поля, порядка миллисекунд и более. Данное ограничение возможно обойти, используя твердотельный высоковольтный TTL-коммутатор с частотой коммутации до 10 кГц. Данный прибор работает как быстрый высоковольтный ключ на основе реле, позволяя подавать высоковольтный сигнал на кристалл с крайне резким фронтом нарастания порядка 40 нс, при этом сам высоковольтный источник выдает напряжение на вход коммутатора постоянно в процессе всего эксперимента. В такой схеме сигнал TTL2 и TTL3 управляет непосредственно твердотельным коммутатором.

Для проведения подобных измерений в электрическую цепь требуется добавить резистор (порядка нескольких кОм) параллельно исследуемому кристаллу. Выбираемое сопротивление определяется емкостью кристалла и

должно обеспечивать его быструю разрядку в процессе переключения импульсного воздействия. Однако, величина сопротивления ограничена снизу максимальным током, выдаваемым источником.

На рис. 2.9 представлены графики зависимости положения пика и интегральной интенсивности рефлекса 220 лангасита в момент подачи электрического импульса с частотой 500 Гц. Результаты получены с временным разрешением 100 нс с накоплением статистики за 20 000 раз в каждой угловой точке КДО.

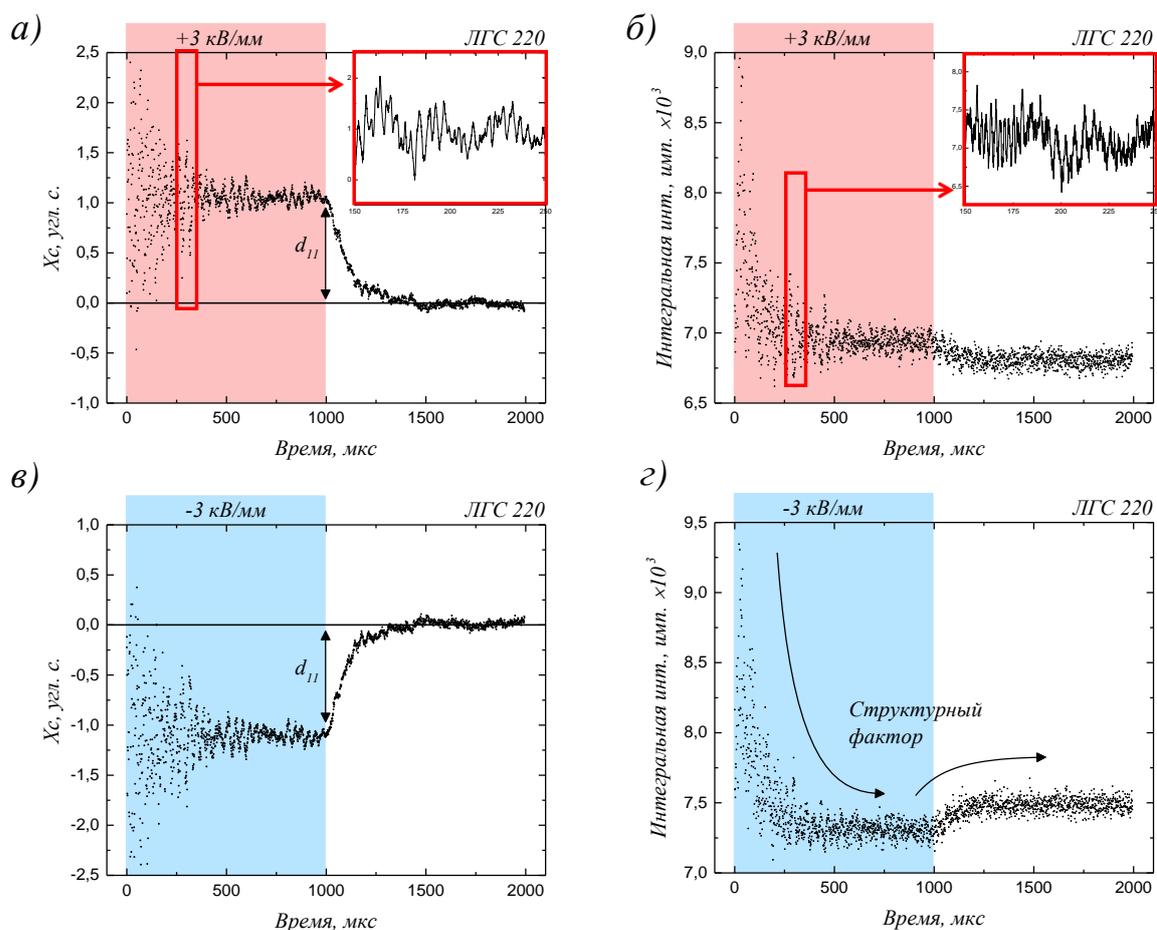


Рисунок 2.9. Временные зависимости параметров КДО рефлекса 220 лангасита: положения пика (а, в) и интегральной интенсивности (б, г) – при воздействии на кристалл лангасита постоянным электрическим полем напряженностью 3,08 кВ/мм положительной (красным) и отрицательной (синим) полярностей. Временное разрешение составляет 100 нс. Частота коммутации 500 Гц.

Подобную схему измерения можно назвать стробирующей, поскольку статистика накапливается многоканальным анализатором в соответствии с

фазой цикла. Система синхронизации и твердотельный коммутатор обеспечивают достаточную суммарную точность срабатывания менее 50 нс.

Изменение положения пика на графике в момент подачи электрического импульса соответствует изменению межплоскостного расстояния за счет обратного пьезоэлектрического эффекта d_{11} . Кроме того, наблюдаются высокочастотные затухающие осцилляции с периодами 3 и 34 мкс, что может быть вызвано продольными и сдвиговыми затухающими колебаниями плоскопараллельной пластинки и не связаны с резонансами в электрической цепи, что подтверждается разверткой электрического тока на осциллографе (рис. 2.10). Указанные деформации в объеме кристалла приводят также к изменению интегральной интенсивности.

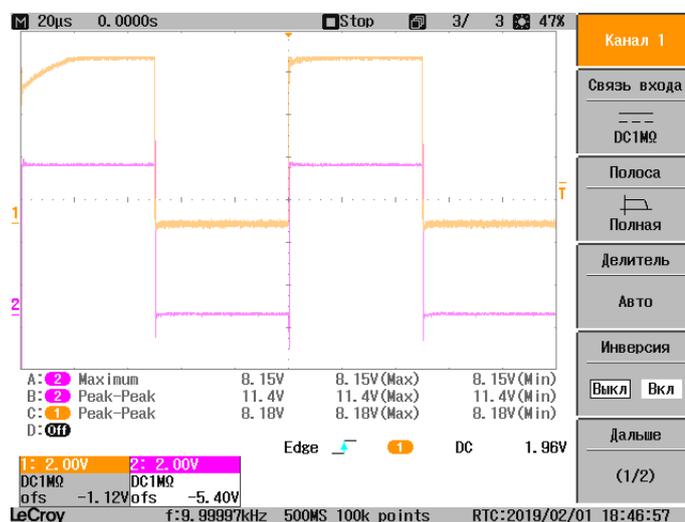


Рисунок 2.10. Временная развертка импульсного управляющего TTL-сигнала, подаваемого непосредственно с генератора (оранжевый график), и импульсного электрического сигнала, подаваемого с высоковольтного источника на образец посредством TTL-коммутации (розовый график).

2.4. Развитие методики времяразрешающего рентгенодифракционного картирования обратного пространства в условиях воздействия электрического поля на кристалл.

Основная идея методики картирования обратного пространства с временным разрешением заключается в том, что итоговая трехмерная карта обратного пространства $I(q_x, q_z, t)$ собирается из временных зависимостей

интенсивности дифрагированного образцом излучения, измеренных для каждой точки карты. Отличие от вышеизложенной методики состоит лишь в том, что эксперимент проводится в трехкристальной схеме дифракции и подразумевает изменение углового положения системы анализатор-детектор в шаговом режиме.

По завершении эксперимента полученные данные имеют вид набора временных зависимостей интенсивности рассеянного образцом излучения, измеренных в условиях идентичных актов внешнего воздействия в каждой точке обратного пространства внутри некоторого двумерного диапазона угловой сетки сканирования. Полученный четырехмерный массив данных (I, q_z, q_x, t) образует временную картину поведения проекции узла обратной решетки на плоскость дифракции до и после начала воздействия внешнего электрического поля.

2.4.1. Апробация методики времяразрешающего картирования обратного пространства

Эксперимент по изучению динамики кристаллической структуры лантан-галлиевого силиката в условиях внешнего постоянного электрического поля высокой напряженности проводился в трехкристальной квазибездисперсионной схеме в геометрии на отражение.

При проведении времяразрешающего эксперимента по измерению карты обратного пространства кристалла лангасита измерения проводились посредством механического поворота образца с шагом 0,5 угл. с. и системы анализатор-детектор 1,0 угл. с. в некотором угловом диапазоне. Размер двумерной сетки картирования составлял 21×21 точку.

Для каждой комбинации углового положения образца и системы анализатор-детектор, соответствующей отдельной точке обратного пространства, производилось измерение временной зависимости дифрагированной образцом интенсивности излучения в процессе воздействия на него внешним электрическим полем фиксированной величины и

длительности. Электрическое поле прикладывалось к кристаллу на 1 секунде относительно начала записи интенсивности многоканальным анализатором. Выключалось поле через 2,5 секунды, после чего еще 2,5 секунды отводились на релаксацию перед переходом в следующую координату обратного пространства. Величина прикладываемого напряжения составляла $U = 2,00$ кВ, что с учетом толщины исследуемого образца эквивалентно напряженности поля в его объеме $E = 3,08$ кВ/мм.

Длительность канала анализатора в процессе цикла записи интенсивности, определяющая временное разрешение, задавалась таким образом, чтобы накапливаемой в эксперименте интенсивности хватало для однозначной аппроксимации рефлекса двумерной аналитической функцией. Для рефлекса 440 временное разрешение составляло 50 мс, а для рефлекса 220, имеющего больший коэффициент отражения (в том числе и от кристаллов монохроматора и анализатора), удалось добиться временного разрешения 10 мс. С учетом диапазонов двумерной угловой сетки сканирования и времени накопления в каждой точке, общая длительность эксперимента для одного порядка отражения составила около 45 минут. Крайне важным условием успешного эксперимента в такой схеме является хорошее термостатирование образца.

Из полученных временных зависимостей интенсивности формировался четырехмерный массив данных, который затем пересчитывался в соответствии с соотношениями (1.2) и (1.3) в координаты обратного пространства q_x и q_z для получения дифракционного кино – набора кадров-карт обратного пространства, изображающих узел обратной решетки в каждый момент времени.

На рис. 2.11 представлены карты обратного пространства рефлекса 220 в момент подачи электрического воздействия на кристалл. Рис. 2.12 соответствует порядку отражения 440 с более узким пиком. Впоследствии, каждая такая карта была обработана при помощи алгоритма аппроксимации двумерной функцией псевдо-Войт, написанного на языке программирования

Python. По результатам таких аппроксимаций для порядка отражения 440 были построены сечения узла решетки в обратном пространстве для кристалла до включения поля (рис. 2.13 а, 2.13б) и временные зависимости положения пика во время подачи электрического поля на образец (рис. 2.13в, 2.13г).

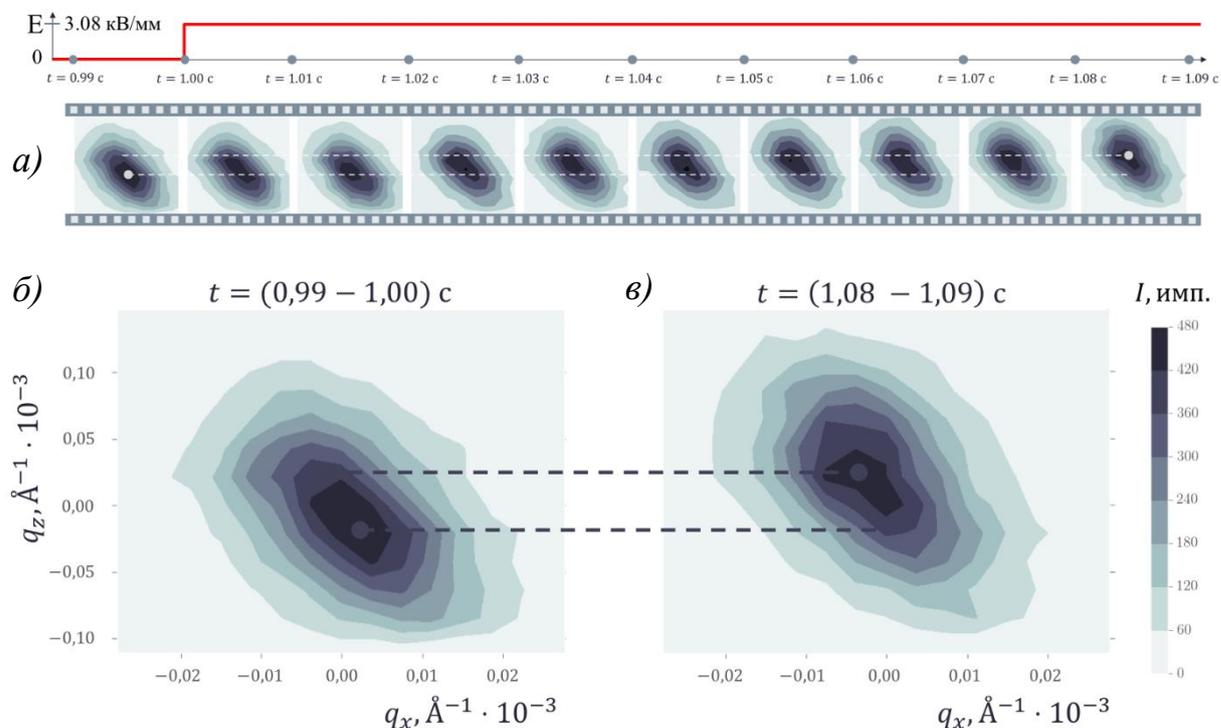


Рисунок 2.11. Картирование обратного пространства в окрестности рефлекса 220 кристалла лангасита. В верхней части рисунка (а) представлена динамика изменения узла обратной решетки в момент подачи электрического поля. Указанная временная координата соответствует началу экспозиции, длительность которой определяет временное разрешение и для каждого кадра составляет значение 10 мс. Слева (б) представлено изображение узла обратной решетки до подачи, справа (в) после установления в объеме кристалла электрического поля 3,08 кВ/мм. Высоковольтный источник напряжения включается на 1-ой секунде.

Полученные результаты позволяют наглядно проследить динамику поведения узла обратной решетки при воздействии на кристалл постоянным электрическим полем. При значении напряженности электрического поля 3,08 кВ/мм, близкой к пробойному значению, лантан-галлиевый силикат проявляет себя как пьезоэлектрик с высоким удельным электрическим сопротивлением.

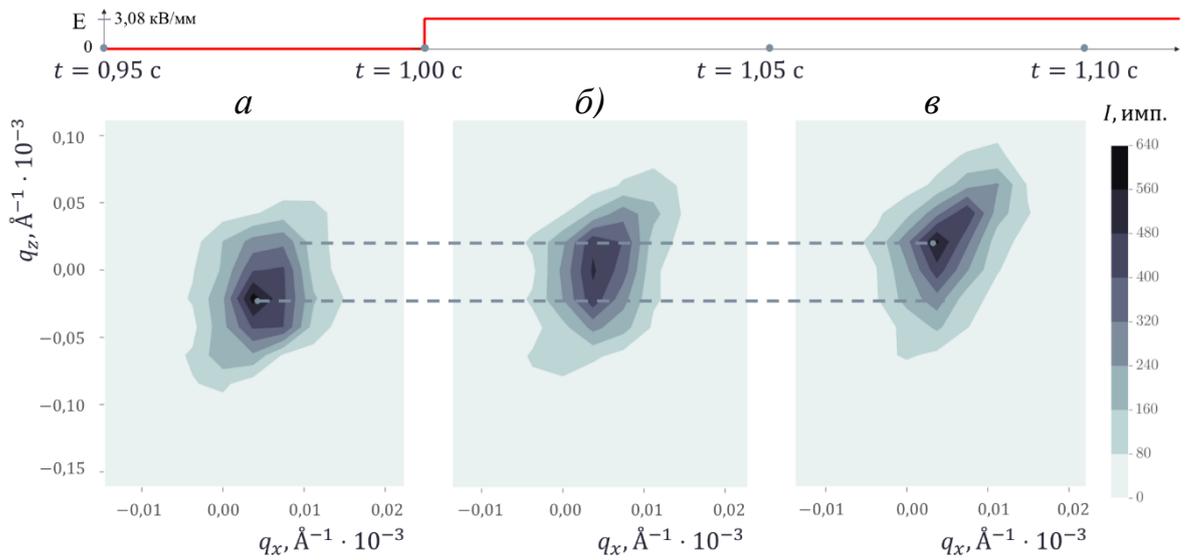


Рисунок 2.12. Карта обратного пространства в окрестности рефлекса 440 лангасита: (а) – положение узла обратной решетки до подачи; (б, в) – после подачи на кристалл электрического поля напряженностью 3,08 кВ/мм. Электрическое поле включается на 1-ой секунде. Экспозиция каждого кадра (временное разрешение) составляет 50 мс.

В процессе эксперимента происходит смещение дифракционного пика вдоль оси q_z , вызванное изменением межплоскостного расстояния в результате обратного пьезоэффекта (пьезоэлектрического модуля d_{11}) в кристалле под воздействием внешнего поля. Результаты анализа полученных экспериментальных данных показали отсутствие релаксационных эффектов уширения [б, бб] и изменения интегральной интенсивности пятна рефлексов, характерные для процессов движения заряженных макродефектов в приповерхностную область и изменения структурного фактора, что говорит о совершенстве структуры кристаллического элемента. Эффект короткой (несколько микросекунд) инерционности при угловом сдвиге КДО в моменты включения и выключения внешнего поля обусловлен временными характеристиками срабатывания источника напряжения. Кроме того, смещение пятна рефлекса вдоль направления q_x после включения и выключения электрического поля, величина которого экспоненциально зависит от времени, может свидетельствовать о движении в объеме образца носителей зарядов, которые, неравномерно перераспределяясь в объеме,

частично компенсируют внешнее поле и вызывают изгиб исследуемого образца.

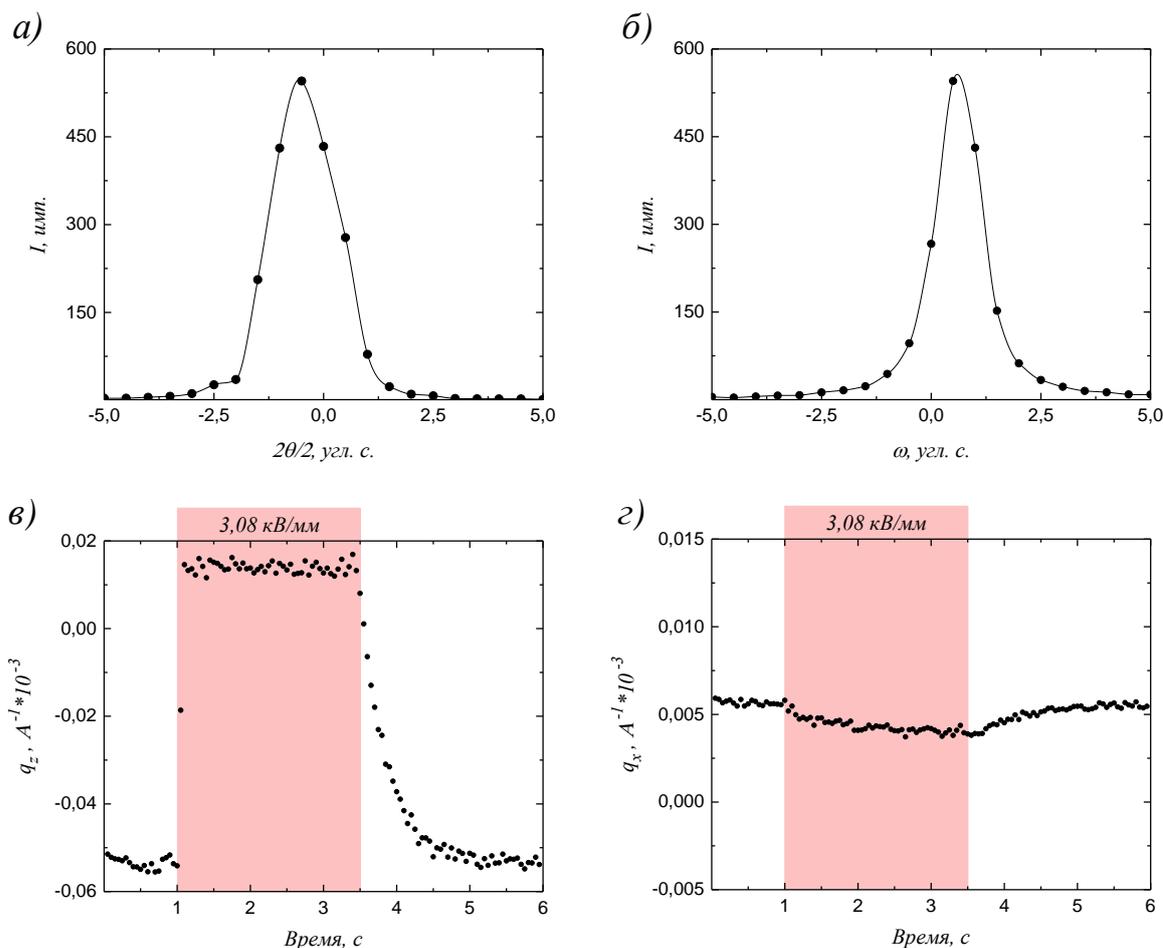


Рисунок 2.13. Сечения рефлекса 440 лангасита в координатах q_z (а) и q_x (б) до включения поля, а также соответствующая динамика изменения положения узла обратной решетки (в, г), измеренная в трехкристальной схеме дифракции при подаче электрического поля 3,08 кВ/мм на кристалл. Электрическое поле включается на 1-ой секунде, выключается – на 3,5-ой. Временное разрешение составляет 50 мс.

На основании сдвига дифракционных пиков рефлексов была рассчитана средняя величина относительной деформации кристаллической решетки, которая составила значение $\varepsilon = 1,4 \cdot 10^{-5}$, что соответствует значению пьезоэлектрического коэффициента $d_{11} = 4,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Для проверки результата пьезомодуль также определялся прямым квазистатическим методом, который заключается в измерении индуцированного заряда в зависимости от прилагаемой силы. Значение $d_{11} = 4,62 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, полученное квазистатическим методом, хорошо согласуется с результатами рентгеновских

измерений, полученных как в двух-, так и в трехкристальной схеме. Значение пьезомодуля, приведенное в работе [154], составляет величину $6,16 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Данное различие может быть вызвано условиями выращивания кристаллов, в частности кислородной атмосферой роста, которая может существенно влиять на реальную структуру кристалла и его свойства, а также предысторией образца.

2.5. Изучение пространственных и временных характеристик элемента адаптивной рентгеновской оптики для немеханического управления рентгеновским пучком с микросекундным временным разрешением

Другой перспективный подход к времяразрешающей дифрактометрии основан на быстрой перестройке параметров рентгеновского пучка. Он подразумевает использование изгибных элементов – пьезоактуаторов на основе керамики или монокристаллов. Пьезоактуаторы благодаря своим уникальным характеристикам (большая скорость и широкий диапазон перестройки) активно используются в качестве различных подвижек [163], для управления световыми пучками [164], даже в качестве систем охлаждения для микроэлектроники [165] и могут быть использованы для перемещения рентгенооптических элементов с целью управления рентгеновским пучком.

Разрабатываемая в Лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН новая времяразрешающая методика с использованием элемента адаптивной изгибной рентгеновской оптики (АИРО) позволяет проводить измерения как обратимых, так и необратимых процессов.

Для управления рентгеновским пучком на изгибный элемент могут подаваться электрические сигналы различной формы, амплитуды, длительности и частоты. Можно выделить три основных режима функционирования АИРО:

1. Статический. Реализуется при приложении к пьезоактуатору постоянного электрического поля, напряженность которого может

варьироваться в зависимости от необходимой величины угловой перестройки рентгеновского пучка;

2. Квazистатический (сигнал пилообразной или синусоидальной формы низкой частоты). Реализуется при приложении переменного (пилообразного или синусоидального) низкочастотного (до сотен Гц) электрического поля. Диапазон углового сканирования практически не зависит от частоты подаваемого на изгибный элемент электрического сигнала, а определяется лишь его амплитудой;

3. Резонансный. Реализуется при совпадении частоты переменного управляющего электрического поля с резонансной частотой собственных колебаний элемента. Характеризуется существенным увеличением диапазона углового сканирования рентгеновского пучка по сравнению с нерезонансными режимами аналогичной амплитуды управляющего сигнала.

В данной части работы проведено исследование функциональных характеристик такого элемента АИРО на базе бидоменного монокристалла ниобата лития в качестве пьезоактуатора. Исследован процесс перестройки АИРО в момент подачи различных управляющих электрических сигналов и проведена оценка скорости перестройки в трех режимах работы. Также исследованы резонансные характеристики элементов. Измерения проведены с помощью традиционного электромеханического метода и с использованием разработанной методики измерения КДО с временной разверткой.

2.5.1. Исследуемый рентгенооптический элемент

Образец АИРО представляет собой составной элемент на основе монолитного бидоменного кристалла пьезоактуатора из ниобата лития (LiNbO_3) длиной 60 мм и толщиной 1 мм и закрепленного на его краю высокосовершенного монокристалла кремния с ориентацией поверхности (110), длиной 27 мм и толщиной 0,4 мм. Второй кристалл – анализатор – непосредственно взаимодействует с рентгеновским излучением, изменяя угол распространения дифрагированного им пучка в зависимости от степени изгиба

LiNbO_3 актуатора. Таким образом пьезоэлектрический бидоменный кристалл ниобата лития играет роль управляемой подвижкой, обеспечивающей прецизионное угловое сканирование. Составной элемент закрепляется консольно в кристаллодержателе с возможностью подведения электрического сигнала (рис. 2.14 а).

На его лицевые грани методом магнетронного напыления нанесены электроды. Под действием внешнего поля высокой напряженности за счет обратного пьезоэффекта создаются разнонаправленные деформации: одна половина элемента сжимается, а вторая – растягивается, что приводит к изгибу всего элемента.

Технология получения бидоменных монокристаллических пьезоактуаторов с помощью лазерного отжига подробно описана в [90]. Размещение данного элемента непосредственно после источника излучения – лабораторной рентгеновской трубки позволяет управлять угловым положением отраженного рентгеновского пучка, направляемого на образец, с высокой скоростью и точностью, недоступной традиционным гониометрическим системам.

Величины деформаций определяются поперечным пьезоэлектрическим модулем d'_{23} , величина которого достигает значения 30,7 пКл/Н в пластинах среза $Y+140^\circ$ (рис. 2.14 б). Однако, наличие высокого значения сдвигового пьезомодуля d'_{24} делает это направление неприменимым из-за паразитных мод колебаний [166, 167]. Были проведены расчеты поворота системы координат тензора пьезомодулей вокруг оси X [168, 169] и построен график зависимости величины модулей от угла, демонстрирующий что оптимальным решением для использования в качестве элементов АИРО являются кристаллические пластины среза $Y+128^\circ$, как соответствующего наибольшему отношению поперечного модуля d'_{23} и сдвигового модуля d'_{24} .

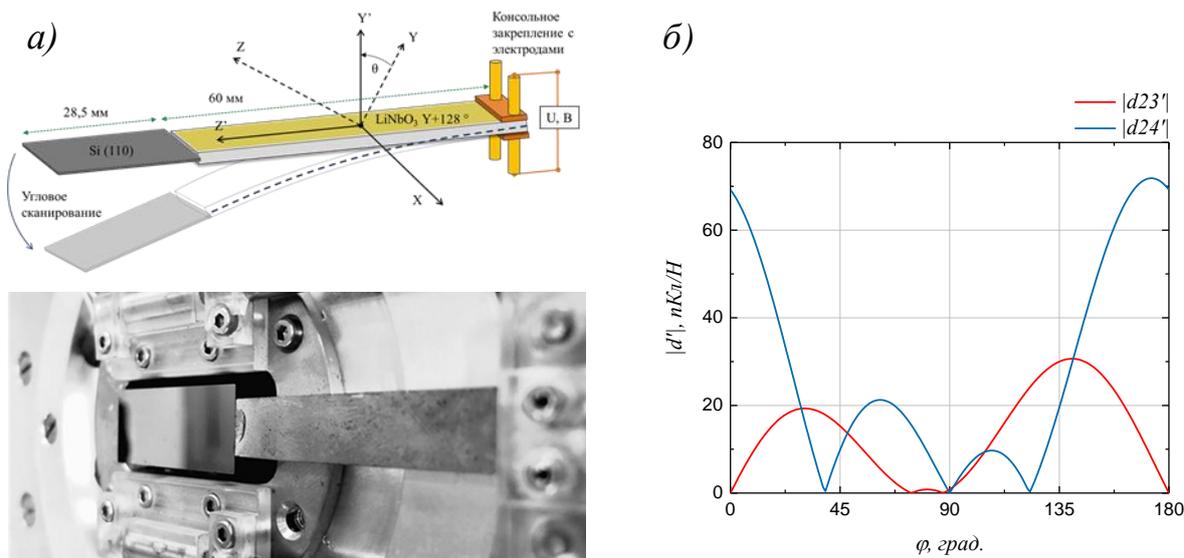


Рисунок 2.14. (а) Схема и фотография АИРО, закрепленного в держателе; (б) Зависимость абсолютного значения пьезомодуля растяжения/сжатия d'_{23} и сдвигового d'_{24} от угла поворота среза пластины вокруг оси X.

2.5.2. Экспериментальные методики и оборудование

Для регистрации динамики угловой перестройки изучаемого изгибного рентгенооптического элемента в описанных выше режимах была использована рентгенодифракционная методика с временной разверткой, которая хорошо применима для исследования воспроизводимых процессов. Рентгенодифракционные эксперименты проводились в двухкристальной параллельной схеме. В качестве монохроматора был использован кристалл Si 220. Элемент АИРО, размещенный в специальном кристаллодержателе, устанавливался на позицию образца и настраивалось отражения от Si 220 анализатора. Совпадение углов Брэгга монохроматора и образца обеспечивало бездисперсионность схемы. Размер коллимирующих щелей перед образцом составлял значение $0,2 \times 8 \text{ мм}^2$. В такой схеме достигалось высокое (1 мс) временное разрешение при достаточной интенсивности регистрируемого детектором сигнала до $3,7 \times 10^5$ имп/с в пике КДО. Щель перед детектором отсутствовала.

Для подачи управляющего электрического сигнала требуемой формы в частотном диапазоне от 0 до сотен Гц с амплитудой от 0 до 150 В

использовалось следующее оборудование: двухканальный генератор электрических импульсов Tektronix AFG3022B, усилитель Tabor 9200, многофункциональный осциллограф-анализатор спектра TiePie HS5.

Кривая дифракционного отражения (КДО) закрепленного на краю бидоменного элемента кремниевого анализатора, измеренная путем механического поворота по оси ω при статичном положении изгибного элемента, имеет хорошо описываемую функцией Гаусса гладкую форму с полушириной около 6 угл. с. (рис. 2.15), что подтверждает отсутствие дефектов, которые могли бы затруднять обработку данных, полученных в последующих экспериментах. Стоит отметить, что полуширина КДО используемого рентгенооптического кристалла определяет точность углового позиционирования рентгеновского пучка.

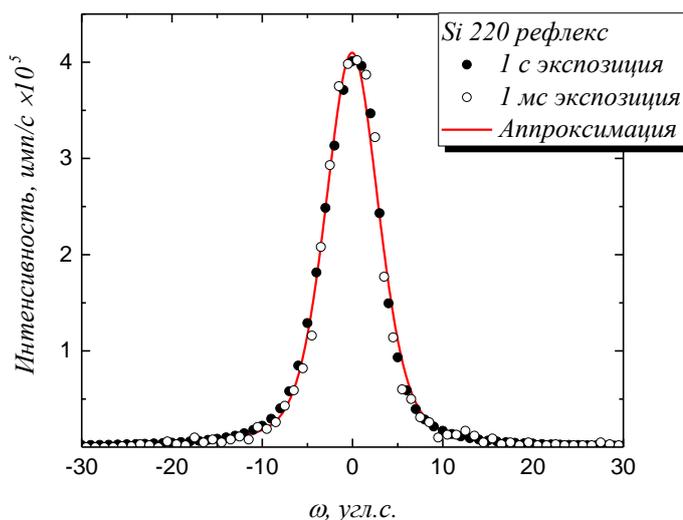


Рисунок 2.15. КДО рефлекса 220 кремниевого анализатора, закрепленной на краю бидоменного пьезоактуатора, измеренная посредством механического сканирования.

Данные представлены для различной экспозиции в точке.

2.5.2.1. Электромеханические измерения

Традиционным подходом к анализу резонансных характеристик в колебательных системах, содержащих высокочастотные кристаллы-резонаторы является электромеханический метод, позволяющий регистрировать амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) путем

измерения падения напряжения в контуре цепи, содержащей исследуемый кристалл при варьировании частоты подаваемого электрического сигнала в некотором диапазоне. Для выполнения данных измерений, в настоящей работе был использован анализатор спектра TiePie со встроенным трекинг-генератором, который подключался в электрическую цепь, содержащую исследуемый пьезоактуатор таким образом, что электрический сигнал подавался на кристалл, а отклик снимался с расположенного последовательно нагрузочного сопротивления 50 Ом. Основным достоинством данного метода является высокая скорость и относительная простота выполнения исследований, а недостатком – невозможность однозначного сопоставления амплитуд электрического и механического изгибного резонансов.

2.5.2.2. Лабораторные рентгенодифракционные измерения

Метод рентгеновской дифрактометрии с временной разверткой применялся для изучения динамики угловой перестройки рентгеновского пучка элементом АИРО, что необходимо для оценки быстродействия данного элемента, т.е. скорости отклика, а также для определения точности позиционирования относительно фазы подаваемого сигнала и подтверждения отсутствия биений изгибного кристалла в процессе вынужденных колебаний. Кроме того, методика позволяет однозначно сопоставить амплитуду изгибных механических колебаний с частотой управляющего сигнала напрямую.

Принцип измерений полностью повторяет описанный ранее. Однако, в случае измерения частотных, а не временных зависимостей положения пика КДО, методика была адаптирована следующим образом. В каждой точке КДО в процессе ω -сканирования производится сканирование по частоте: на элемент подается управляющий синусоидальный сигнал с перестраиваемой в заданном диапазоне частотой. Процесс линейного от времени изменения частоты управляющего синусоидального сигнала запускается управляющим импульсом TTL2 системы синхронизации. Данный режим работы генератора импульсов называется «sweep mode».

Таким образом каждый канал анализатора теперь соответствует заданному «окну» частот. Номер канала при этом линейно связан с частотой. По результатам таких измерений можно восстановить картину частотной зависимости угловой перестройки АИРО в виде трехмерного графика в координатах частота-угол-интенсивность. Это необходимо для определения резонансных частот элемента и диапазонов раскачки, соответствующих резкому уширению пиков.

2.5.3. Исследования квазистатического режима работы изгибного рентгенооптического элемента

Динамика угловой перестройки изгибного рентгенооптического элемента экспериментально была изучена при его функционировании в описанных ранее статическом и квазистатическом режимах. На рис. 2.16 приведены результаты измерения временной зависимости углового положения максимума интенсивности отраженного кристаллом кремния излучения, соответствующего углу изгиба бидоменного элемента, в статическом режиме работы (при подаче на пьезоактуатор постоянного напряжения величиной 45 В длительностью 1 секунда).

Поведение изгибного элемента в первые десятые доли секунды после подачи или отключения управляющего электрического поля описывается законом затухающих колебаний:

$$\theta = \theta_0 + A_0 e^{-\beta t} \sin(\Omega t + \varphi_0), \quad (2.4)$$

где θ_0 – угол, на который перестраивается пучок и который определяется амплитудой управляющего сигнала, коэффициент β связан с диссипативными силами, действующими на механическую систему (в данном случае, жесткостью изгибного кристалла и видом его закрепления), и является обратной величиной к времени затухания осцилляций τ . В. Параметр A_0 зависит от амплитуды управляющего сигнала и определяется начальной скоростью, приобретенной кристаллом при воздействии. Ω – частота собственных колебаний системы.

Соответственно, амплитуда этих колебаний описывается выражением:

$$A = A_0 e^{-\beta t}. \quad (2.5)$$

Время перестройки рентгеновского пучка, можно определить, как время, через которое амплитуда $A(t)$ колебаний рентгенооптического элемента, вызванных управляющим сигналом, не будет превышать величину точности позиционирования пучка. Таким образом, если, как было предложено выше, ограничивать точность позиционирования пучка полушириной θ_{FWHM} КДО рентгенооптического кристалла (в нашем случае Si 220), закрепленного на конце пьезоактуатора, выражение для времени перестройки выглядит следующим образом:

$$T = \tau \ln \left(\frac{A_0}{\theta_{FWHM}} \right). \quad (2.6)$$

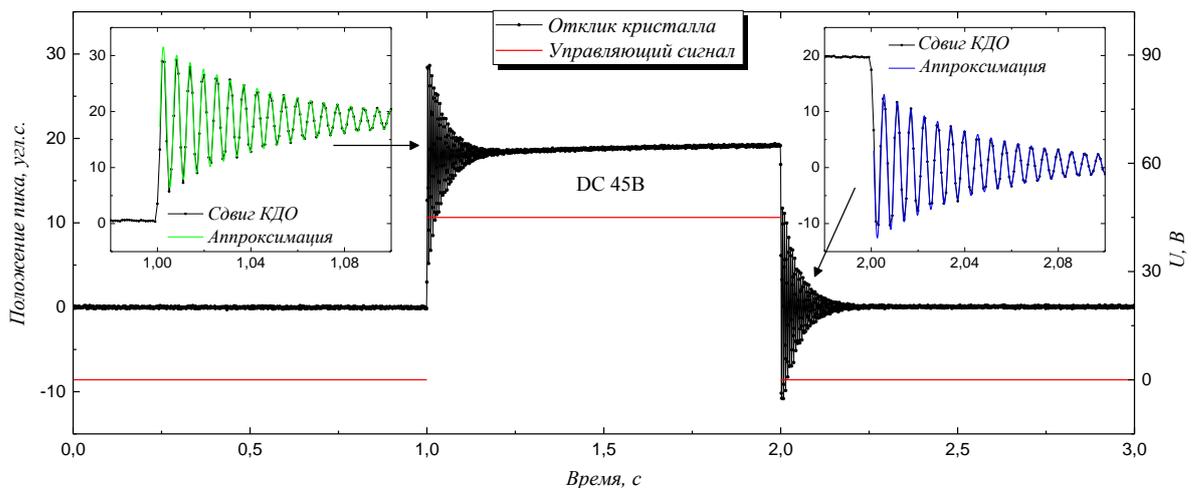


Рисунок 2.16. Подаваемый на пьезоактуатор управляющий сигнал – постоянная разность потенциалов 45 В длительностью 1 секунда (красная кривая) – и угловой отклик элемента (изменение положение пика КДО) (черная кривая), а также детализированные по времени фрагменты в моменты включения и выключения электрического поля с аппроксимацией функцией затухающих колебаний.

Из вышесказанного следует, что время перестройки рентгеновского пучка, осуществляемой с помощью составного изгибного элемента в статическом режиме его работы, определяется величиной управляющего

сигнала, требованием к точности позиционирования пучка, а также упругими свойствами самого пьезоактуатора.

Для описанного в настоящей работе элемента параметры аппроксимации временной зависимости углового положения пучка, перестраиваемого рентгенооптическим элементом в момент подачи постоянного напряжения 45 В, функцией (2.4) составили:

$$\theta_0 = 18,57 \pm 0,05 \text{ угл. с.};$$

$$A_0 = 15,0 \pm 0,3 \text{ угл. с.};$$

$$\Omega = 174,8 \pm 0,1 \text{ Гц (что совпадает с первой резонансной гармоникой } \Omega_I);$$

$$\beta = 23,3 \pm 0,5 \text{ с}^{-1} (\tau = 43 \pm 1 \text{ мс}).$$

Результаты расчета по формуле (2.5) показывают, что для изгибного элемента, функционирующего в статическом режиме при амплитуде электрического сигнала 45 В, время угловой перестройки рентгеновского пучка T составляет 33 ± 1 мс.

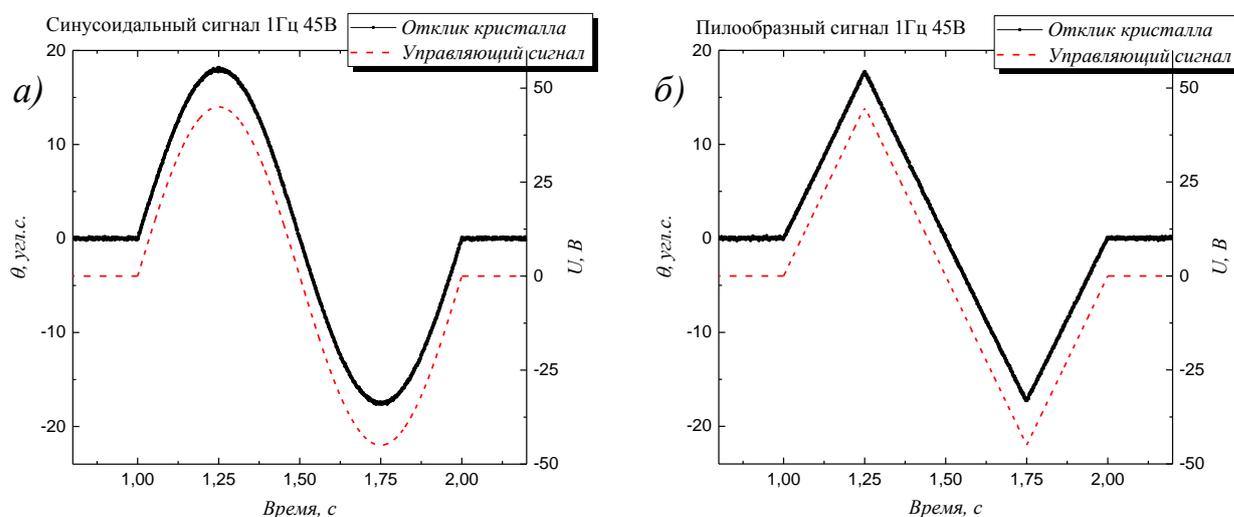


Рисунок 2.17. Вид подаваемого управляющего электрического сигнала синусоидальной (а) и треугольной формы (б) и соответствующие временные зависимости углового положения рентгеновского пучка, перестраиваемого элементом АИРО (амплитуда сигнала 45 В, длительность – 1 секунда.).

Результаты, полученные при подаче переменного управляющего сигнала синусоидальной и пилообразной формы малой (1 Гц) частоты представлены на рис. 2.17 а, 2.17 б. А на рис. 2.18 а, 2.18 б представлены

результаты, полученные при подаче управляющего сигнала пилообразной формы при увеличении частоты до 10 и 100 Гц соответственно.

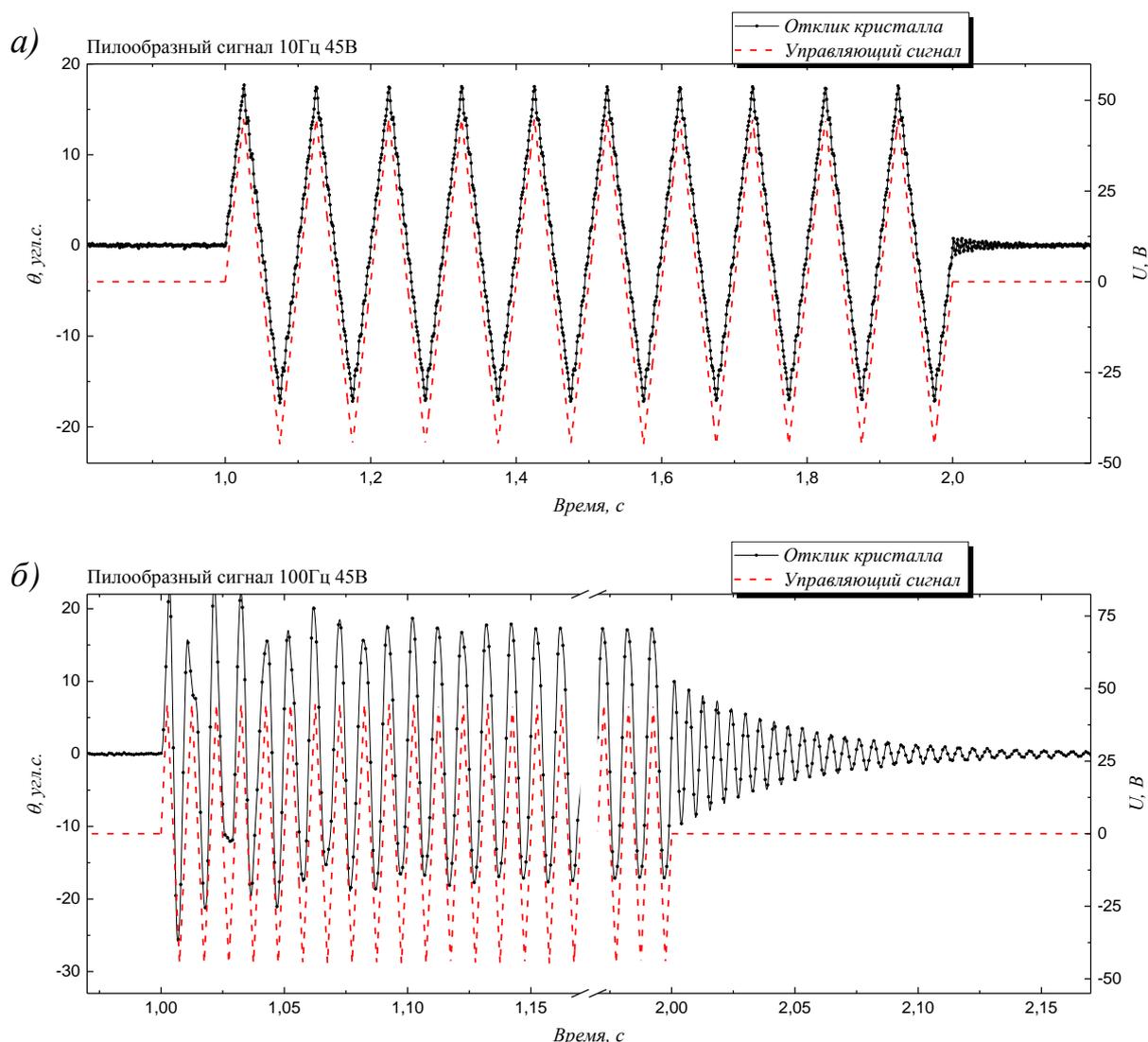


Рисунок 2.18. Вид подаваемого управляющего электрического сигнала частотой 10 Гц (а) и 100 Гц (б) и соответствующие временные зависимости углового положения рентгеновского пучка, перестраиваемого элементом АИРО (амплитуда сигнала 45 В, длительность – 1 секунда.).

Из результатов видно, что при частотах, на порядок меньших первой резонансной отклик кристалла полностью повторяет форму управляющего сигнала, а амплитуда углового перемещения не зависит от частоты. С увеличением частоты сигнала и приближением к резонансу возникают биения в момент подачи переменного поля, а при его отключении элемент совершает затухающие колебания на собственной частоте, аналогично случаю приложения постоянного поля. К тому же при увеличении частоты

увеличивается и начальная амплитуда этих затухающих колебаний. Таким образом, чем более резким является фронт сигнала, тем нестабильнее ведет себя изгибный элемент.

2.5.4. Исследования резонансного режима работы изгибного рентгенооптического элемента

С помощью адаптированной методики измерения КДО с временной разверткой, при сканировании по углу (в диапазоне 100 угл. с.) и по частоте (в диапазоне от 1 до 10000 Гц, амплитуда сигнала $U = 7,5$ В), получен трехмерный массив данных в координатах частота-угол-интенсивность (рис. 2.19).

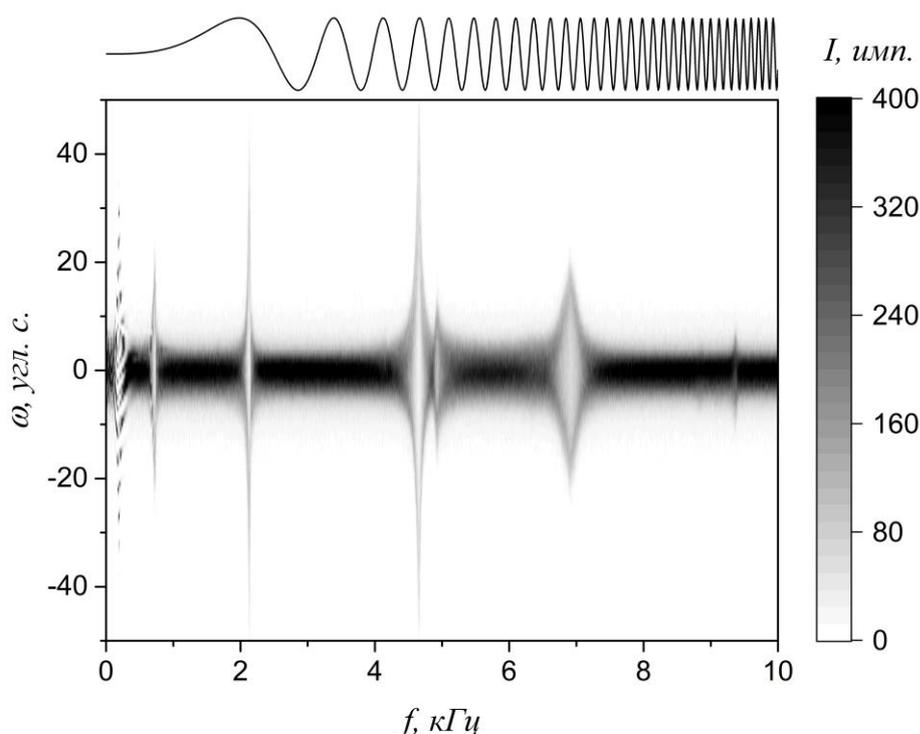


Рисунок 2.19. АЧХ, измеренная методом рентгеновской дифрактометрии с временной разверткой при изменении частоты от 1 до 10000 Гц с шагом 1 Гц. Амплитуда управляющего сигнала 7,5 В. Представлен массив данных в координатах частота-угол-интенсивность, наглядно демонстрирующий резонансные частоты, соответствующие изгибным резонансным модам.

Полученные данные позволяют проанализировать зависимость диапазона угловой перестройки АИРО от частоты управляющего сигнала и определить резонансные гармоники. Профиль распределения интенсивности I

по углу при определенной частоте f имеет вид «двугорбой» кривой вследствие синусоидального характера колебаний кристалла. Для пересчета падения интенсивности в реальную амплитуду углового сканирования A достаточно воспользоваться формулой, описывающей профиль двугорбой кривой на угловой оси за один полный период колебания T :

$$I(\omega) = \int_0^T jP(\omega, t)dt = \int_{-A}^{+A} \frac{2jP(\omega, \theta)}{\dot{\theta}} d\theta, \quad (2.7)$$

где $\dot{\theta}$ – производная по времени функции углового положения актуатора. Функция P задает форму дифракционного максимума, где ω – угол качания гониометром, а θ – угловое положение изгибающего рентгенооптического элемента, определяющее также сдвиг положения пика функции. Она может быть Гауссианом $G(\omega, \theta)$, Лоренцианом $L(\omega, \theta)$, функцией Псевдо-Войта $P(\omega, \theta)$ или другим распределением, соответствующему профилю пика. Так как колебания осуществляются по синусоидальному закону, распределение интенсивности для дифракционного пика будет:

$$I(\omega, f) = \int_{-A}^{+A} \frac{2jP(\omega, \theta)}{\frac{2\pi}{T} \sqrt{A(f)^2 - \theta^2}} d\theta, \quad (2.8)$$

где нормировочный множитель j определяется потоком фотонов падающего на анализатор АИРО излучения.

В отсутствии колебаний интенсивность в пике КДО ($\omega = 0$) равна значению $I_{Max} = j\tau$, где τ время накопления интенсивности, а полуширина пика КДО в неподвижном состоянии равна W_{FWHM} . При приложении управляющего сигнала результирующее уширение кривой, равное диапазону угловой перестройки кристалла, составляет $W_{Broad} = 2A$. Для простоты можно пренебречь реальной формой КДО в пользу прямоугольной формы пика с аналогичной полушириной, что не существенно влияет на результат расчета. Таким образом, для каждого фиксированного значения угловой координаты колебательного спектра (рис. 2.19) можно построить сечение по частоте

управляющего сигнала. В случае, когда рассматривается сечение $\omega = 0$ (нулевая отстройка) интенсивность I_0 за время $\tau = nT$, соответствующее числу полных периодов колебания, описывается следующей формулой:

$$I_0(0, f) = \frac{4j\tau W_{FWHM}}{2\pi W_{Broad}(f)} \quad (2.9)$$

$$\frac{W_{Broad}(f)}{W_{FWHM}} = \frac{2}{\pi} \frac{I_{Max}}{I_0(0, f)} \quad (2.10)$$

С целью анализа и сопоставления полученных результатов с расчетными значениями резонансных частот была рассмотрена математическая модель колеблющегося кристалла, закрепленного консольно за один край. Математическое решение, представленное в [170], показывает, что частоты резонансных изгибных мод такого элемента описывается следующим выражением:

$$f_r = a \frac{\pi \nu K}{8L^2}; \quad a = 1.194^2, 2.988^2, 5^2, 7^2 \dots (2n - 1)^2; \quad K = \frac{t}{\sqrt{12}}, \quad (2.11)$$

где ν – это скорость звука в кристалле (в соответствующем его длине направлении Z+128° она составляет 3960 м/с [171]), L – длина и K – радиус инерции прямоугольного поперечного сечения кристалла толщиной t .

Спектр АЧХ, записанный электромеханическим методом, в сравнении с измеренными диапазонами угловой перестройки (значениями уширения КДО), пересчитанными из результатов рентгенодифракционного эксперимента по формуле (2.9), приведен на рис. 2.20.

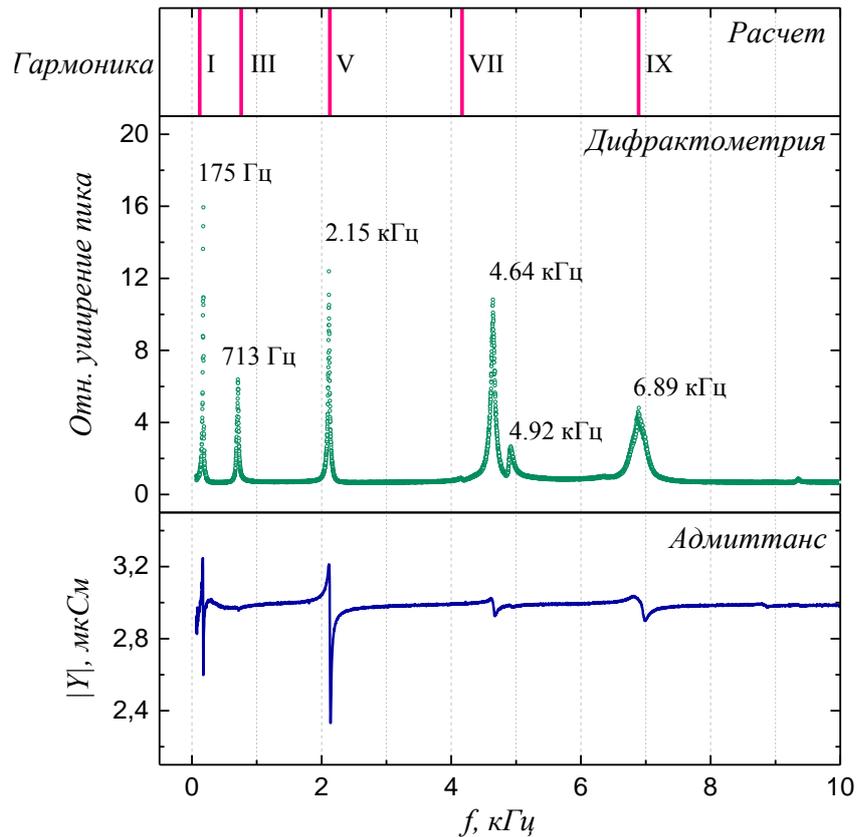


Рисунок 2.20. Сравнение амплитудо-частотных характеристик элемента АИРО, измеренных в диапазоне от 70 до 10000 Гц электромеханическим методом (синий) и рентгенодифракционным методом с временной разверткой (зеленый). Розовым выделены рассчитанные в соответствии с формулой (4) положения резонансных гармоник изгибных колебаний.

Первый резонанс наблюдается на частоте в районе 175 Гц, что соответствует частоте собственных затухающих колебаний, определенной в эксперименте по исследованию динамики перестройки рентгеновского пучка в статическом режиме работы изгибного элемента. Наблюдаемое незначительное несоответствие между рассчитываемыми по формуле (2.10) значениями и экспериментальными данными (табл. 2.1), может объясняться дефектами монолитного бидоменного элемента, влиянием связанных колебаний из-за закрепленного кремниевого анализатора, наличием сдвигового пьезомодуля d'_{24} , а также влияния инерционных свойств изгибного элемента.

Таблица 2.1. Резонансные частоты элемента АИРО. Сопоставление экспериментальных результатов с расчетами.

Гармоника №	Расчетная частота f , Гц	Частоты по данным дифрактометрии, Гц	Электромеханические резонансные частоты, Гц
1	121	175	172
3	759	713	712
5	2126	2150	2130
7	4168	4640	4650
9	6889	6890	6940

Хорошее соответствие значений резонансных частот, полученных различными методами, подтверждает наличие преимущественно изгибных мод колебаний. Стоит, однако, отметить, что соотношение амплитуд колебаний на резонансных частотах, измеренных разными методами, не всегда сохраняется. Например, резонанс в районе третьей гармоники ($f_{r3} = 700$ Гц) хорошо виден рентгеновской дифракцией, однако на амплитудно-частотной зависимости, полученной электромеханическим методом, соответствующий отклик крайне мал, что говорит о неоднозначной связи механических колебаний с электрическим откликом.

Зачастую, паразитные моды колебаний вблизи основных резонансных частот приводят к сложной картине распределения деформаций по поверхности кристалла [172], что может приводить к уменьшению добротности колебания и электрического отклика.

Временная зависимость углового положения пучка при подаче на пьезоактуатор синусоидального сигнала резонансной частоты, измеренная в двухкристальной рентгенооптической схеме с помощью описанного ранее метода дифрактометрии с временной разверткой, представлена на рис. 2.21.

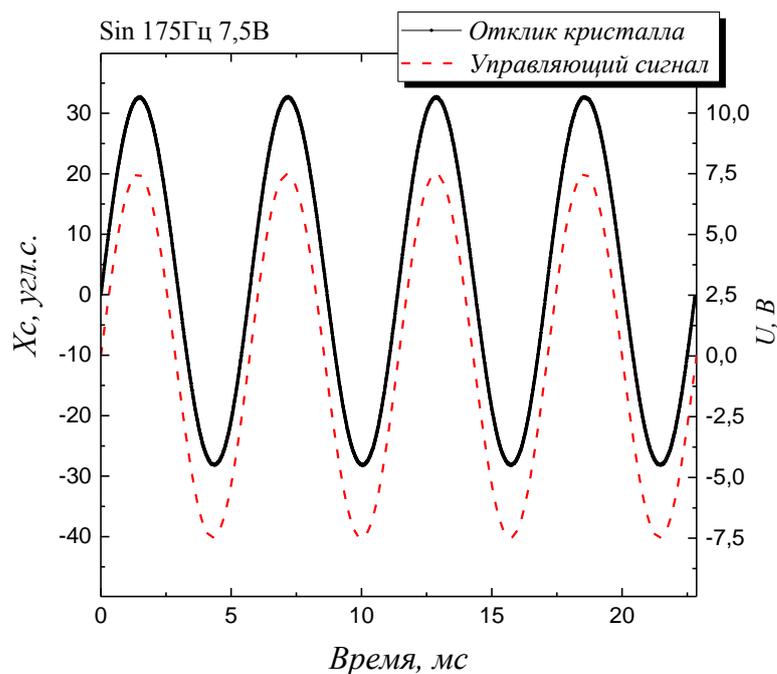


Рисунок 2.21. Угловая перестройка АИРО на первой резонансной гармонике. Красный пунктирный график – подаваемый управляющий синусоидальный сигнал. Черный график – угловая перестройка элемента.

Полученная зависимость строго повторяет форму внешнего синусоидального сигнала, что подтверждает отсутствие биений адаптивного рентгенооптического элемента при его колебаниях на резонансных частотах.

2.6. Основные результаты и выводы главы 2

В данной главе описана разработка и тестирование аппаратно-методической базы времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии на основе лабораторного прибора – трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС).

Развитые времяразрешающие подходы особенно актуальны для изучения динамики процессов, происходящих в кристаллических образцах, в частности, исследования взаимосвязи изменения структуры и смещения атомов с изменением свойств материалов. Это особенно актуально для исследования процессов в микро- и миллисекундном временных масштабах в кристаллических системах на основе перовскитов, мультиферроиков и оксидных полупроводников.

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.

2. Разработан метод времяразрешающего картирования обратного пространства.

3. Проведено тестирование разработанных подходов на модельном образце – пьезоэлектрическом кристалле лангасита с высоким удельным сопротивлением.

4. Предложен и реализован способ непосредственного измерения амплитудно-частотных характеристик элементов адаптивной рентгеновской оптики при помощи метода рентгеновской дифрактометрии с временной разверткой.

5. Проведены детальные исследования функциональных характеристик перспективного элемента адаптивной изгибной рентгеновской оптики на основе монолитного бидоменного пьезоактуатора.

6. Изучен процесс угловой перестройки элемента АИРО в статическом и квазистатическом режимах работы и определено время установления равновесного состояния в статическом и квазистатическом режимах работы.

7. Изучено поведение элемента АИРО в резонансном режиме работы. Определены его частотные характеристики, резонансные гармоники и диапазоны перестройки.

Результаты главы 4 апробированы в работах [А1-А4].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕСТРОЙКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПАРАТЕЛЛУРИТА В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ, ВЫЗВАННОГО МИГРАЦИЕЙ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Данная глава посвящена изучению процесса образования и свойств 2D-структур в парателлурите с использованием *in-situ* метода рентгеновской дифрактометрии и электрофизических измерений. Проведены исследования эволюции формы, положения пиков и интегральной интенсивности кривых дифракционного отражения в процессе установления равновесного состояния при подаче электрического поля. Для определения анизотропии наблюдаемых эффектов измерения проведены на трех различных срезах парателлурита и на различных дифракционных рефлексах. По экспериментальным результатам проведено моделирование кривых дифракционного отражения кристалла с заданным профилем деформации кристаллической решетки в приповерхностном слое и получены соответствующие значения его толщины в зависимости от кристаллографического направления.

3.1. Кристаллы парателлурита

3.1.1. Свойства парателлурита

Монокристаллы диоксида теллура и стекла на его основе активно применяются в качестве оптических модуляторов, дефлекторов, перестраиваемых фильтров, а также в поляризационной и нелинейной оптике. Ведутся разработки оптических усилителей, использующих большое сечение стимулированного рамановского рассеяния [173–175]. Приборы на его основе обеспечивают работу в ультрафиолетовом, видимом, ближнем и среднем инфракрасных диапазонах спектра электромагнитных волн. Данный материал актуален и для рентгеновских исследований, т.к. может быть использован в качестве рентгенооптического адаптивного элемента.

Для диоксида теллура TeO_2 известны три кристаллические модификации: P4_12_12 (рис. 1.1) тетрагональная нецентросимметричная α -фаза

(парателлурит), $Pbca$ ромбическая β -фаза (теллурит) и $P2_12_12_1$ центросимметричная γ -фаза со структурой рутила [176–178].

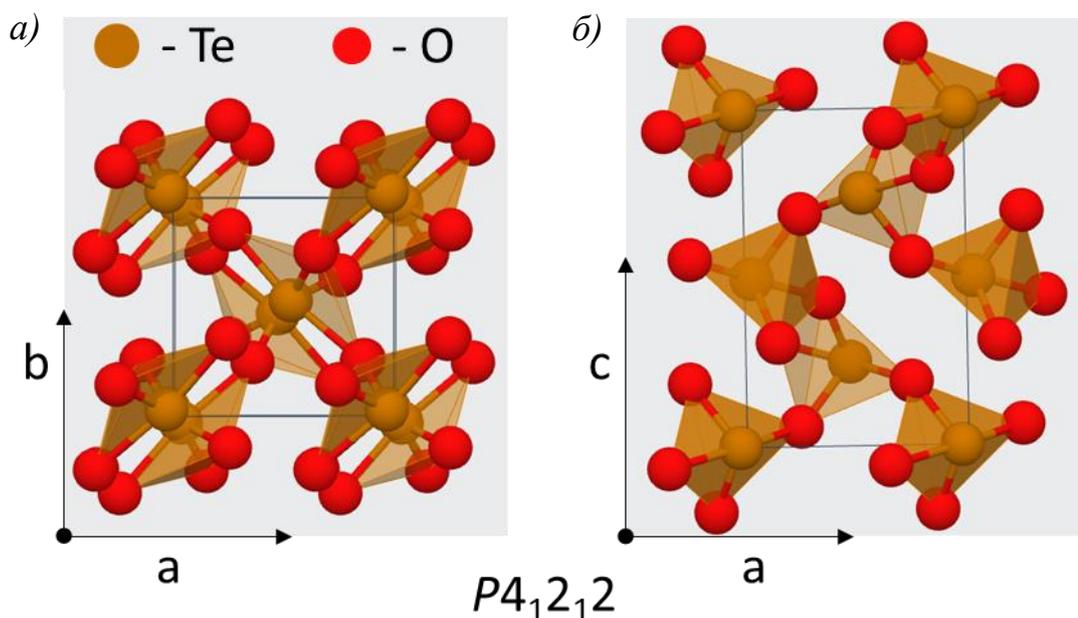


Рисунок 3.1. Кристаллическая структура α - TeO_2 . а) Проекция в плоскости (ab) б) Проекция в плоскости (ac) .

Наиболее исследованный и применяемый кристалл парателлурита имеет аномальную упругую анизотропию [179] и низкую скорость одной из поперечных мод вдоль направления $[110]$ (616 м/с), которая является мягкой модой [180]. Матрица пьезоэлектрических коэффициентов парателлурита содержит в себе лишь два равных между собой сдвиговых пьезомодуля d_{14} и d_{25} величина которых составляет $8,13 \times 10^{-11}$ Кл/Н [181]. Диэлектрическая проницаемость: $\epsilon_{11} = 22,9$; $\epsilon_{33} = 24,7$. Запрещенная зона равна 2,8 эВ.

Парателлурит сохраняет свою структуру при нормальном давлении и понижении температуры вплоть до 10 К [182]. При комнатной температуре и давлении $p = 9,0$ кбар парателлурит претерпевает переход в γ -фазу [183, 184]. Этот переход исследовался в ряде работ экспериментально [185, 186] и теоретически [187]. При этом в [188] отмечалось появление пространственно неоднородных состояний в окрестности фазового перехода. На основании работ [189, 190] можно сделать вывод, что β -фаза обладает ферроэластическими свойствами.

В [191] измерялась электропроводность чистых и примесных (Fe^{3+} , Mn^{3+}) монокристаллов парателлурита в зависимости от температуры в диапазоне от комнатной до точки плавления при разных окружающих газовых средах. В высокотемпературной области величина энергии активации составила 2,15 эВ, что указывает на преобладающую собственную проводимость. Между 350 и 550°C обнаружена переходная область. При температурах 100 и 350°C величины энергии активации составляли 0,53 эВ вдоль оптической оси и 0,45 эВ перпендикулярно ей. Ниже 100°C величина энергии активации составляла 0,66 эВ в обоих направлениях. Ниже 550°C предполагается примесная проводимость р-типа. Также обнаружена фотопроводимость кристаллов TeO_2 при комнатной температуре.

В работе [192] на монокристаллах TeO_2 проводились измерения электропроводности параллельно и перпендикулярно оси четвертого порядка. Ниже температуры 400°C для каждой ориентации получена зависимость Аррениуса с энергиями активации $E_{//} = 0,54$ эВ и $E_{\perp} = 0,42$ эВ. Сделан вывод, что проводимость в этом диапазоне является ионной, ее характер попадает в область внешней диссоциации. В работе указывается, что при комнатной температуре носителями заряда являются кислородные вакансии, а при высоких температурах проводимость резко возрастает из-за появления электронных носителей.

3.1.2. Подготовка исследуемых образцов

Монокристаллические образцы были выращены методом Чохральского из особо чистого сырья в атмосфере кислорода. Полученный кристалл диаметром 50 мм и высотой цилиндрической части 45 мм не содержал двойников и крупных включений, что подтверждается низким уровнем рассеяния зондирующего лазерного излучения.

Из кристалла были изготовлены образцы для измерений в виде пластин с размерами 8×8 мм² трех ориентаций - с нормалью вдоль направлений [110], [100] и [001]. Точность ориентирования пластин составляла 5 угл. мин.

Образцы были предварительно протравлены в смеси водных растворов азотной и хлорной кислот (3 части 66% HNO_3 к 1 части 33% HCl) для удаления нарушенного слоя. Стоит отметить, что у парателлурита в процессе подготовки образцов наблюдалась анизотропия скорости травления; быстрее всего травление осуществлялось для кристалла с ориентацией поверхности (100). Толщины кристаллов после травления имели значения соответственно 0,68 мм, 0,52 мм, 0,68 мм для трех вышеуказанных ориентаций. Впоследствии на образцы методом термического напыления были нанесены контакты из Ag (70 нм) с подслоем Cr (30 нм) для лучшей адгезии (рис. 3.2). Затем к кристаллам подпаивались тонкие (50 мкм) токопроводящие медные жилы с использованием низкотемпературного сплава Вуда. Готовые кристаллы закреплялись на диэлектрической подложке при помощи двухточечного крепления расплавленным паяльным жиром для минимизации механического воздействия и деформации образцов.

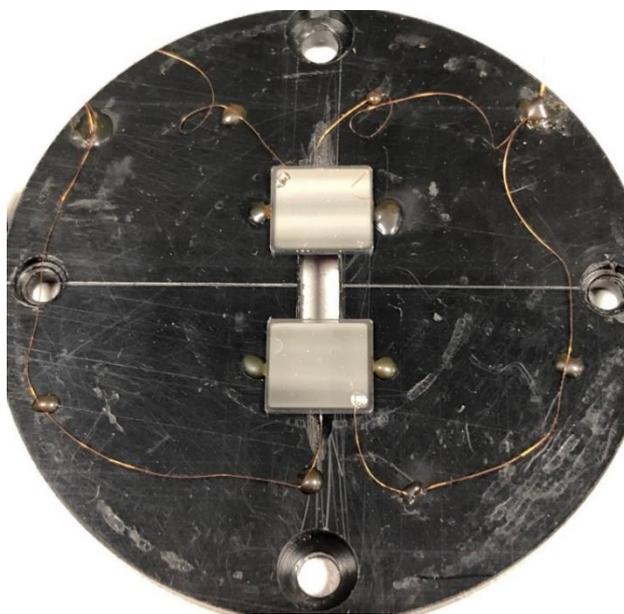


Рисунок 3.2. Образцы кристалла парателлурита с напыленными токопроводящими контактами, закрепленные на диэлектрической подложке.

3.1.3. Определение морфологии поверхности исследуемых кристаллов методом СЭМ

Для получения информации о морфологии поверхности подготовленных образцов был применен метод СЭМ. Использовался двухлучевой сканирующий электронный микроскоп FEI Scios, оборудованный энергодисперсионной приставкой EDX.

Поскольку парателлурит обладает относительно высоким электрическим сопротивлением, то в электронном микроскопе под действием пучка отрицательно заряженных частиц происходит скопление заряда на образце, что приводит к существенному уменьшению разрешения. Заряд может быть уменьшен, в первую очередь, за счет понижения ускоряющего напряжения первичного пучка. Данная техника позволила получить изображение поверхности с высоким разрешением до десятка нанометров без радиационных повреждений.

На рис. 3.3 а представлено изображение края напыленного на кристалл электрода и чистой поверхности подготовленного образца. Исследование морфологии поверхности показало наличие мелких царапин шириной и глубиной до 100 нм, связанных с асимптотической шлифовкой и полировкой поверхности кристалла мелкодисперсионными абразивами.

Использование приставки энергодисперсионного рентгеновского микроанализа позволило получить изображение химического контраста границы раздела металл-диэлектрик. Для этого на образец ионным пучком наносился слой платины, который образовывал защитный слой для электрода. После этого осуществлялось получение ровного поперечного среза методом травления фокусированным ионным пучком галлия. На рис. 3.3 б хорошо видно, что серебряный электрод (темный слой) равномерно нанесен на подслой хрома (светлый слой), который в свою очередь плотно прилегает к поверхности образца. Энергодисперсионный анализ подтверждает соотношение толщин напыленных слоев, заявленных в техпроцессе. По

данному срезу также видно высокое структурное совершенство и отсутствие макродефектов матрицы монокристалла вблизи поверхности.

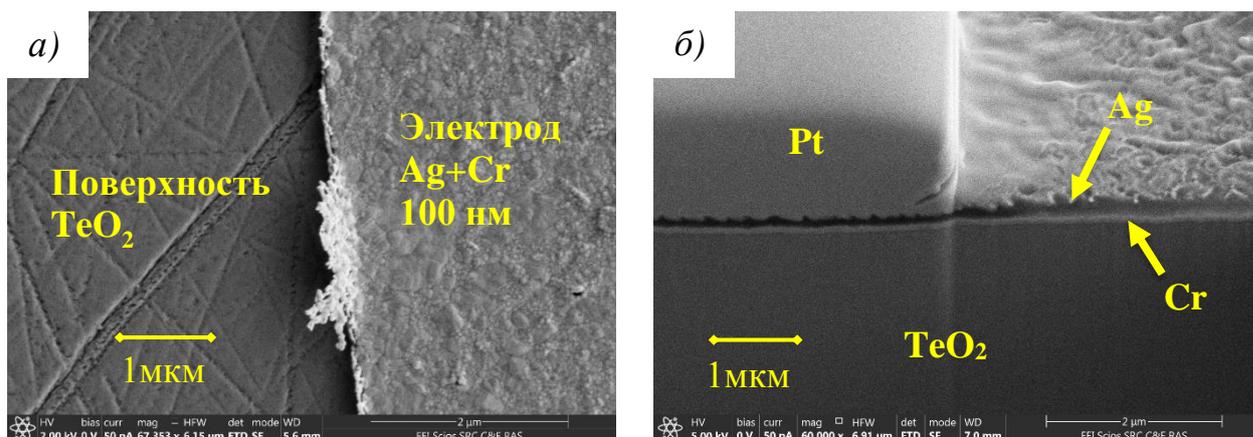


Рисунок 3.3. Изображение одного из подготовленных образцов парателлурифта, полученное методом СЭМ. а) Граница напыления токопроводящих электродов. Чистая поверхность кристалла (слева) и нанесенный с помощью магнетронного напыления токопроводящий электрод (справа). б) Граница раздела металл-диэлектрик между токопроводящим электродом и кристаллом. Разрез кристалла осуществлен ионным пучком. Толщина контактов с подслоем суммарно 100 нм. Слой платины нанесен для защиты поверхности от травления ионным пучком галлия.

3.1.4. Порошковая дифрактометрия

Для ответа на вопрос о фазовом составе изучаемого образца парателлурифта было проведено исследование методом порошковой дифрактометрии на лабораторном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600. Было продемонстрировано отсутствие малых примесей других фаз. Все пики соответствуют α -фазе парателлурифта. По результатам индексирования пиков порошковой дифрактометрии в базе PDF-2 2014 определено строгое соответствие полученной дифрактограммы карточке 01-084-1777. Параметры ячейки изучаемых кристаллов α -TeO₂: $a = 4,8082 \text{ \AA}$, $c = 7,6121 \text{ \AA}$.

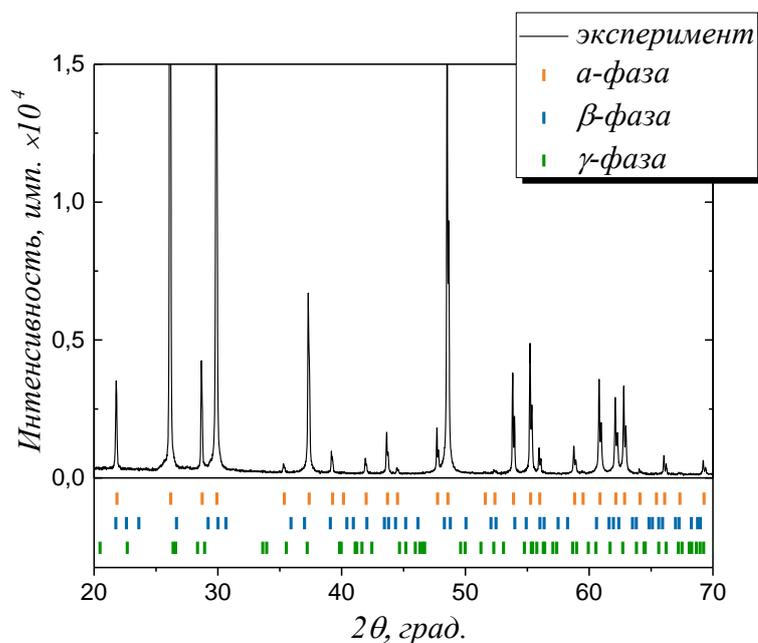


Рисунок 3.4. Порошковая дифрактограмма исследуемого образца парателлури́та.

3.2. Измерение электрофизических характеристик

Для кристаллических образцов, изучаемых в настоящей работе, были предварительно определены электрофизические характеристики. В частности, значение диэлектрической проницаемости, измеренной на анализаторе импеданса фирмы Hewlett Packard 4192A, составило $\epsilon_{11}/\epsilon_0 = 23,2$. Измерения проводимости вдоль трех кристаллических направлений были проведены при помощи пикоамперметра (Keithley 6487). Кинетика тока в электрической цепи измерялась после подачи на образец электрического поля напряженностью 295 В/мм в течение 1200 с, а также аналогичный интервал времени после его выключения. Полученные временные зависимости удельной проводимости приведены на рис. 3.5.

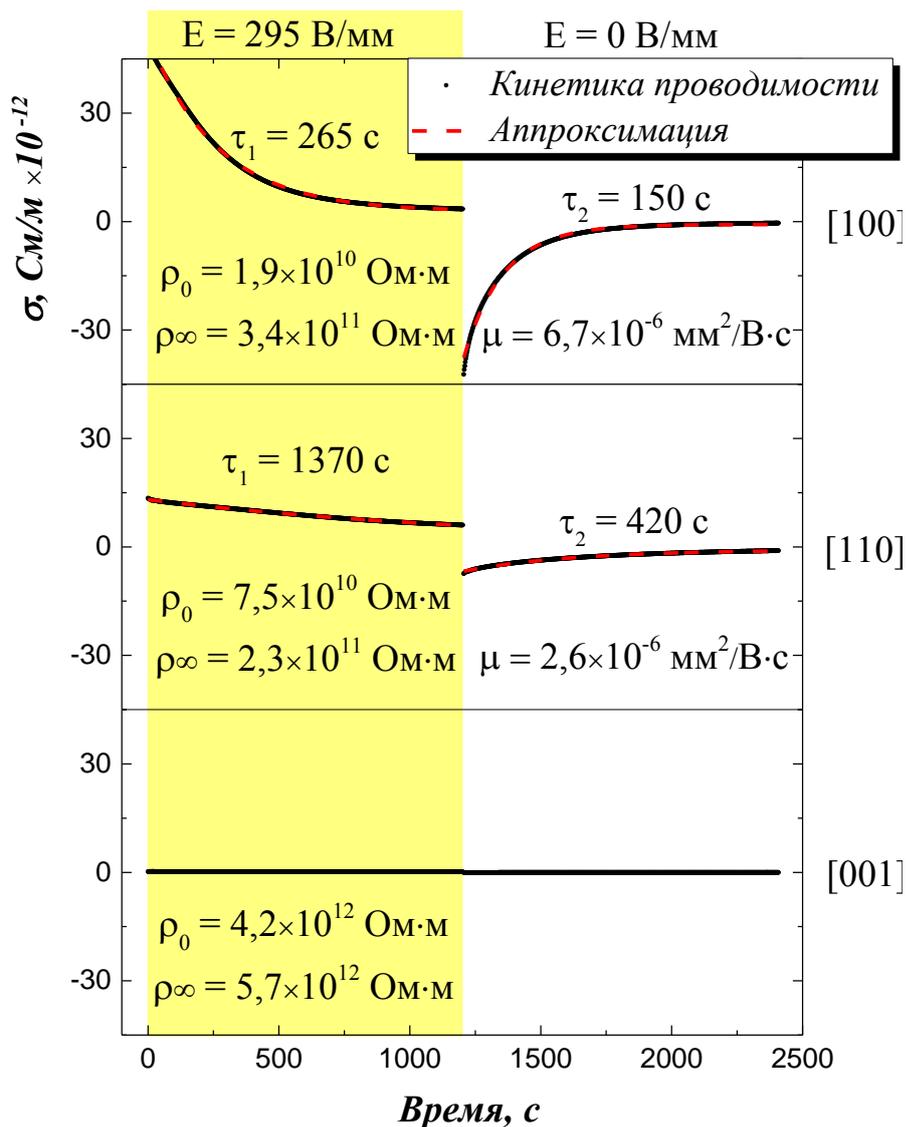


Рисунок 3.5. Кинетика удельной проводимости измерена для кристаллов вдоль направлений [100], [110] и [001] в течение 1200 с после включения и выключения электрического поля 295 В/мм.

Характер изменения проводимости σ при подаче и снятии напряжения смещения хорошо описывается экспоненциальной зависимостью:

$$\sigma = Ae^{-t/\tau} + \sigma_\infty \quad (3.1)$$

где τ – характерное время насыщения/релаксации, A – коэффициент, σ_∞ – значение удельной проводимости при насыщении.

Из аппроксимации результатов экспоненциальными функциями (3.1) были определены характерные времена насыщения и релаксации (рис. 3.5). Значения удельного сопротивления в момент подачи разности

потенциалов, а также установившиеся значения представлены в табл. 3.1. Анизотропия проводимости связана со структурными особенностями переноса носителей заряда и различной энергией их активации. В парателлурите такими носителями являются ионы кислорода через вакансионный механизм проводимости [191, 192].

Подвижность μ носителей можно рассчитать, зная величину дрейфовой скорости v движения носителей зарядов в кристалле:

$$v = \frac{l}{\tau} = \mu E \quad (3.2)$$

где l – толщина кристалла, E – величина электрического поля в объеме образца.

Таблица 3.1. Экспериментальные результаты измерения значений удельного сопротивления, рассчитанные из кинетики проводимости в начальный момент времени и спустя 30 минут после подачи разности потенциалов на кристалл.

<i>Кристаллографическая ориентация образца [hkl]</i>	<i>Начальное удельное сопротивление ρ_0, Ом·м</i>	<i>Удельное сопротивление спустя 30 минут после включения электрического поля ρ_∞, Ом·м</i>	<i>Характеристическое время насыщения / релаксации τ, с</i>	<i>Подвижность носителей заряда μ, мм²/В·с</i>
[100]	$1,9 \times 10^{10}$	$3,4 \times 10^{11}$	265 / 150	$6,7 \times 10^{-6}$
[110]	$7,5 \times 10^{10}$	$2,3 \times 10^{11}$	1360 / 420	$1,7 \times 10^{-6}$
[001]	$4,2 \times 10^{12}$	$5,7 \times 10^{12}$	- / -	-

Следует отметить, что при приложении поля вдоль оси четвертого порядка [001] парателлурита, его удельное сопротивление на 2 порядка больше по сравнению с двумя другими направлениями, а кинетика проводимости имеет очень затяжной характер. Наличие данного факта не позволяет оценить характерные времена и подвижность носителей заряда для

данного направления. В то же время, в направлениях, перпендикулярных оси [001], происходит уменьшение эффективной удельной проводимости с выходом на установившееся значение (процесс насыщения) в течение 265 с для направления [100] и 1360 с для направления [110], что, однако, больше расчетного максвелловского времени релаксации $\tau_M = \epsilon\epsilon_0\rho$ для данных направлений. Релаксация заряда осуществляется за значительно более короткие интервалы времени 150 с и 420 с соответственно. Подвижность носителей заряда оценивалась по времени насыщения.

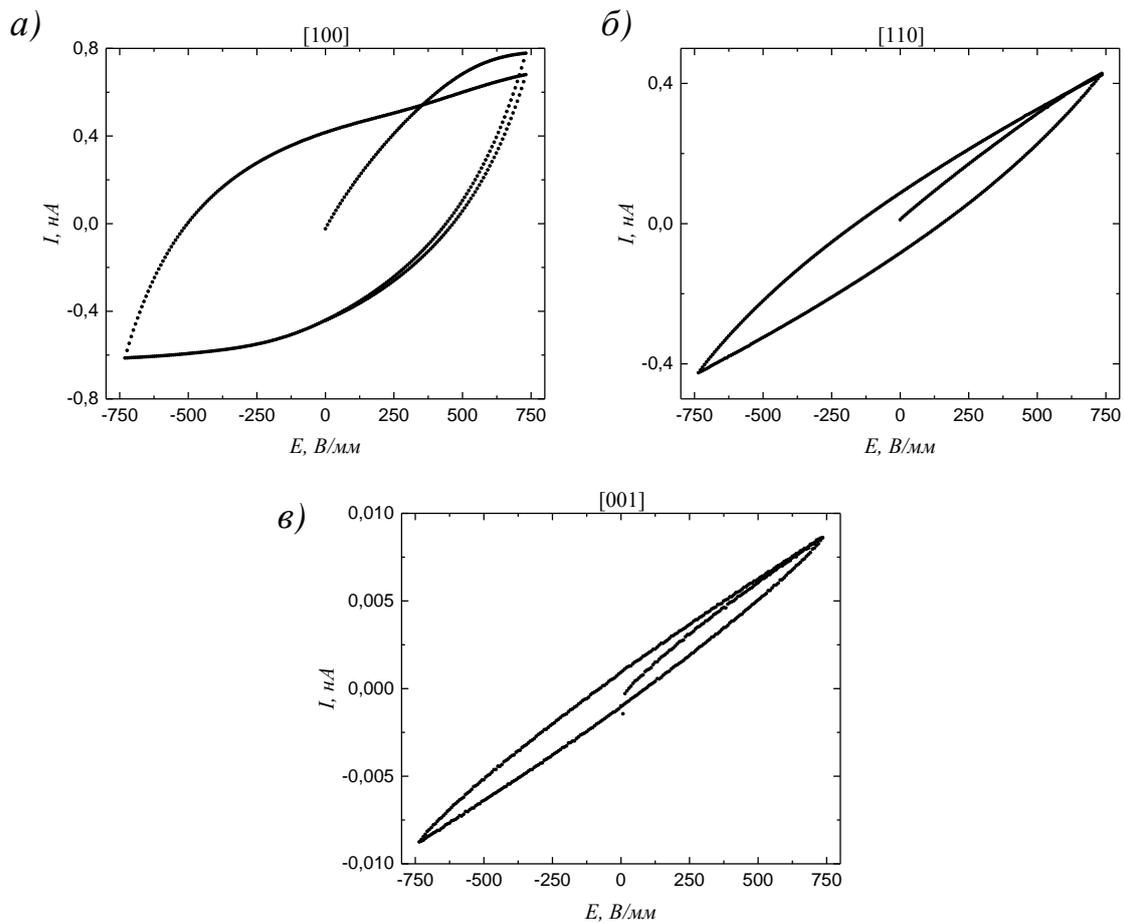


Рисунок 3.6. Вольт-амперные характеристики парателлурифта, измеренные вдоль направлений [100], [110] и [001]. Время измерения в точке – 2 с. Ось электрического напряжения на кристалле представлена в величине напряженности поля.

Измеренные вольт-амперные характеристики (рис. 3.6) показали наличие петли гистерезиса, возникающей в результате релаксационного процесса накопления носителей заряда. Наибольшую площадь петля имеет

для направления [100], за счет того, что релаксационные времена имеют самое маленькое значение.

3.3. Методика рентгенодифракционных измерений

Измерения динамики кривых дифракционного отражения при воздействии на кристалл электрическим полем проводились в двухкристальной схеме дифракции в геометрии «на отражение». Наблюдаемые ниже процессы ввиду значительных времен релаксации позволили применить традиционный метод механического ω -сканирования КДО. Использовался Si монохроматор с отражением 220 и 440. Размер апертуры коллимирующих щелей составлял значение около $0,2 \times 8$ мм². Диэлектрическая подложка с образцом закреплялась на столике с линейными подвижками, который устанавливался на многокружном гониометре. К подпаянным токопроводящим жилам подсоединялись провода от высоковольтного источника напряжения. Предварительно проводилась качественная юстировка оптической схемы и положения кристалла-образца. На рис. 3.7 а показана схема эксперимента по измерению КДО монокристалла парателлурита в процессе приложения к нему внешнего электрического поля.

3.3.1. Параметры рентгенодифракционного эксперимента

С помощью метода двухкристальной дифрактометрии проведено исследование динамики изменения КДО кристаллов парателлурита со срезами (110), (100), (001) в процессе приложения к ним электрического поля. Измерения проводились только для симметричных рефлексов, соответствующих вышеуказанным ориентациям образцов. Заранее были рассчитаны углы Брэгга θ_B и теоретические глубины экстинкции L_{ext} , а также экспериментально определены начальные полуширины (*FWHM*) дифракционных пиков (табл. 5.1).

Из-за различных толщин кристаллов на них подавалось различное напряжение с целью достижения равного во всех образцах значения напряжённости поля 1,8 кВ/мм. Измерение кривых дифракционного

отражения производилось в непрерывном режиме после включения поля и занимало для каждой КДО одинаковое время (около 3 минут), ограниченное диапазоном и шагом сканирования, а также временем экспозиции в каждой точке КДО. По результатам математической обработки полученных кривых были определены их полуширины и интегральные интенсивности.

Таблица 3.2. Условия эксперимента методом двухкristальной рентгеновской дифрактометрии и начальные параметры КДО изучаемых кристаллов парателлуриата.

<i>Рефлекс [hkl]</i>	<i>Угол Брэгга θ_B, град.</i>	<i>Отражение монохроматора hkl</i>	<i>FWHM, угл. с.</i>	<i>Глубина экстинкции L_{ext}, мкм</i>
220	12,037	220	14,1	1,6
440	24,651	440	12,7	16,6
200	8,480	220	12,9	1,1
008	21,881	440	12,8	6,3

Предварительно полученные экспериментальные значения полуширин рефлексов говорят о присутствии в кристалле некоторого количества дефектов.

Измерение кривых дифракционного отражения производилось в непрерывном режиме после включения поля и занимало для каждой КДО одинаковое время (около 3 минут), ограниченное угловым диапазоном и шагом сканирования, а также временем экспозиции в каждой точке КДО. По результатам математической обработки полученных кривых были определены значения их ширины, интегральной интенсивности и положение максимума. Стоит отметить, что аппроксимация полученных КДО функциями Лоренца или Гаусса невозможна в силу их специфической формы. Таким образом ширина пиков в процессе обработки результатов определялась на высоте 35% относительно максимума, так как существенное искажение профилей не позволило проводить соответствующие оценки на половине высоты. Времена

насыщения при воздействии электрическим полем и релаксации после выключения поля определялись по динамике уширения пика.

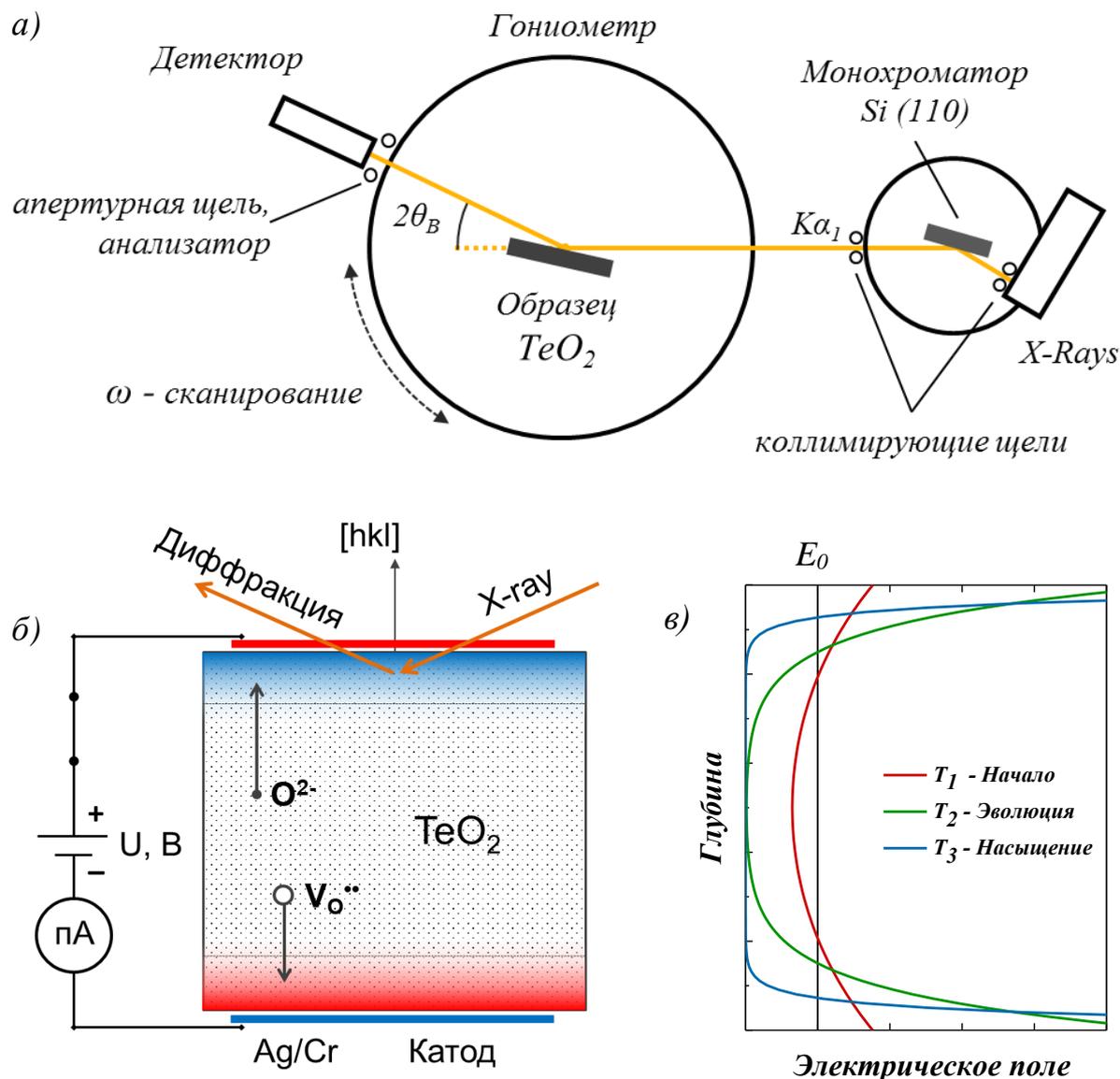


Рисунок 3.7. а) Принципиальная схема проведения эксперимента методом двухкристальной дифрактометрии. б) Схема *in-situ* исследования процесса миграции носителей заряда при воздействии электрическим полем. Нормаль к поверхности кристалла парателлурита ориентирована вдоль направления $[110]$, $[100]$ или $[001]$. в) Распределение напряженности электрического поля по глубине кристалла, возникающее в результате экранирования внешнего поля E_0 носителями заряда – ионами кислорода и кислородными вакансиями. График T_1 соответствует начальному моменту сразу после подачи напряжения на образец, T_2 – процессу экранирования внешнего поля из-за перераспределения зарядов в объеме, T_3 – установившемуся состоянию после перераспределения подвижных носителей зарядов.

3.4. Результаты рентгенодифракционного эксперимента на лабораторном источнике

Измерение КДО рефлекса 220 было проведено для положительной и отрицательной полярностей подаваемого электрического поля. Условия проведения эксперимента для обеих полярностей были идентичными: осуществлялась засветка рентгеновским пучком одной и той же области поверхности образца. Результаты измерения (начальный и конечный вид кривой, а также ее эволюция во времени) были построены на одном графике для каждой полярности прикладываемого поля (рис. 3.8 а, б). Приложение поля в данном направлении приводит к уширению и расщеплению КДО. Наблюдается образование характерного плеча с дополнительными пиками, отличающимися небольшой разориентацией по углу относительно объемного пика, соответствующего кристаллу в исходном состоянии. Данные изменения свидетельствуют о структурных изменениях. Дополнительные пики расположены в области больших углов, отвечающих отражению рентгеновского излучения от существенно деформированной в приповерхностной области образца кристаллической решетки. На фоне уширения КДО, имеющего схожий вид для обеих полярностей внешнего поля, имеет место также смещение положения основного максимума только для положительной полярности, т.е. при отражении рентгеновского излучения от поверхности, соответствующей аноду, на величину около -23 угл. с. Наблюдаемое различие в величине уширения для положительной и отрицательной полярностей говорит о том, что эффект является асимметричным по отношению к полярности подаваемого электрического поля.

Кривая принимает исходную форму после отключения внешнего электрического напряжения. При этом времена насыщения и релаксации также отличаются для положительной и отрицательной полярностей. На рис. 3.8 в и рис. 3.8 г представлены временные зависимости ширины и интегральной интенсивности КДО для соответствующих полярностей.

Области, выделенные цветом, соответствуют временному интервалу, на котором образец находился в условиях воздействия электрическим полем.

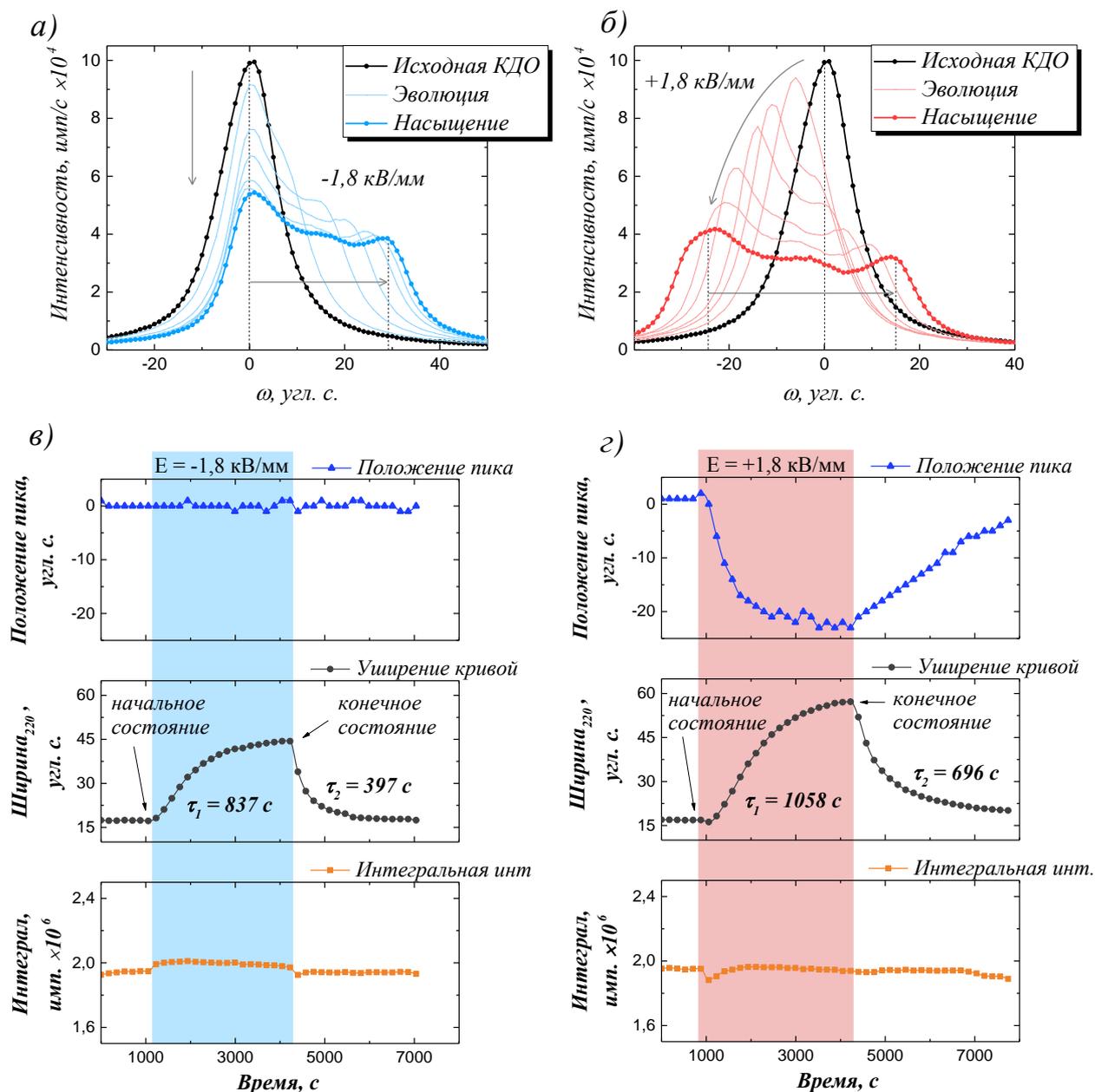


Рисунок 3.8. Динамика изменения двухкристальной КДО рефлекса 220 ($L_{ext} = 1,6$ мкм) в условиях воздействия внешним электрическим полем $E = 1,8$ кВ/мм для отрицательной (а) и положительной (б) полярностей. Интервал между измерениями кривых составляет 175 секунд. Графики изменения положения, ширины и интегральной интенсивности дифракционного пика в процессе эксперимента (в, г). Цветом выделен отрезок времени с включенным полем.

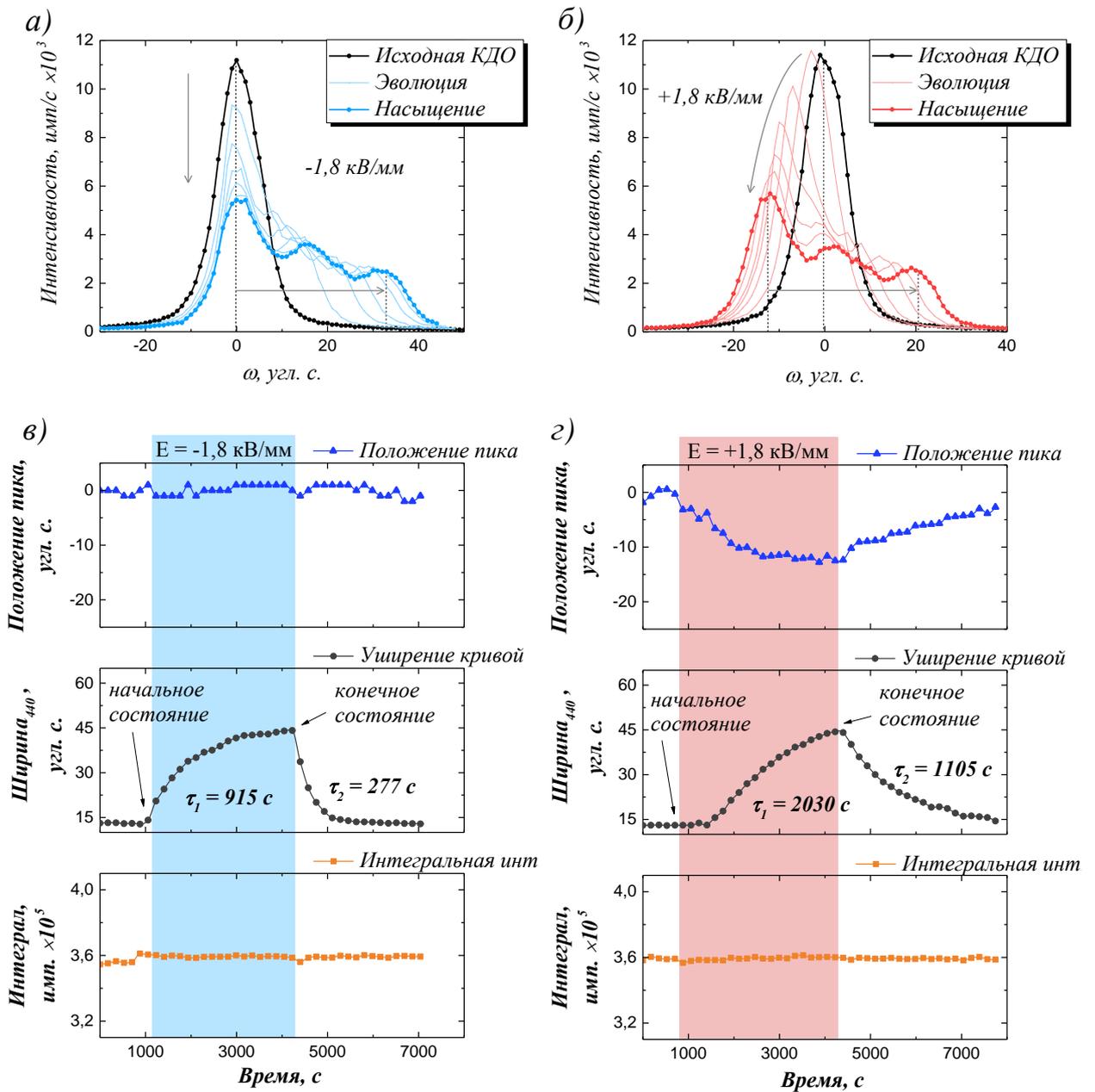


Рисунок 3.9. Динамика изменения двухкристальной КДО рефлекса 440 ($L_{ext} = 16,6$ мкм) в условиях воздействия внешним полем $E = 1,8$ кВ/мм для отрицательной (а) и положительной (б) полярностей. Интервал между измерениями кривых составляет около 175 секунд. Графики изменения положения, ширины и интегральной интенсивности дифракционного пика в процессе эксперимента (в, г). Цветом выделен отрезок времени с включенным полем.

Для определения зависимости величины наблюдаемого эффекта от глубины относительно поверхности кристалла была проведена аналогичная серия измерений на этом же образце для отражения 440, с расчетной глубиной экстинкции, отличающейся от соответствующей глубины для рефлекса 220 в

десять раз. На рис. 3.9 представлены результаты эволюции картин дифракции и их характеристик для кристалла под воздействием электрического поля аналогичной напряженности.

Характеры поведения КДО для обоих порядков схожи на качественном уровне. Основное отличие состоит в том, что для большего порядка отражения величина сдвига объемного пика и величина уширения КДО для положительной полярности становится меньше. Кроме того, меняется и соотношение между основным (объемным) пиком и плечом, дополнительные пики которого обладают меньшей интенсивностью (рис. 3.9 а, б), в то время как для порядка 220 все пики имеют практически одинаковую интенсивность. Существенного изменения интегральной интенсивности для обоих порядков отражения практически не происходит.

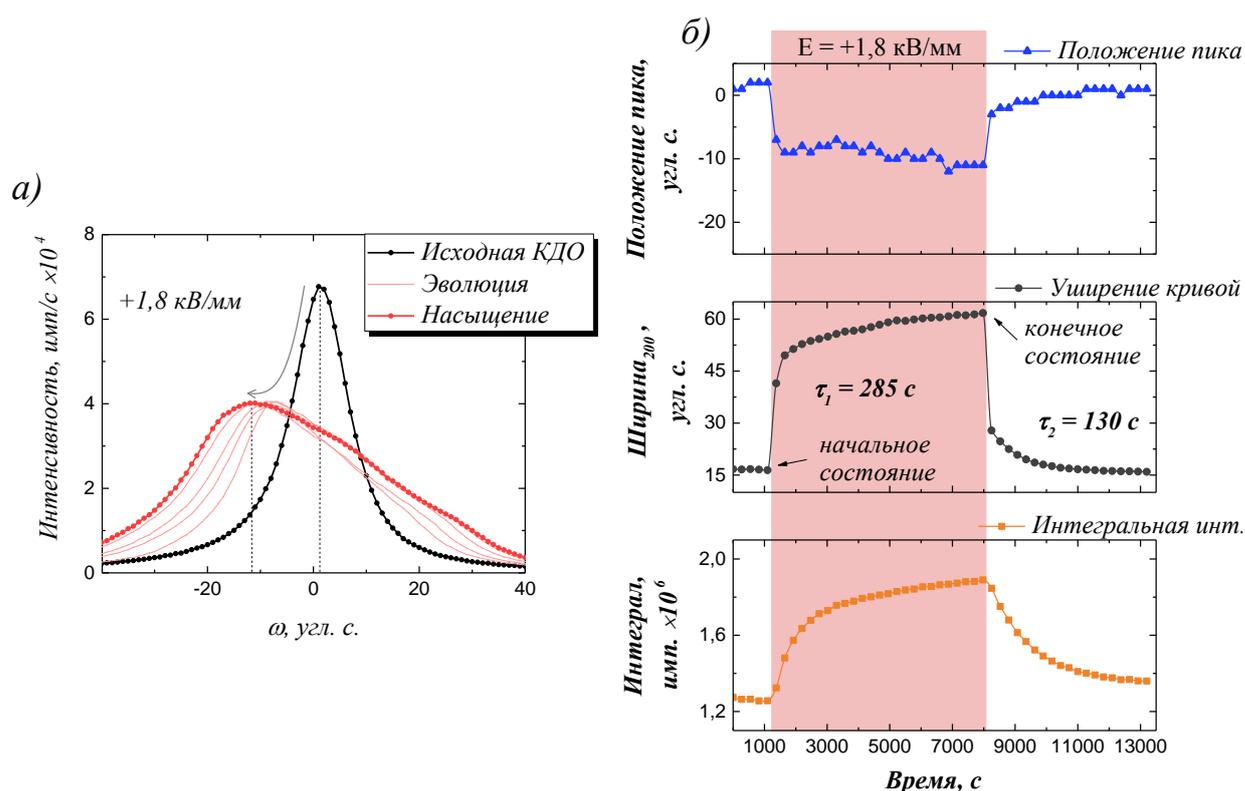


Рисунок 3.10. а) Динамика изменения двухкристальной КДО рефлекса 200 ($L_{ext} = 1,1 \text{ мкм}$) в условиях воздействия внешним полем $E = 1,8 \text{ кВ/мм}$ положительной полярности.

Интервал между измерениями кривых составляет около 275 секунд. б) Графики изменения положения, ширины и интегральной интенсивности дифракционного пика в процессе эксперимента. Цветом выделен отрезок времени с включенным полем.

Серия измерений для рефлекса 200, соответствующего кристаллическому срезу (100), показала, что процесс уширения КДО в данном направлении происходит значительно быстрее (рис. 3.10). Однако, после быстрого экспоненциального насыщения имеет место процесс равномерного дрейфа и уширения кривой уже по линейному закону. При этом интегральная интенсивность увеличивается на 45%.

Результаты, полученные на третьем кристаллическом срезе (001) для рефлекса 008, показали, что при воздействии на кристалл электрическим полем вдоль этого направления форма КДО практически не изменяется (рис. 3.11 а), как и интегральная интенсивность (рис. 3.11 б). Стоит отметить, что направление Z в кристалле парателлуриата не является пьезоактивным. Наблюдаемое незначительное искажение КДО в пределах 1,5 угл. с. (8% от ширины КДО) и ее сдвиг на единицы угловых секунд могут быть связаны с небольшим отклонением ориентации образца от точного направления $[001]$ и, как следствие, существованием компоненты напряженности электрического поля, параллельной пьезоактивным направлениям кристалла, что приводит к возникновению обратного пьезоэффекта.

Анизотропия наблюдаемого процесса изменения положения КДО хорошо коррелирует с анизотропией проводимости в кристалле, и связана с направлением приложения поля к кристаллу. Это подтверждает тот факт, что первопричиной эффекта уширения КДО является обратный пьезоэлектрический эффект, а динамика изменений напрямую зависит от кинетики проводимости в кристалле.

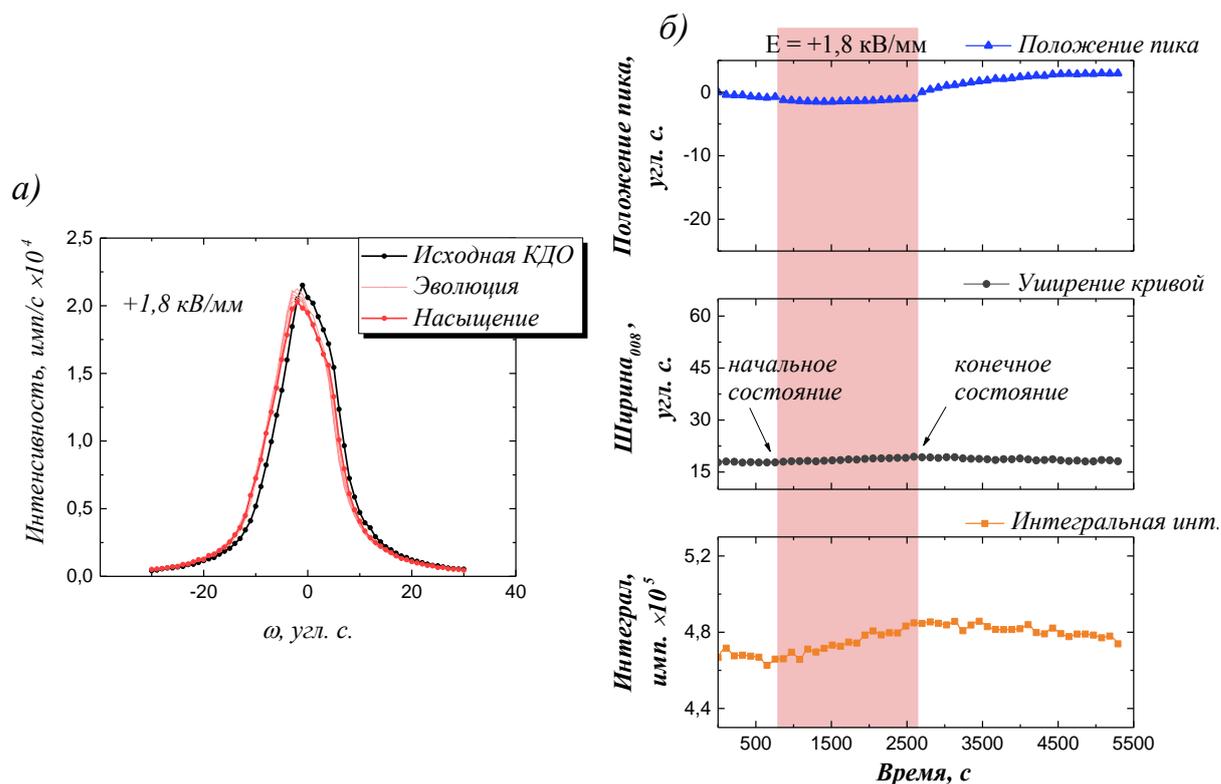


Рисунок 3.11. а) Динамика изменения двухкристальной КДО рефлекса 008 ($L_{\text{ext}} = 6,3 \text{ мкм}$) в условиях воздействия внешним полем $E = 1,8 \text{ кВ/мм}$ положительной полярности.

Интервал между измерениями кривых составляет около 100 секунд. б) Графики изменения положения, ширины и интегральной интенсивности дифракционного пика в процессе эксперимента. Цветом выделен отрезок времени с включенным полем.

3.5. Результаты рентгенодифракционного эксперимента на синхротронном источнике

Эксперимент проводится на экспериментальной станции РКФМ КИСИ. Использовалась базовая конфигурация оптической схемы станции, описанная в [193]. Станция оснащена двухкристальным монохроматором фирмы FMB Oxford с возможностью точной подстройки углового положения второго кристалла. Монохроматор настраивался в отражающее положение для рефлекса 111 на энергию излучения 20 кэВ. После монохроматора пучок коллимировался двумерной щелью с апертурой $100 \times 100 \text{ мкм}^2$, размер которой устанавливается с точностью 0,005 мм.

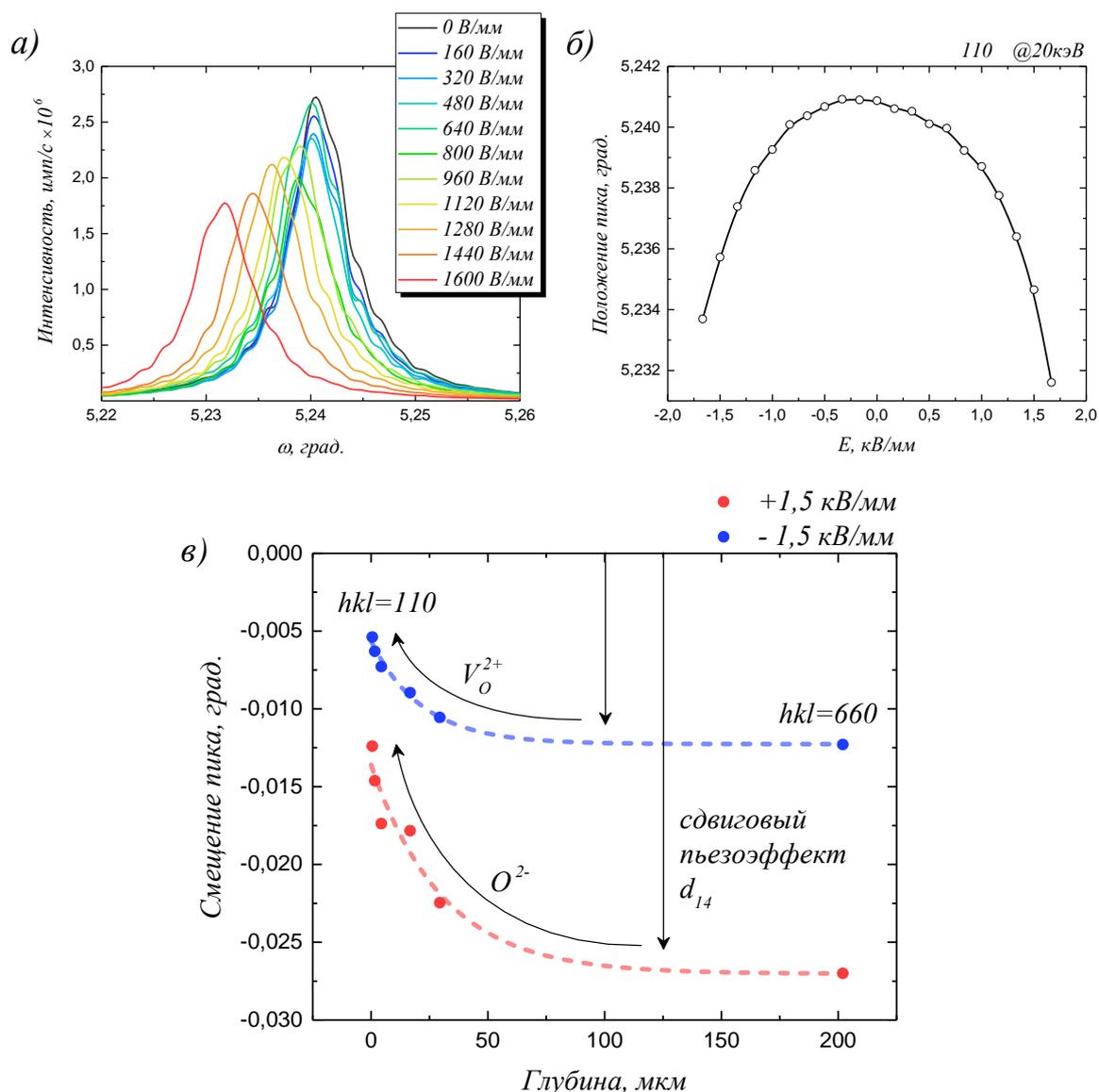


Рисунок 3.12. а) Эволюция КДО при последовательном увеличении напряжённости электрического поля от 0 до 1,6 кВ/мм в образце. б) Зависимость смещения пика КДО рефлекса 110 от напряженности электрического поля. в) Смещение пиков $hkl=xx0$ за счет пьезодеформации при неоднородном распределении экранирующего электрического слоя по глубине для двух полярностей электрического потенциала, соответствующих оттоку (+) и притоку (-) заряженных кислородных вакансий к поверхности кристалла спустя 50 минут после включения электрического поля.

На кристалл парателлурита последовательно подавалось электрическое поле напряженностью от 0 до 1,6 кВ/мм, что соответствует максимальной разности потенциалов 1000 В на обкладках образца и записывались КДО рефлекса 110 (рис. 3.12 а). Эксперимент проводился для обеих полярностей электрического поля, прикладываемого вдоль кристаллографического

направления $[110]$ образца. Таким образом, знак потенциала на взаимодействующей с рентгеновским излучением стороне кристалла соответствовал аноду или катоду. По результатам данного измерения определялось смещение пика от напряженности поля (рис. 3.12 б), которая имеет нелинейную зависимость. При этом не наблюдается существенного уширения пика за счет высокой локальности измерения.

Далее была проведена серия измерений КДО кратных рефлексов кристалла под действием постоянного внешнего электрического поля. Из результатов эксперимента определялось положение пиков КДО рефлексов. Использовались кратные рефлексы $hx0$ с различными глубинами экстинкции от 0,5 мкм для 110 до 200 мкм для 660. Из рис. 3.12 видно, что сдвиг пиков относительно их положения без поля зависит от дифракционного порядка, что соответствует градиенту деформации по глубине как со стороны катода, так и анода за счет встречной миграции носителей заряда (ионов кислорода и вакансий). Амплитуда эффекта больше для положительной полярности.

Таким образом экспериментально доказана локализация носителей заряда у поверхности диэлектрического кристалла парателлурита, скапливающихся под действием внешнего электрического поля, путем оценки деформаций вдоль направления $[110]$ по относительному смещению пиков КДО кратных рентгеновских дифракционных порядков.

3.6. Обсуждение результатов

Полученные результаты отражают процессы, сопровождающие перенос носителей заряда (ионов кислорода и кислородных вакансий) из объема образца к поверхностям в направлении внешнего электрического поля, и, соответственно, их обратного оттока при выключении внешнего поля. Указанная миграция носителей сопровождается существенной эволюцией дифракционных пиков и их характеристик: уширением и сдвигом максимума.

В направлениях, перпендикулярных оси $[001]$ во внешнем поле наблюдается анизотропия величины электрического тока, спадающего по

экспоненциальному закону. Из табл. 3.1 видно, что при включении поля величина удельного сопротивления в направлении [100] в 4 раза меньше, а время насыщения в 5 раз меньше, чем вдоль оси [110]. Кроме того, время насыщения при включении поля для обеих направлений до 2-3 раз больше, чем время релаксации при выключении поля.

В то же время, удельное электрическое сопротивление в направлении [001] на два порядка выше (10^{12} Ом·м), чем в перпендикулярных направлениях [100] и [110] (10^{10} Ом·м). Это хорошо объясняет стабильность рентгенодифракционных (ширина и положение кривой дифракционного отражения) и электрофизических характеристик в направлении [001] при полях до 1800 В/мм.

3.6.1. Длина экранирования и концентрация носителей заряда у поверхности

Спустя некоторое время после подачи разности потенциалов на образец происходит частичное экранирование внешнего поля за счет миграции и скопления в тонком слое у поверхностей кристалла носителей заряда противоположного знака, и распределение напряженности электрического поля внутри кристалла принимает, как известно [140], неоднородный характер с резким возрастанием вблизи поверхностей.

Сформированный двойной электрический слой описывается известными зависимостями и характеризуется дебаевской длиной экранирования [194]. Дебаевская длина L_D даже для хороших диэлектриков может быть значительно меньше расчетных значений и определяется концентрацией носителей заряда. Распределение напряженности электрического поля E по глубине кристалла z выглядит следующим образом:

$$E = -\nabla\varphi, \quad (3.3)$$

$$\varphi(z) = \varphi_0 e^{\frac{-z}{L_D}}, \quad (3.4)$$

где φ – электростатический потенциал в объеме кристалла, а φ_0 – потенциал поверхности. При этом объемная плотность заряда ρ в силу уравнения Пуассона будет равна:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (3.5)$$

Исходная концентрация n носителей заряда (кислородных вакансий), распределенных равномерно по объему, задается как:

$$n = \frac{1}{q\rho\mu}, \quad (3.6)$$

где q – заряд V_O^{2+} , численно равный удвоенному заряду e электрона, μ – подвижность носителей заряда, ρ – удельное сопротивление кристалла. Данные простые оценки показывают, что концентрация носителей заряда (вакансий кислорода) в кристалле составляет около $2,5 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$.

Значение дебаевской длины экранирования определяется соотношением:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT}{q^2 n}} = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT \rho \mu}{2e}}. \quad (3.7)$$

Расчеты L_D по данным электрофизических измерений показывают, что экранирующий слой заряда локализован на характерной глубине $L_D^{110} = 2,4 \text{ мкм}$ для кристаллического среза (110) и $L_D^{100} = 1,0 \text{ мкм}$ для (100) соответственно. Расчетная концентрация дефектов у поверхности зависит от дебаевской длины обратно пропорционально 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.

3.6.2. Анизотропные изменения рентгенодифракционных характеристик

Динамика изменения ширины, положения и формы рентгеновской КДО совпадает с кинетикой проводимости вдоль указанных кристаллографических

направлений, что свидетельствует о связи между структурными изменениями, индуцированными внешним полем, и движением носителей заряда из объема образца к электродам, и, соответственно, их релаксацией при снятии внешнего поля в исходное состояние.

Для направления $[110]$ время установления установившегося значения ширины и положения КДО лежит в диапазоне от 800 до 2000 с в зависимости от полярности и порядка отражения. Как видно из рис. 3.8 и рис. 3.9, время установления равновесного состояния для двух полярностей отличается, что может быть вызвано различной подвижностью носителей заряда вблизи поверхностей с противоположным знаком внешнего потенциала. При этом, во всех случаях процесс релаксации осуществляется почти в 2-3 раза быстрее насыщения, что повторяет характер проводимости.

Для направления $[100]$ (рис. 3.10) процесс изменения параметров ширины и интегральной интенсивности по экспоненциальному закону осуществляется значительно быстрее, на фоне которого также наблюдается более затяжной дрейф. Характерное время экспоненциального насыщения и релаксации составляет около 285 и 130 секунд соответственно. Это вызвано более высокой проводимостью в данном направлении, которая может быть обусловлена структурными особенностями и пространственным расположением кислородного каркаса. В процессе релаксации в исходное состояние наблюдается как быстрый - скачкообразный процесс, так и более медленный - релаксационный.

Для рефлекса 200, также происходит заметное увеличение интегральной интенсивности дифракционного пика (почти в 2 раза), что может быть связано с более сильным градиентом механической деформации за счет пьезоэффекта и наличием мягкой моды вдоль данного направления. Для других направлений интегральная интенсивность не меняется.

Сопоставление времен насыщения и релаксации для трех кристаллографических направлений, определяемых как характерное время уширения пика КДО, представлено в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Экспериментальные значения изменения параметров дифракционных пиков для трех кристаллографических срезов, а также соответствующие времена насыщения и релаксации.

Рефлекс [hkl]	Полярность поля	Время насыщения / релаксации τ , с	Ширина пика (начальная ширина), угл. с.	Относительный сдвиг пика, угл. с.
220	+	1058 / 696	57,2 (16,9)	-23
220	-	837 / 397	44,4 (17,2)	0
440	+	2030 / 1105	44,3 (13,0)	-13
440	-	915 / 277	44,1 (13,1)	0
200	+	285 / 135	61,8 (16,4)	-13
008	+	- / -	19,3 (17,7)	-1

3.6.3. Зависимость деформации кристаллической решетки от глубины

Уширение КДО наблюдается для обеих полярностей. Этот эффект определяется резким возрастанием напряженности электрического поля в приграничных областях из-за миграции зарядов к заряженным внешним полям поверхностям кристалла. В результате обратного пьезоэффекта за счет сдвиговых пьезомодулей d_{14} и d_{25} формируется поле механических деформаций в плоскости поверхности кристалла с градиентом по глубине, наблюдаемое в виде уширения и расщепления измеряемых КДО для обеих полярностей (катода и анода образца).

Смещение положения основного максимума КДО в сторону меньших углов при приложении поля как вдоль направления [110], так и вдоль направления [100], наблюдается только у положительно заряженного электрода (анода). Данный факт свидетельствует об увеличении параметра решетки и имеет большее значение (около -23 угл. с) для рефлекса 220, чем для 440 (-13 угл. с.). Данный эффект скорее всего вызван оттоком $V_{O^{2+}}$ в кристаллической решетке.

Существенный интерес представляют характеристики 2D структуры, созданной скоплением носителей заряда у поверхности. Для этого проведено сравнение КДО под полем для двух порядков дифракционного отражения: рефлекс 220 с глубиной экстинкции рентгеновских лучей 1,6 мкм и рефлекс 440, с большей на порядок глубиной экстинкции, равной 16,6 мкм.

При этом в структуре пиков на различных порядках 220 и 440 меняется соотношение между основным максимумом и сателлитами. Данное соотношение определяется градиентом деформации, возникающей в направлении внешнего электрического поля, с некоторой характерной глубиной. Отметим существенное различие формы уширенного пика КДО для рефлекса 200, которая уширяется равномерно.

Было проведено моделирование [195, 196] профилей КДО с использованием подхода многослойного кристалла, который учитывает профиль распределения изгибной деформации кристаллической решетки по глубине. В рамках данного подхода кристалл представляется в виде набора тонких слоев с идеальной, недеформированной решеткой в пределах каждого слоя. В данном случае был использован случай экспоненциального профиля (рис. 3.13), заданного аналитической функцией $S(z)$:

$$S(z) = \Delta\omega \exp\left(-\frac{z}{L_{strain}}\right) \quad (3.8)$$

где $\Delta\omega$ – максимальное значение деформации непосредственно у поверхности, выраженное в угловом уширении пика, L_{strain} – параметр, определяющий градиент деформации по глубине.

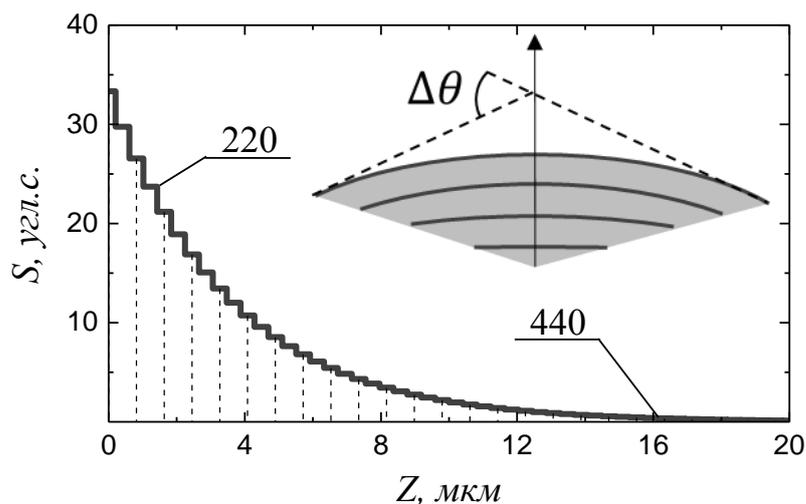


Рисунок 3.13. Модель затухающей по глубине изгибной деформации кристаллической решетки, связанная с неоднородным распределением напряженности электрического поля внутри кристалла.

Квазинепрерывную деформацию можно описать большим (около 50) числом слоев. При этом итоговое решение практически не меняется при дальнейшем увеличении числа слоев [197].

Результаты моделирования дифракционных пиков хорошо описывают тенденцию к затуханию пиков сателлитов для рефлекса 440 с большей глубиной экстинкции (рис. 3.14).

Следует отметить, что результаты моделирования профилей КДО совпадают с экспериментальными данными лишь на качественном уровне. Наличие трех выделенных пиков в эксперименте, отсутствующих в расчетах, объясняется наличием трех преимущественных ориентаций в сформированном слое. Неполное соответствие между экспериментом и теорией может быть объяснено отклонением от модели с однородным экспоненциальным профилем деформации, который в реальном случае может быть описан гораздо более сложным полиномом, отражающим особенности сформированного заряженного слоя. Кроме того, на профиль распределения деформации могут влиять как статические объемные, так и поверхностные дефекты в кристалле, а также шероховатость, приводящая к пространственно неоднородному экранированию внешнего поля.

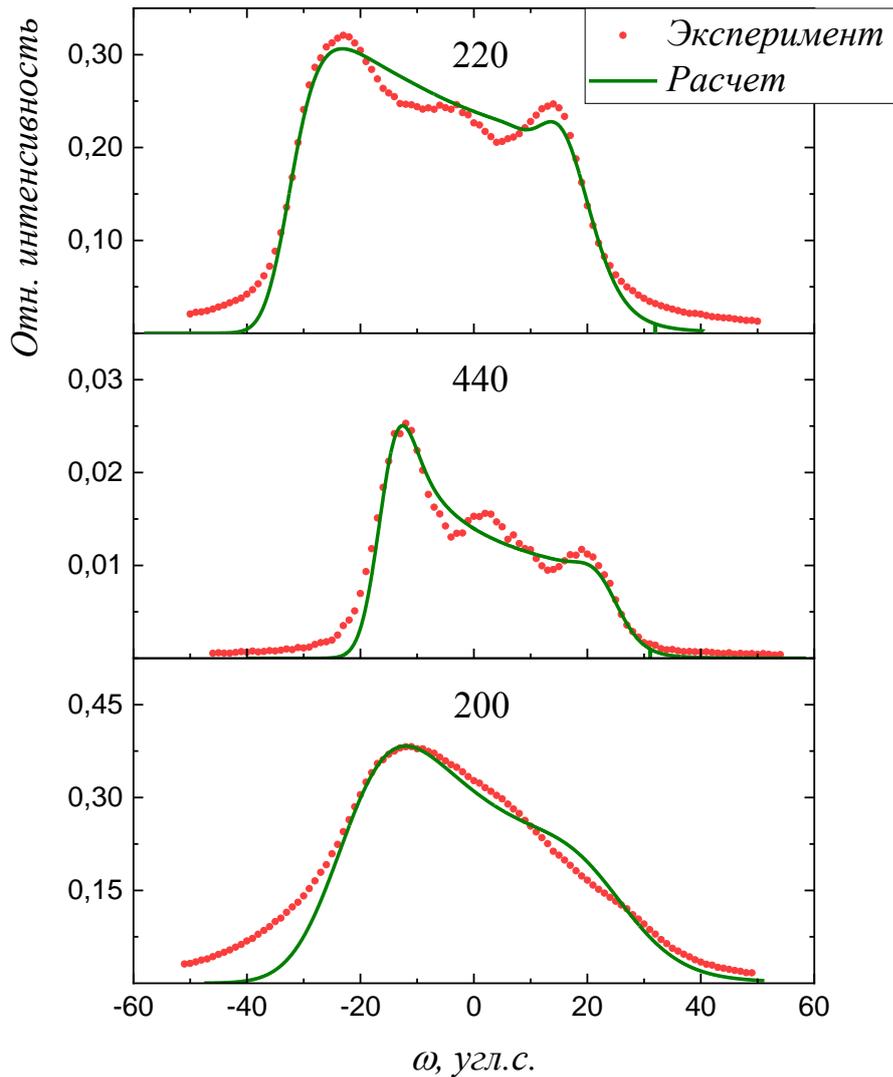


Рисунок 3.14. Сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования КДО кристалла парателлуриата для рефлекса 220, 440 и 200 с использованием многослойного подхода с изменяющейся по глубине изгибной деформацией решетки, формула (3.8).

Полученные оценки локализации приповерхностной деформации кристаллической решетки по моделированию профиля КДО 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.

Небольшое несоответствие глубины деформации кристаллической решетки с реальной толщиной двойного электрического слоя может быть

вызвано за счет эластических свойств самого материала. Поле механических деформаций, создаваемое скоплением дефектов, может распространяться на существенно большие расстояния, чем реальная толщина областей с повышенной концентрацией носителей заряда [29].

В итоге можно заключить, что:

1. Градиент возникающей деформации лежит в направлении вектора напряжённости электрического поля.
2. Величина уширения пиков соответствует величине неоднородной механической деформации кристаллического слоя, которая напрямую зависит от концентрации дефектов у поверхности.
3. Соотношение интенсивностей между объемным и сателлитными пиками определяет глубину локализации деформированного слоя, которая обратно пропорциональна концентрации мобильных объемных заряженных дефектов.

3.6.4. Определение условий и возможности фазового перехода за счет пьезодеформации

Для парателлуриата известен фазовый переход при давлениях около 9 кбар. Для определения давления, индуцированного пьезоэлектрической деформацией можно руководствоваться следующими соображениями. Зависимость механического напряжения от деформации, вызванной действием электрического поля E , линейная и определяется уравнением [198]:

$$\sigma_i = c_{ij}\varepsilon_j; \quad \varepsilon_j = d_{kj}E_k. \quad (3.9)$$

Зная величину деформаций ε_j в кристалле в результате обратного пьезоэффекта, а также модуль упругости кристалла c_{ij} можно рассчитать эквивалентное давление σ , вызывающее аналогичные искажения кристаллической решетки. Значения коэффициентов упругости для кристалла парателлуриата представлены в [180]. С учетом известных для кристаллов парателлуриата пьезомодулей d_{14} и d_{25} расчетная пьезодеформация в кристалле, эквивалентная по своему воздействию однородному по толщине электрическому полю напряженностью 1,8 кВ/мм, составляет всего порядка

3 бар, что оказывается не достаточным для осуществления структурного фазового перехода в данном предположении.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают факт образования двойного электрического слоя за счет перераспределения заряженных дефектов. Компенсирующий слой предположительно создает большой градиент напряженности электрического поля у поверхности, на глубине меньше экстинкции рентгеновского излучения, что может приводить к наблюдению структурной перестройки и фазового перехода. Расчеты деформации кристаллической решетки показывают, что экранирующий слой локализован на глубине порядка нескольких микрон. В то же время, исходя из значения пороговой напряженности внешнего электрического поля около 100 В/мм, характеризующей данный эффект [6], оценки напряженности электрического поля у поверхности дают максимум несколько десятков кВ/мм, что также не достаточно для осуществления фазового перехода парателлуриата в β -фазу под давлением.

3.6.5. Ab-initio расчеты возможности структурного фазового перехода

Расчеты, проведенные совместно с немецкими коллегами из Института экспериментальной физики, Фрайберг, Германия, показали, что фазовый переход возможен только при относительной внешней деформации величиной $\pm 5\%$ в направлении параметра решетки a или b . При этом возникает полная релаксация внутренних параметров вдоль двух других направлений, которая приводит к фазовому переходу из тетрагональной фазы в орторомбическую. Данный переход возможен и для обратного случая деформаций вдоль c .

Расчеты DFT показали, что наиболее мобильной в процессе деформации в направлении [100] является кислородная подрешетка с относительными смещениями атомов вдоль [001] в 13 раз превосходящими малые смещения атомов теллура (рис. 3.15). Коэффициент k в данном случае определяет угол наклона графика относительного смещения атомов по оси c при соответствующем изменении параметра решетки b .

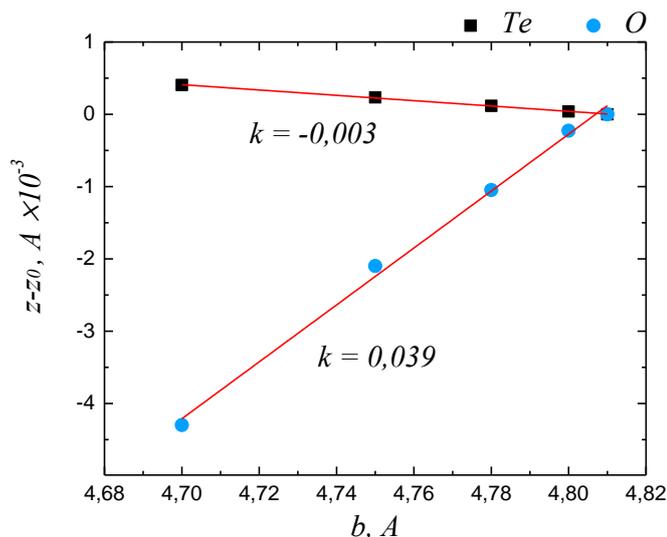


Рисунок 3.15. Малые атомные смещения атомов Te и O, вызванные изменением параметра b решетки пьезоэлектрического кристалла парателлурита по данным *ab-initio* DFT-расчетов.

3.7. Микрорамановская спектроскопия

Для уточнения возможности структурного фазового перехода в парателлурите в постоянном внешнем электрическом поле был снят спектр комбинационного рассеяния от образца. Поверхность кристалла освещалась сфокусированным лазерным пучком с размером пятна 5 мкм с длиной волны 650 нм и записывался спектр отраженного излучения. Освещалась область, соответствующая поверхности кристалла без контактов, но в непосредственной близости от них. На детекторе находился светофильтр, соответствующий длине волны лазера для исключения релеевского рассеяния из результата и защиты высокочувствительного детектора от засвечивания отраженным пучком. Полученный до и после подачи поля спектр представлен на рис. 3.16. Интенсивные пики на спектре, соответствующие антистоксовой компоненте рассеяния, характерны для парателлурита, находящегося в тетрагональной α -фазе. По причине того, что изменения частоты этих пиков при подаче поля не наблюдается, а также не происходит перекачки энергии между линиями рассеяния, можно сделать вывод, что фазового перехода на поверхности изучаемого образца вблизи электродов не происходит.

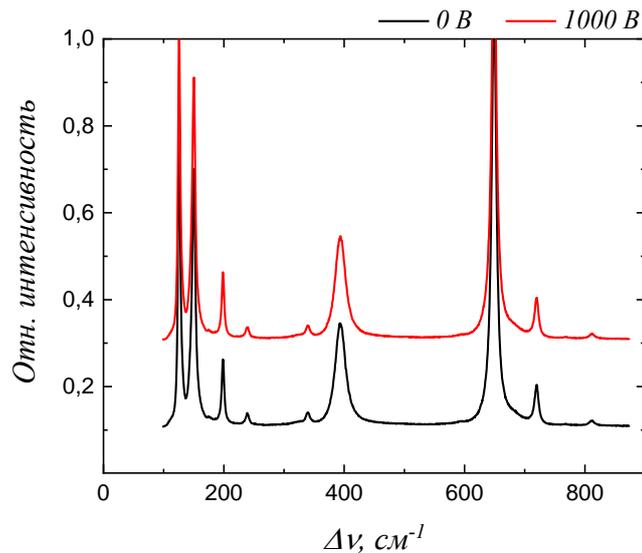


Рисунок 3.16. Спектр комбинационного рассеяния света от кристалла парателлурифта без электрического поля и с приложенным напряжением, измеренные с помощью микрофокусного пучка.

3.8. Основные результаты и выводы главы 3

В данной главе проведены исследования динамики и анизотропии структурных изменений в приповерхностных слоях парателлурифта (α -TeO₂), вызванных миграцией носителей заряда. Наблюдаемый эффект проявляется в виде изменения параметров и формы КДО и имеет схожий характер в направлениях [100] и [110], с существенными отличиями во времени насыщения и форме КДО. Приложение поля в непьезоактивном направлении оси четвертого порядка [001] не вызывает изменений формы КДО.

Динамика и амплитуда структурных изменений, а также сильная зависимость от направления приложения поля коррелируют с кинетикой, величиной и анизотропией проводимости в кристалле парателлурифта. Это подтверждает связь наблюдаемых изменений дифракционной картины с образованием компенсирующего электрического слоя у границы раздела металл-диэлектрик, который приводит к деформации кристаллической решетки в области локализации.

Использование нескольких дифракционных порядков, сильно отличающихся глубиной экстинкции, позволило получить

экспериментальную информацию о структуре деформированных слоев. Эта информация была подтверждена моделированием дифракционных пиков с использованием общепринятых представлений о конфигурации двойного электрического слоя.

Рассчитаны значения дебаевской длины экранирования, которые хорошо соотносятся с оценками характерной глубины двойного электрического слоя, полученными по данным рентгеновской дифрактометрии. Следует отметить, что рентгеновские характеристики отражают деформационное поведение кристаллической решетки, которое не является точным отражением распределения зарядов. Тем не менее, получено хорошее согласие расчетов с экспериментом. Точные расчеты требуют более строгого учета упругих свойств материала и учета распределения деформаций.

Таким образом показано, что предложенные подходы позволяют изучать динамику формирования и другие характеристики приповерхностных слоев с повышенной концентрацией носителей заряда в диэлектрических и пьезоэлектрических кристаллах во внешнем электрическом поле.

Выводы:

1. В монокристаллах парателлурита (TeO_2) обнаружены два типа эффектов, возникающих из-за миграции носителей заряда (вакансий кислорода) и их локализации у границ раздела кристалл-электрод. Кинетика и анизотропия процесса исследована методами рентгеновской дифрактометрии и электрофизики.

2. Первый эффект - уширение пика дифракционного отражения - вызван неоднородной по глубине пьезоэлектрической деформацией из-за возникновения градиента напряженности экранирующего электрического поля вблизи поверхности и проявляется для обеих полярностей.

3. Второй эффект - сдвиг дифракционного максимума - вызван деформацией кристаллической решетки (увеличение ее параметра вдоль направления подачи поля) из-за изменения концентрации дефектов и проявляется только для полярности, соответствующей аноду.

4. Предложена и реализована рентгенодифракционная методика оценки распределения деформаций, индуцированных внешним электрическим полем за счет скопления носителей зарядов у поверхности монокристалла, путем сравнения изменения параметров дифракционных пиков кратных порядков отражения.

5. Полученные значения эффективной глубины приповерхностной деформации L_{strain} хорошо соотносятся с толщиной экранирующего слоя L_D .

Результаты, полученные в главе 3 апробированы в работах [A5] и [A16].

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕСТРОЙКИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ ЗА СЧЕТ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ДВУХ ТИПОВ

Титанат стронция и парателлурит обладают невысокой ионной проводимостью при комнатной температуре с близкими удельными сопротивлениями порядка $\rho = 10^{10} - 10^{11}$ Ом·м. Поэтому характерное время миграции носителей заряда и установления равновесия в условиях электрического поля в этих кристаллах составляет сотни секунд, что позволяло изучать динамику дефектной структуры по дифракционным пикам, измеренным посредством традиционного механического ω -сканирования.

В то же время существует большой класс кристаллических соединений, в которых изменения структуры за счет миграции дефектообразующих носителей заряда (ионов и вакансий) происходят за времена порядка миллисекунд после включения электрического поля [7], и наблюдение динамики эффекта традиционным рентгенодифракционным методом становится невозможным. К таким кристаллам можно отнести тетраборат лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), в котором обнаружены схожие с вышеописанными эффекты изменения КДО в постоянном внешнем электрическом поле [8].

В данной главе проведено исследование процесса формирования квазидвумерных структур, вызванных миграцией носителей заряда двух типов (ионов лития и кислородных вакансий) из объема в приповерхностную область в кристалле тетрабората лития во внешнем электрическом поле, приложенном в направлении полярной оси четвертого порядка. Ввиду сравнительно низкого значения удельного сопротивления кристалла ($\sim 10^8$ Ом·м) для выделения вклада мобильных ионов лития в процесс миграции носителей заряда часть исследований проводилась с использованием разработанного метода времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии при импульсном воздействии электрическим полем на образец.

4.1. Кристаллы тетрабората лития

4.1.1. Свойства тетрабората лития

Тетраборат лития был синтезирован, как перспективный материал для использования в инфракрасных передатчиках [199, 200]. Впоследствии он нашёл применение в газоанализаторах [201], термолюминесцентных дозиметрах ввиду своих пьезоэлектрических свойств [202, 203], а благодаря широкой полосе пропускания – и в нелинейной оптике [204, 205]. Кроме того, тетраборат лития используется для пьезотехники и акустоэлектроники [206, 207], так как обладает сравнимыми по величине с пьезокерамикой пьезоэлектрическими модулями. При приложении электрического поля вдоль оси четвертого порядка [001] активными являются три компоненты пьезоэлектрического тензора $d_{31} = d_{32}$ и d_{33} , соответствующие поперечному и продольному пьезоэффекту растяжения-сжатия. Наибольший пьезомодуль $d_{33} = 20,4 \times 10^{-12}$ Кл/Н [208], для которого коэффициент электромеханической связи превышает 30%, в 8,5 раз превышает пьезоэлектрические коэффициенты в α -кварце.

Кристаллы тетрабората лития относятся к тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4_1cd$, с параметрами решётки $a = b = 9,479 \text{ \AA}$, $c = 10,286 \text{ \AA}$ (рис. 4.1). Полярная ось совпадает с кристаллографической c -осью. Основным структурным элементом тетрабората лития являются бор-кислородные комплексы (B_4O_9), состоящие из двух плоских тригональных (BO_3) и двух тетраэдрических групп (BO_4), в то время как атомы лития локализованы в междоузлиях [209, 210]. Отсутствие ковалентной связи лития с анионами субсистемы приводит к появлению ионной проводимости и суперионных свойств [211].

В тетраборате лития при комнатной температуре наблюдается сравнительно высокая для диэлектриков ионная проводимость в направлении полярной оси [001]. Основными носителями заряда при этом являются ионы лития, энергия активации которых составляет около 0,35 – 0,42 эВ.

Передвижение ионов лития происходит через одномерный катионный канал тетрагональной оси [212]. Этот канал проводимости образован треугольными гранями кислородных полиэдров вокруг основного положения лития. Однако, ионная проводимость $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ объясняется присутствием вакансий V_{Li} [213], так как высокая плотность атомной упаковки и жесткость треугольных и тетраэдрических бор-кислородных полиэдров препятствуют прямым скачкам ионов лития вдоль тетрагональной оси [214]. Экспериментальные исследования показали, что проводимость вдоль направлений перпендикулярных оси четвертого порядка [001] почти на 5 порядков ниже [215], и связывается с миграцией кислородных вакансий, измеренная энергия активации которых составляет 1,65 эВ [216].

Пироэлектрический коэффициент для $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ наиболее сильно выражен вдоль направления [001] [217] и при изменении температуры от 50 до -150°C варьируется от 30 мкКл/($\text{м}^2\cdot\text{К}$) до 120 мкКл/($\text{м}^2\cdot\text{К}$) [206]. Спонтанная поляризация в тетраборате лития при комнатной температуре составляет 1,5 мкКл/ см^2 .

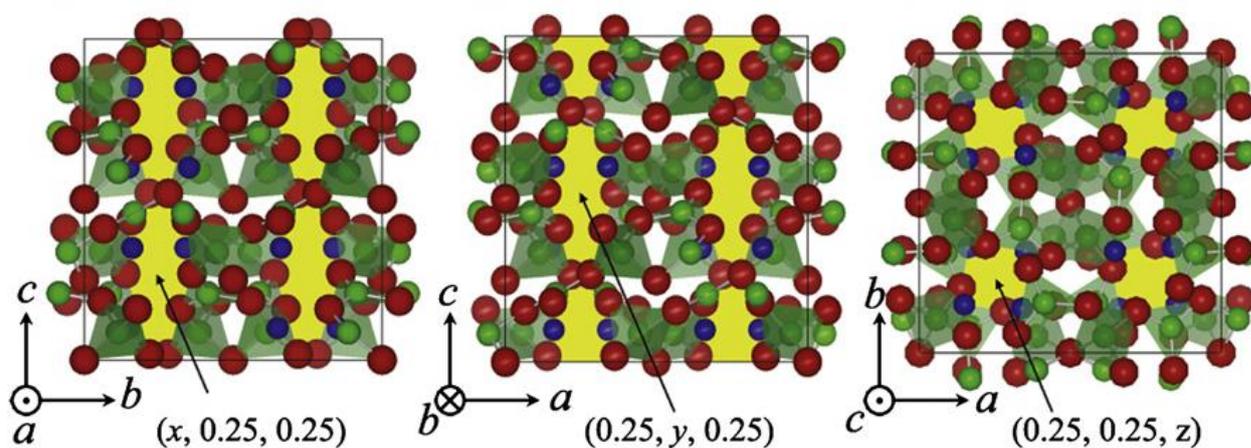


Рисунок 4.1. Кристаллическая структура $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в различных проекциях. Кислород, бор и литий обозначены красным, зеленым и синим цветом соответственно. Область, показанная желтым цветом, является транспортным каналом ионов Li .

4.1.2. Подготовка исследуемых образцов

Исследуемые в настоящей работе кристаллы тетрабората лития были выращены из особо чистого сырья методом Чохральского в платиновых тиглях и атмосфере кислорода. Из полученного кристалла были изготовлены образцы для измерений – монокристаллические плоскопараллельные пластины с линейными размерами $13 \times 9 \times 0,55$ мм³ и ориентацией нормали к поверхности в направлении [001].

Подготовка образцов к измерению была проведена аналогичным образом, как и для образцов парателлурита. Для удаления нарушенного слоя предварительно отполированные пластины были подвергнуты химическому травлению в 50%-ом растворе HNO_3 . На подготовленные поверхности образцов с помощью термического напыления были нанесены сплошные контакты из Ag толщиной 70 нм с подслоем Cr толщиной 30 нм. Напыление осуществлялось с небольшим (около 0,5 мм) отступом от краев образца для предотвращения образования электрической дуги по воздуху.

Образец фиксировался двухточечным креплением на диэлектрической подложке. К нему были подпаяны тонкие (50 мкм) эластичные провода для проведения экспериментов с электрическим полем.

4.2. Электрофизические измерения во внешнем электрическом поле

Предварительно были определены значения электрофизических характеристик кристаллических образцов. Полученное значение диэлектрической проницаемости на измерителе RLC (Hewlett Packard 4192A) составило $\epsilon_{33} = 9,2$, что находится в хорошем соответствии с литературными данными [218].

Также для кристалла электрофизическим методом определялась проводимость и её временная зависимость (кинетика) в условиях внешнего поля. Измерения проводились с помощью пикоамперметра Keithley 6487 с одновременной подачей на кристалл постоянного электрического напряжения в диапазоне от 0 до 200 В ($E = 360$ В/мм).

На рис. 1.1 приведены временные зависимости проводимости образца при нескольких значениях напряженности внешнего электрического поля, прикладываемого к кристаллу. Видно, что при малых напряжениях до 25 В ($E = 45$ В/мм) характеристика проводимости спадает экспоненциально, что характерно для плоского конденсатора и соответствует накоплению заряда на электродах образца. Величина удельной проводимости составляет при этом $\sigma = 0,7 \times 10^{-8}$ См/м. Однако, постепенное увеличение напряжения приводит к атипичному росту проводимости от времени. Такая зависимость описывается функцией суммы двух экспонент с параметрами A_1, A_2 , которая зависит от двух времен: τ_1 , определяющего подвижность ионов лития и τ_2 , определяющего подвижность кислородных вакансий:

$$\sigma = A_1 e^{-t/\tau_1} - A_2 e^{-t/\tau_2} + \sigma_{\infty} \quad (4.1)$$

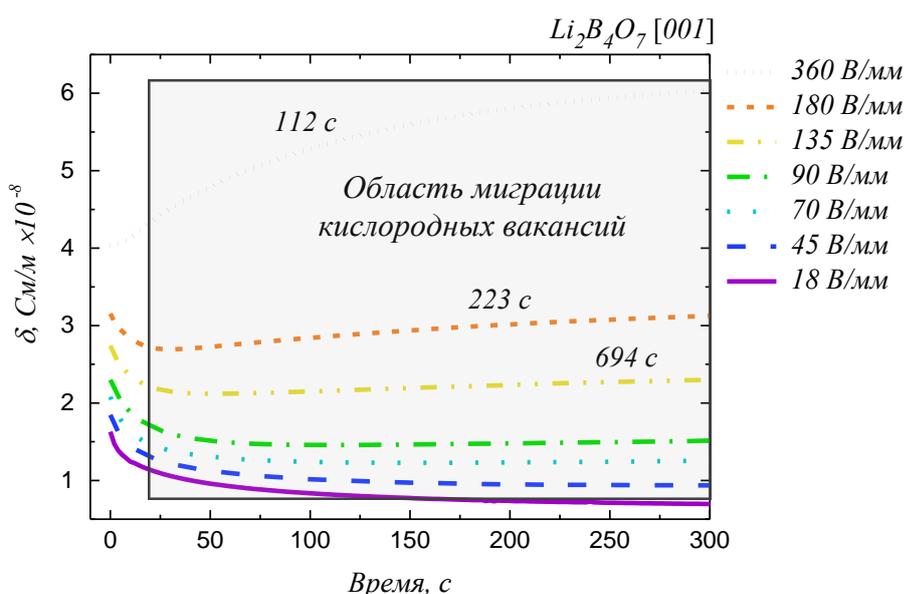


Рисунок 4.2. Кинетика проводимости тетрабората лития в зависимости от напряженности внешнего электрического поля, прикладываемого к кристаллу.

Установление равновесного состояния за счет этих двух вкладов достигается за время, определяемое наиболее медленным типом носителей заряда. До порогового значения напряжение вклад в проводимость вносят в основном ионы лития с малыми временами τ_1 , которые невозможно точно определить по данным кинетики проводимости в силу недостаточной

скорости измерений, емкости электрической цепи и других технических ограничений оборудования.

Рост установившегося значения проводимости от времени при более сильных полях (рис. 1.1) определяется экспоненциальным членом с существенно большим временем τ_2 . Более медленные процессы связываются с перераспределением в кристалле ионов кислорода за счет кислородных вакансий.

После некоторого порогового напряжения 50 – 60 В ($E = 100$ В/мм) вклад второго процесса становится существенным и наблюдается возрастание проводимости, которая при сильных полях достигает значений, превышающих начальное. Основной вклад в проводимость вносит активация кислородных вакансий, скорость движения которых в данном случае сильно зависит от прикладываемого поля. С увеличением поля время насыщения уменьшается и для $E = 360$ В/мм принимает значение $\tau_2 = 112$ с. Результирующее значение удельной проводимости при этом составило $\sigma = 6,3 \times 10^{-8}$ См/м.

Таблица 4.1. Экспериментальные результаты измерения значений удельного сопротивления, рассчитанные из кинетики проводимости в начальный момент времени и спустя 300 секунд после подачи разности потенциалов на кристалл. Также оценено характерное время релаксации.

<i>Напряжение на кристалле</i> $U, В$	<i>Удельная проводимость в начальный момент включения поля</i> $\sigma_0, См/м$	<i>Удельная проводимость спустя 300 секунд после включения поля</i> $\sigma, См/м$
10	$1,6 \times 10^{-8}$	$0,7 \times 10^{-8}$
25	$1,9 \times 10^{-8}$	$0,9 \times 10^{-8}$
40	$2,1 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$
50	$2,3 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$
75	$2,7 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-8}$
100	$3,1 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-8}$
200	$4,0 \times 10^{-8}$	$6,3 \times 10^{-8}$

Время миграции кислородных вакансий может значительно превышать максвелловское время релаксации для ионов лития, которое составляет миллисекунды, и может быть рассчитано исходя из величины удельной проводимости кристалла:

$$\tau = \frac{\varepsilon_c \varepsilon_0}{\sigma}, \quad (4.2)$$

где $\varepsilon_c = 10$ – диэлектрическая проницаемость вдоль оси c , σ – удельная проводимость вдоль данного направления. Для малых полей $E < 45$ В/мм ($\sigma = 1,6 \times 10^{-8}$ См/м) данное расчетное время составляет более 10 мс.

Результаты измерения вольт-амперных характеристик представлены на рис. 4.3. Измерения проведены для двух диапазонов прикладываемых к кристаллу электрических напряжений. Линейная зависимость тока от напряжения сохраняется приблизительно до 45 В (рис. 4.3 а). При больших напряжениях наблюдалось увеличение тока в электрической цепи. График на рис. 4.3 б построен в двойном логарифмическом масштабе, который наглядно показывает наличие нелинейных эффектов.

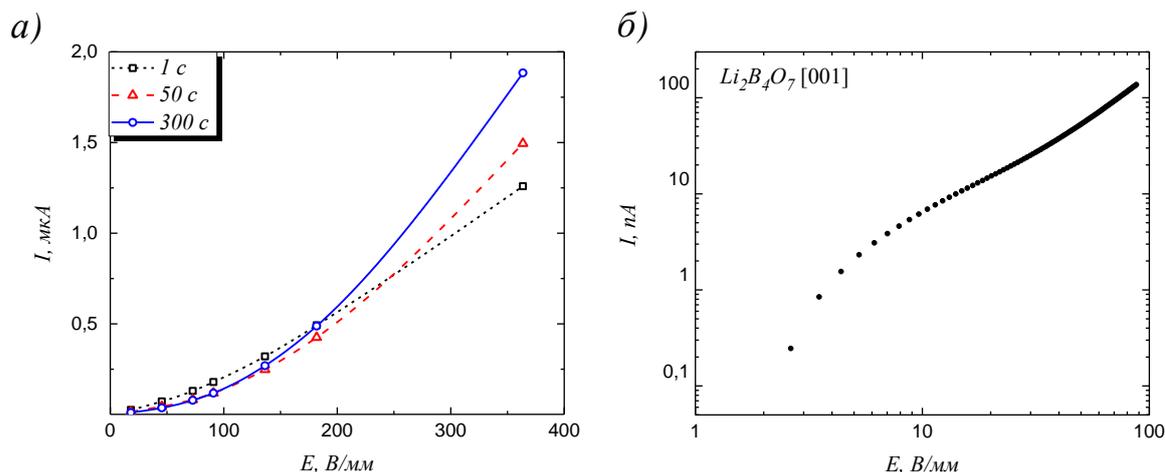


Рисунок 4.3. Вольт-амперные характеристики кристалла тетрабората лития, ориентация (001), для двух диапазонов прикладываемого к кристаллу электрического напряжения. На рисунке (а) цветом выделены графики с различным временем выдержки кристалла под полем в процессе измерения.

4.3. Исследование процесса деградации структуры кристалла тетрабората лития в постоянном внешнем электрическом поле высокой напряженности

4.3.1. Методика рентгенодифракционных измерений с постоянным электрическим полем

Измерения КДО при долгосрочном воздействии постоянным электрическим полем проводились традиционным методом рентгеновской дифрактометрии – путем ω -сканирования в двухкристальной схеме дифракции на установке ТРС (аналогично главе 3). Использовался монохроматор Si 220. Локализация области засветки осуществлялась за счет коллимирующих щелей размером $0,2 \times 6$ мм². Столик образца с изолированным кристаллодержателем устанавливался на прецизионном многокружном гониометре. Измерения проводились с открытым детектором. Схема эксперимента представлена на рис. 4.4.

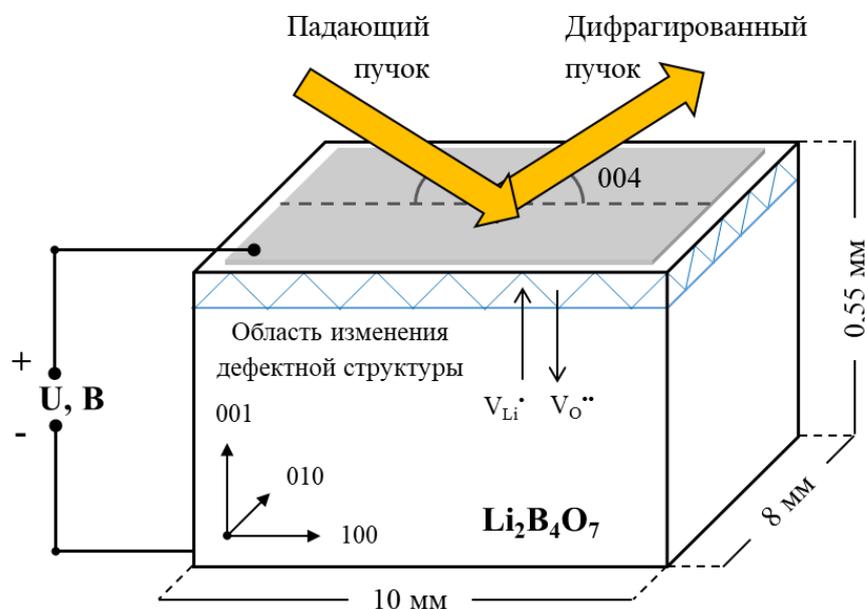


Рисунок 4.4. Экспериментальная схема исследования изменения дефектной структуры под воздействием постоянного электрического поля. Рентгеновский пучок падает на поверхность кристалла под напыленным контактом с положительным потенциалом.

Регистрируется КДО рефлекса 004, с глубиной экстинкции $L_{ext} = 6,0$ мкм.

Проводились измерения КДО рефлекса 004 образца с углом Брэгга $7,9^\circ$ ($L_{ext} = 6,0$ мкм, отражающая способность 16,2%, полуширина теоретической собственной кривой отражения 0,8 угл.с.) в геометрии дифракции «на отражение». Экспериментальные данные затем обрабатывались с целью определения таких параметров как полуширина (FWHM) и центр масс дифракционного пика.

Было проведено 3 серии рентгенодифракционных измерений. Каждая серия измерений осуществлялась спустя время порядка 24 часов, отведенное на релаксацию заряда, в течение которого кристалл не подвергался внешнему воздействию. Все измерения проводились при нормальных условиях и термостатировании экспериментального объема с точностью поддержания температуры $0,5^\circ\text{C}$.

Серии измерений №1 и №2 заключались в измерении КДО при пошаговом увеличении электрического поля в объеме кристалла. На образец подавалось напряжение до 750 – 800 В, так как было экспериментально установлено, что при подаче напряжения 1,0 кВ на аналогичный образец спустя несколько десятков секунд возникал электрический пробой в объеме кристалла.

Серия №3 осуществлялась после первых двух. На кристалл подавалась разность потенциалов 750 В (соответствует напряженности поля $E = 1,36$ кВ/мм), близкая к пробойному значению, и измерялась динамика изменения параметров КДО с заданной периодичностью, соответствующей времени одного измерения. Полярность электрического напряжения была выбрана таким образом, чтобы сторона кристалла, взаимодействующая с рентгеновским излучением, соответствовала аноду (положительный внешний заряд на электроде).

Между каждым ω -сканированием серии образец выдерживался некоторое время при постоянном значении напряженности электрического поля. Интервал временной задержки при заданном напряжении выбирался в соответствии с электрофизическими исследованиями исходя из кинетики

проводимости. Данная задержка составляла 6 минут и необходима для установления равновесного значения электропроводности в кристалле, а также включала в себя время, затрачиваемое на одно измерение КДО. В общей сложности для каждой серии кристалл находился под воздействием электрического поля около часа.

4.3.2. Экспериментальные результаты

КДО рефлекса 004 исследуемого кристалла до начала экспериментов с внешним полем имела форму близкую к симметричной с полушириной 9,0 угл.с. Небольшая асимметрия исходного пика связана с наличием дефектов кристаллической структуры. Однако, полуширина экспериментальной кривой близка к результату моделирования в соответствии с динамической теорией дифракции с учетом дисперсии и инструментальной функции источника [219–221] (для сравнения, расчетная полуширина КДО для соответствующей экспериментальной схемы составляет 7,6 угл.с.), что говорит о высокой степени структурного совершенства исследуемого монокристалла тетрабората лития.

Напыление за счет своей малой толщины приводит к незначительному увеличению рассеяния от образца, вклад в итоговое распределение интенсивности которого может быть замечен в виде увеличения фона на величину порядка нескольких десятков импульсов в секунду при данных условиях эксперимента.

В процессе серии №1 при увеличении подаваемого на кристалл электрического поля от 0 до 1,36 кВ/мм наблюдается последовательное изменение параметров КДО (рис. 4.5). При электрическом поле малой напряженности изменение параметров дифракционного пика до установившихся значений происходит за время, соответствующее временам насыщения в электрофизических измерениях. Из рис. 4.5 а и рис. 4.5 б видно, что до напряженности электрического поля $E = 180$ В/мм, КДО заметно уширяется (до 17 угл.с.), при практически неизменном угловом положении и

форме. При этом интегральная интенсивность кривой изменяется также за счет роста интенсивности в пике. Начиная с напряженности $E = 550$ В/мм скорость углового смещения существенно возрастает, а рост полуширины и интегральной интенсивности кривой замедляется. Максимальная интенсивность КДО начинает спадать.

По рис. 4.5 б, на котором приведены зависимости от напряженности приложенного поля полуширины и углового смещения КДО, можно оценить значения ее параметров. Так, в конце серии измерений полуширина дифракционного пика оказалась равной 33 угл.с. (в 3,5 раза больше по сравнению с первоначальным значением), положение центра масс изменилось в общей сложности на -27 угл.с., а интегральная интенсивность возросла в 4 раза.

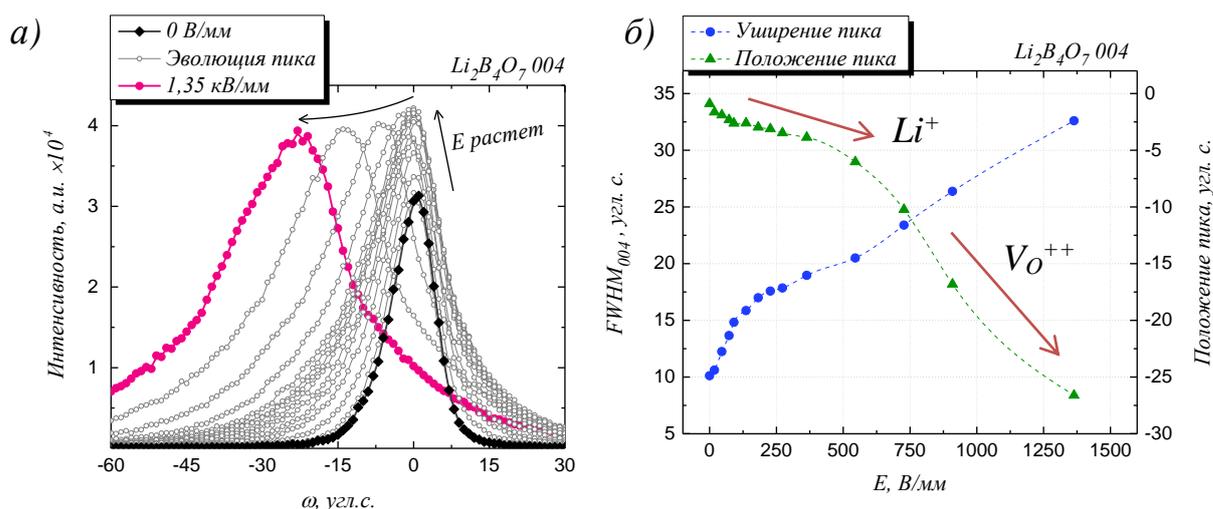


Рисунок 4.5. Серия измерений №1. а) Эволюция КДО по мере увеличения напряженности поля, прикладываемого к кристаллу $Li_2B_4O_7$. б) Зависимость полуширины и относительного положения центра масс пика КДО рефлекса 004 от напряженности поля.

Измерение КДО в отсутствие внешнего поля перед началом второй серии измерений (спустя 24 часа после первой серии) показало, что параметры кривой сохранились практически на тех же значениях, что и сразу после выключения поля в предыдущей серии (к примеру, полуширина КДО составила 33 угл. с.). Таким образом, установлено, что при долгосрочной подаче на кристалл электрических полей, близких по величине напряженности

к пробойным ($E = 1,8$ кВ/мм), возникает необратимое изменение дефектной структуры в измеряемом приповерхностном объеме образца. Динамика деградации КДО при повторной серии увеличения напряжения представлена на рис. 4.6 а. Зависимость углового положения максимума от напряженности (рис. 4.6 б) имеет схожий вид, что и в первой серии измерений со смещением в сторону больших полей перегибом, тогда как на графике зависимости полуширины от напряженности отсутствует перегиб в районе 180 В/мм, наблюдаемый в первой серии измерений, а сама зависимость становится ближе к линейной. В целом, характер зависимостей на рис. 4.6 б качественно сходится с представленным на рис. 4.5 б. Смещение порогового напряжения (перегиба на графиках положения и уширения пика) связано с предысторией в предыдущей серии. Интегральная интенсивность за время данной серии увеличилась в 1,5 раза, и с каждым дальнейшим измерением ее рост замедляется.

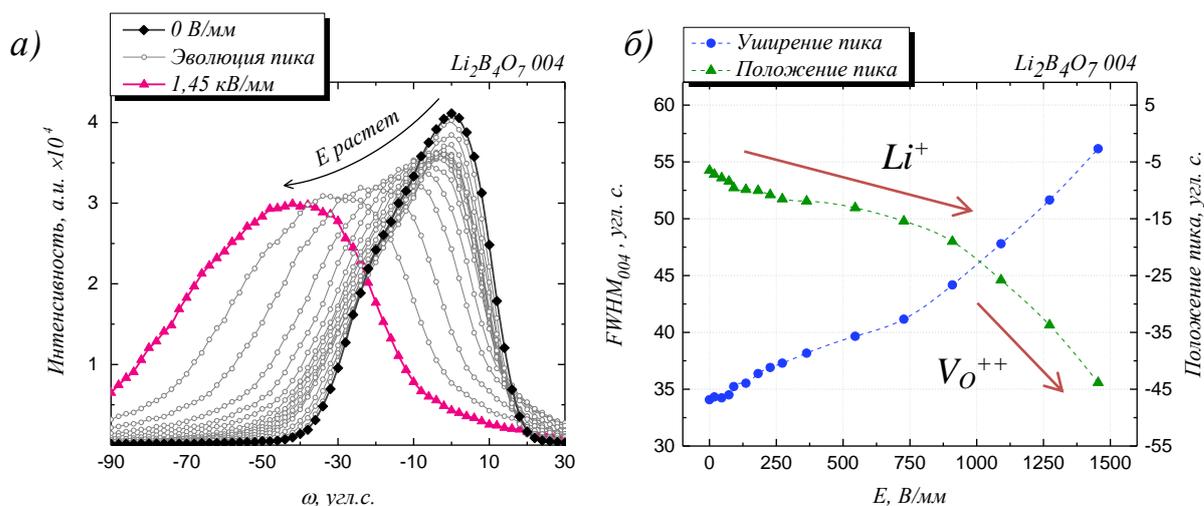


Рисунок 4.6. Серия измерений №2. а) Эволюция КДО по мере увеличения напряженности поля, прикладываемого к кристаллу $Li_2B_4O_7$. б) Зависимость полуширины и относительного положения центра масс пика КДО рефлекса 004 от напряженности поля.

Спустя 24 часа после окончания второй серии измерений, за которые, как ожидалось, могла произойти релаксация дефектной структуры кристалла к исходному состоянию по аналогии с кристаллами парателлурита и титаната стронция, оказалось, что КДО (следовательно, и дефектная структура)

кристалла тетрабората лития не изменилась. Её форма и полуширина (55 угл.с.) сохранили свои значения на уровне окончания второй серии измерений.

После этого была проведена третья серия измерений, состоявшая в последовательной записи КДО при постоянной напряженности внешнего прикладываемого к образцу поля $E = 1,36$ кВ/мм (рис. 4.7 а). Сканирования осуществлялись с периодичностью в 3 минуты. При включении поля происходит дальнейшая деградация дифракционного пика с линейным увеличением полуширины и смещением в сторону меньших углов. В общей сложности кристалл находился под воздействием внешнего поля около 30 минут. После выключения поля кривая осталась в том же состоянии практически без релаксации с полушириной 75 угл.с.

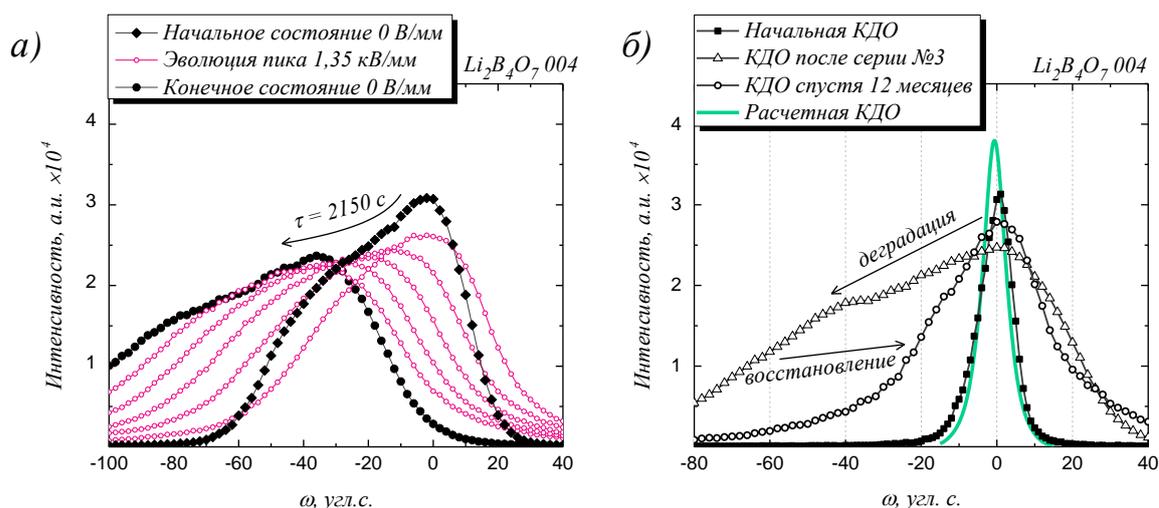


Рисунок 4.7. а) Серия измерений №3. Динамика изменения формы КДО рефлекса 004 кристалла тетрабората лития при подаче на кристалл $Li_2B_4O_7$ поля постоянной напряженности ($E = 1.36$ кВ/мм). Сплошными точками обозначена КДО кристалла в отсутствие электрического поля (до и после воздействия), открытыми точками – с приложенным полем. 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.

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 виду. На рис. 4.7 б представлено сравнение КДО до воздействия электрическим полем,

спустя час после завершения последней (третьей) серии экспериментов, а также спустя 12 месяцев. Также на графике приведены результаты компьютерного моделирования КДО для данного рефлекса, соответствующей идеальному кристаллу тетрабората лития. Стоит отметить, что на графике максимумы пиков совмещены друг с другом, а интенсивности приведены к единому масштабу для удобства.

4.3.3. Обсуждение результатов

В целом полученные результаты можно интерпретировать миграцией заряженных дефектов из объема кристалла к его поверхности и их скопление вблизи электродов под воздействием внешнего поля. Такими дефектами могут быть крупные носители заряда, а именно заряженные ионы Li^+ и кислородные вакансии V_{O}^{2+} . В связи с условием электронейтральности, ионы лития и вакансии перемещаются вместе с электронами [66], образуя ток в цепи.

При сравнительно малых полях основными носителями являются только ионы лития, легко проходящие сквозь кристаллическую матрицу. Наблюдаемый рост проводимости со временем при более высоких полях связан с ионной проводимостью двух типов: однонаправленной миграцией ионов лития и кислородных вакансий. Так как к стороне кристалла, от которой измерялась дифракция, приложен положительный потенциал (анод), в ее приповерхностной окрестности должен наблюдаться отток положительно заряженных носителей. Благодаря возросшему в приповерхностной области кристалла электрическому полю за счет оставшихся бор-кислородных комплексов уменьшается энергия активации ионов кислорода, тем самым давая возможность для миграции их вакансий в сторону катода.

Уширение КДО без смещения максимума при сравнительно небольших внешних полях вполне укладываются в общепринятую модель проводимости по литию, когда небольшие мобильные ионы, перераспределяясь в объеме, увеличивают концентрацию дефектов в приповерхностном слое, практически не меняя параметра решетки.

При больших полях наблюдается заметное изменение параметров КДО, связанных с деформацией кристаллической решетки и изменением ее параметров у анода образца, что, на наш взгляд, может объясняться вкладом крупных носителей - кислородных вакансий и их оттоком от поверхности. При снятии электрического поля энергетически более выгодно невозвращение кислородных вакансий на исходные позиции, что нарушает условие электронейтральности. Происходит перераспределение зарядов за счет обратной миграции ионов лития, что объясняет механизм деградации совершенства кристаллической структуры с эффектом памяти.

В ряде работ, выполненных на кристаллах тетрабората лития при температурных воздействиях, наблюдались различные эффекты, связанные с появлением сателлитных рентгеновских рефлексов [222], эффектом памяти модуля упругости [223], гистерезисом скорости звука [208], что объяснялось проявлением свойств несоизмерной фазы. В других работах существование несоизмерной фазы оспаривается [224, 225]. На наш взгляд данные эффекты могут быть связаны с изменениями дефектной структуры за счет энергии kT . Это подтверждается возникновением френкелевских пар с O дырочными центрами в условиях слабого радиационного воздействия при комнатной температуре [226]. Вышеперечисленные эффекты хорошо согласуются с изменениями дефектной структуры при воздействии на тетраборат лития внешнего электрического поля.

Дальнейший интерес представляет исследование с миллисекундным временным разрешением начальной стадии зарядопереноса, индуцированного внешним электрическим полем, за счет миграции ионов лития и имеющего обратимый характер. Кроме того, измерение нескольких дифракционных порядков отражения позволит установить пространственное распределение деформации (по глубине) в приповерхностном слое.

4.4. Исследование кинетики процесса изменения дефектной структуры в приповерхностной области кристалла тетрабората лития методом времяразрешающей дифрактометрии

4.4.1. Параметры рентгенодифракционного эксперимента с временным разрешением

В данной части работы применялась разработанная и описанная в главе 2 методика времяразрешающей рентгенодифракционной диагностики, реализованная на базе лабораторного источника излучения. Монохроматор Si 220 соответствовал предыдущему эксперименту, апертура щелей перед образцом составляла $0,2 \times 6 \text{ мм}^2$. Щель перед детектором была раскрыта из соображений накопления достаточной статистики в пике.

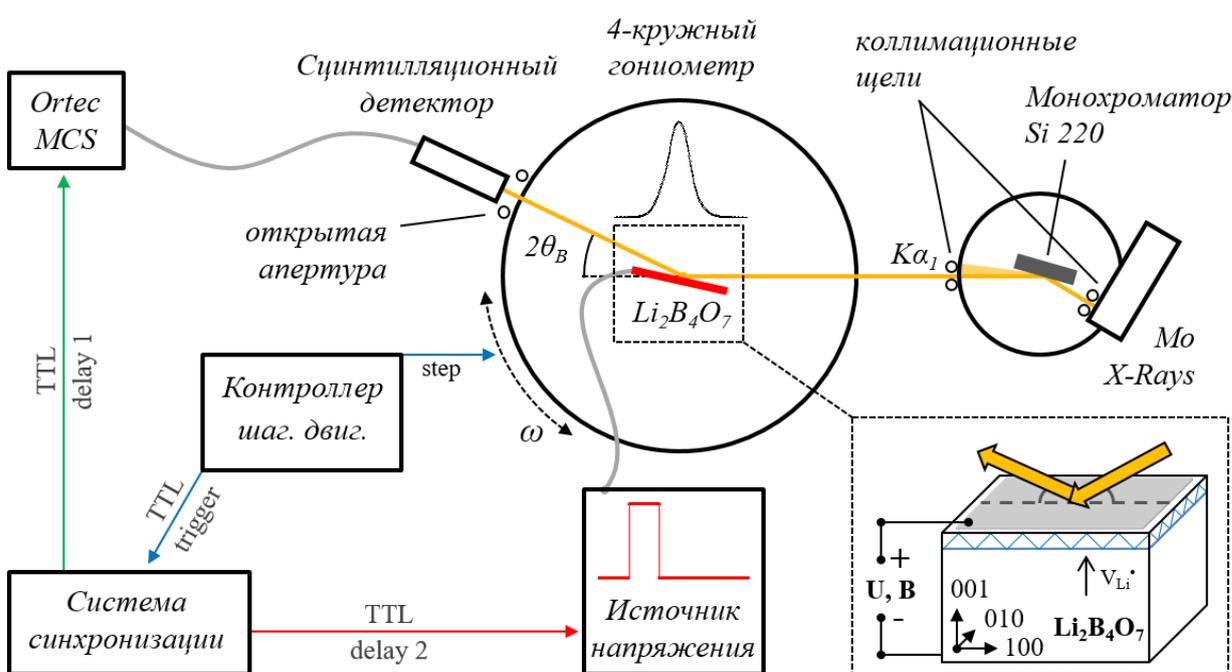


Рисунок 4.8. Схема экспериментальной установки для времяразрешающей двухкристальной дифрактометрии с использованием многоканальной системы детектирования.

Измерения проводились при нормальных условиях и термостатировании экспериментального объема. Использовались образцы, которые до этого не подвергались воздействию полем. На обкладки образца импульсно подавалось напряжение $U = 500 \text{ В}$, что с учетом толщины

кристалла соответствует модулю напряжённости электрического поля в его объеме $E = 900$ В/мм. Так как направление $[001]$ является полярным, измерения проводились для положительного и отрицательного внешнего электрического потенциала, и засвечиваемая рентгеновским пучком поверхность являлась анодом или катодом соответственно. Длительность подаваемого импульса электрического поля составляла 3 с с целью минимизации воздействия на образец, так как происходящие за это время изменения дефектной структуры являются воспроизводимыми (обратимыми). Между импульсами выжидалось значительно большее время, около 1 мин, для полной релаксации объемного заряда кристалла в исходное состояние.

Эксперименты были проведены в геометрии «на отражение» для двух порядков симметричного отражения: 004 (угол Брэгга $\theta_B^{004} = 7,9^\circ$) и 008 ($\theta_B^{008} = 16,0^\circ$), глубина экстинкции рентгеновских лучей для которых составляла значения $L_{ext}^{004} = 6,0$ мкм и $L_{ext}^{008} = 34,1$ мкм соответственно.

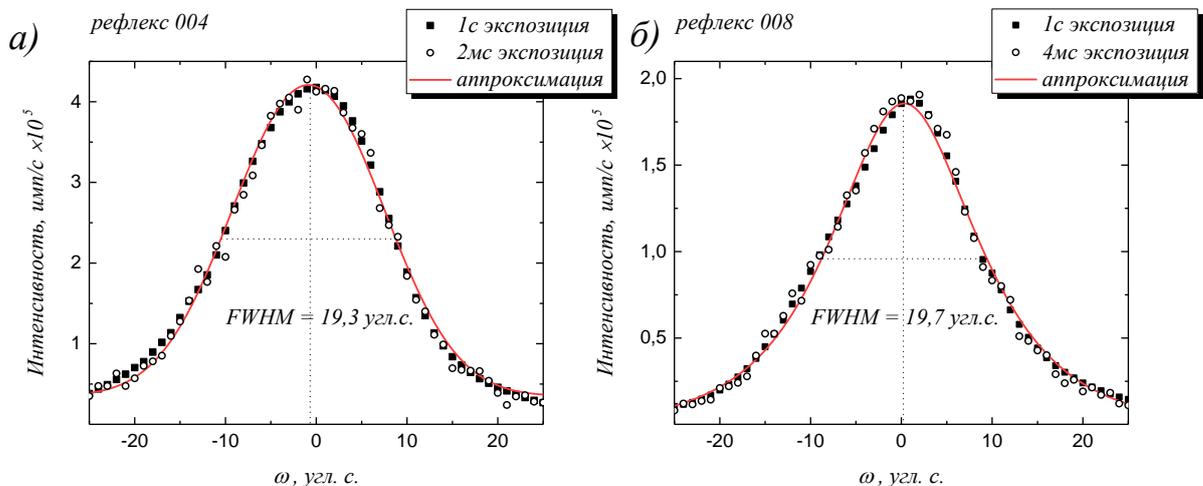


Рисунок 4.9. КДО рефлексов 004 (а) и 008 (б) исследуемого кристалла тетрабората лития при различной статистике набора данных, соответствующей экспозиции в точке.

Линией представлена аппроксимация КДО аналитической функцией псевдо-Войт.

Временное разрешение, определяемое длительностью одного канала MCS, задавалось исходя из предельного соотношения сигнал/шум дифрагированного излучения, что необходимо для удовлетворительной аппроксимации всего массива данных аналитической функцией псевдо-Войт в программе обработки, написанной на языке программирования Python. В

процессе эксперимента профиль пика сохраняется (рис. 4.9). По результатам обработки были построены временные зависимости параметров аппроксимации КДО: ее углового положения и интегральной интенсивности. Для рефлекса 004 было достигнуто временное разрешение 2 мс, а для рефлекса 008, имеющего меньший коэффициент отражения, – 4 мс.

4.4.2. Результаты измерений

На рис. 4.10 представлена трехмерная картина распределения интенсивности дифрагированного образцом излучения в угловой окрестности точного брэгговского положения рефлекса 004 тетрабората лития при воздействии на него электрическим полем напряженностью $E = -900$ В/мм. Данная картина соответствует полному массиву данных в координатах время-угол-интенсивность, получаемому в процессе эксперимента, и отражает динамику изменения КДО с временным разрешением 2 мс. Длительность воздействия на кристалл составляла 3 секунды, так как происходящие за это время изменения дефектной структуры являются воспроизводимыми (обратимыми), с небольшим временем релаксации.

На рис. 4.11 представлены результаты обработки экспериментальных данных – угловые зависимости положения дифракционного пика для положительной и отрицательной полярностей соответственно. Цветом выделена область, соответствующая временному интервалу с включенным полем. Видно, что при изменении полярности, меняется также и направление смещения пика. Однако, в начальный момент времени после включения поля смещение дифракционного пика происходит в одном направлении для обеих полярностей. Максимальная амплитуда смещения существенно превышает по величине смещение дифракционного максимума в результате обратного пьезоэлектрического эффекта, которое, исходя из приведенного в литературе значения пьезомодуля d_{33} , должно составлять 0,53 угл. с. для рефлекса 004 и 1,1 угл. с. – для рефлекса 008. Описанный процесс имеет обратимый характер.

При выключении поля наблюдается постепенная релаксация кристалла в исходное состояние.

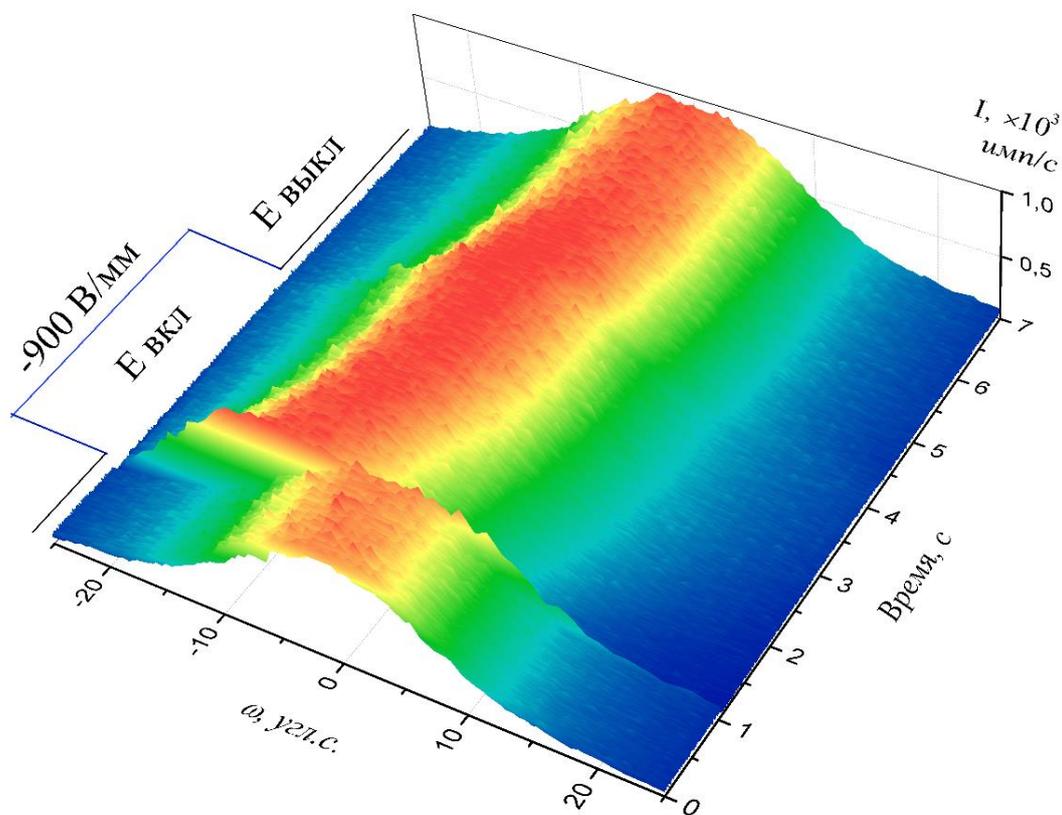


Рисунок 4.10. Эволюция кривых дифракционного отражения (КДО) рентгеновского излучения рефлекса 004 тетрабората лития при воздействии на него внешнего электрического поля напряженностью -900 В/мм . Цветом показано распределение интенсивности, соответствующее пику КДО. Временное разрешение составляет 2 мс . Электрическое поле включалось на 1-ой секунде цикла общей длительностью 60 секунд , выключалось – на 4-ой секунде. Секундная задержка до подачи поля служит для визуализации стабильности состояния кристалла. Длительность цикла в 60 секунд необходима для релаксации кристалла после воздействия. Гониометр перемещается на следующую точку КДО с шагом $0,5 \text{ угл. с.}$ в конце цикла.

На рис. 4.12 представлены графики относительного изменения интегральной интенсивности для двух порядков дифракционного отражения и обеих полярностей. В момент подачи импульса электрического воздействия наблюдается рост интегральной интенсивности пиков с последующей релаксацией в исходное состояние. Амплитуда эффекта имеет наибольшее значение на порядке дифракционного отражения с меньшей глубиной

экстинкции и при одной (отрицательной) полярности приложенной разности потенциалов.

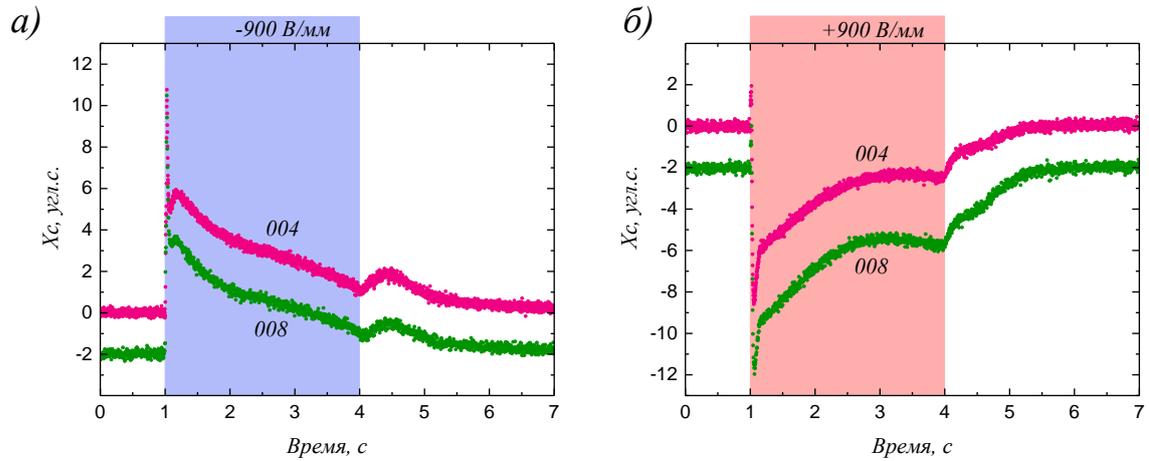


Рисунок 4.11. Временные зависимости положения X_c пика КДО по оси ω для рефлексов 004 ($L_{ext} = 6,0$ мкм) и 008 ($L_{ext} = 34,1$ мкм) при воздействии внешнего электрического поля напряженностью -900 В/мм отрицательной (а) и положительной (б) полярности на образец. Поле включается на 1 и выключается на 4 секунде цикла соответственно.

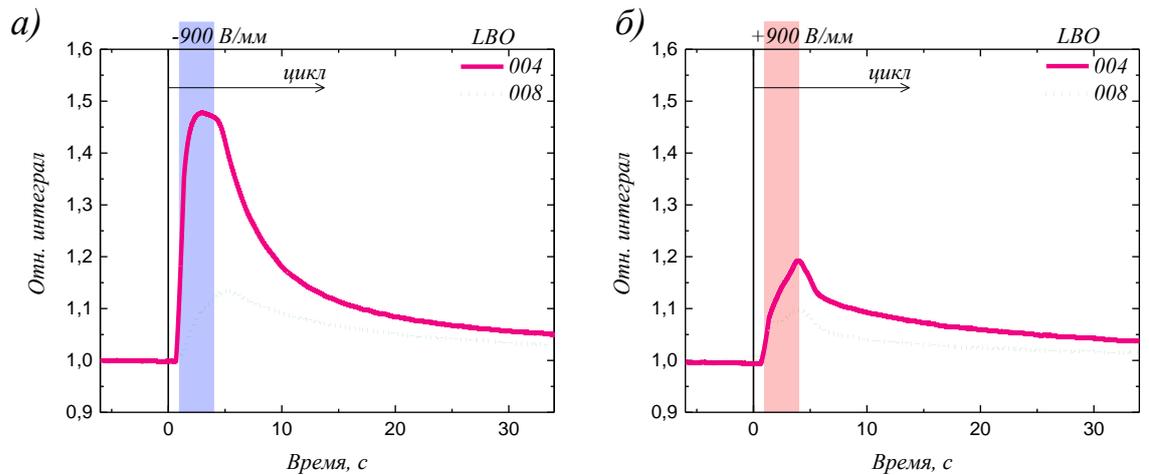


Рисунок 4.12. Временные зависимости изменения интегральной интенсивности в момент подачи поля на образец для двух порядков брэгговского отражения: 004 ($L_{ext} = 6,0$ мкм) и 008 ($L_{ext} = 34,1$ мкм).

Полученные результаты позволяют проследить динамику поведения дефектной структуры монокристалла тетрабората лития при воздействии на него импульсным электрическим полем.

Напряженность поля, создаваемого спонтанной поляризацией в плоскопараллельной пластине тетрабората лития, рассчитана на основании литературных данных [206] и составляет 20 В/мм при комнатной температуре,

что в несколько десятков раз меньше подаваемого на образец внешнего электрического поля. Однако поляризация может вызывать изначальное скопление лития в кристаллическом объеме у одной из поверхностей образца.

4.4.3. Обсуждение результатов

Зафиксированные изменения как положения (рис. 4.11 а, б), так и интегральной интенсивности (рис. 4.12 а, б) дифракционных максимумов при воздействии на кристалл импульсным электрическим полем характерны для процесса движения заряженных дефектов из объема к приповерхностной области кристалла, динамика которого определяется максвелловским временем. Изменения обеих вышеуказанных параметров КДО несут комплементарную информацию как о деформации кристаллической решетки, так и о дефектной структуре в кристалле.

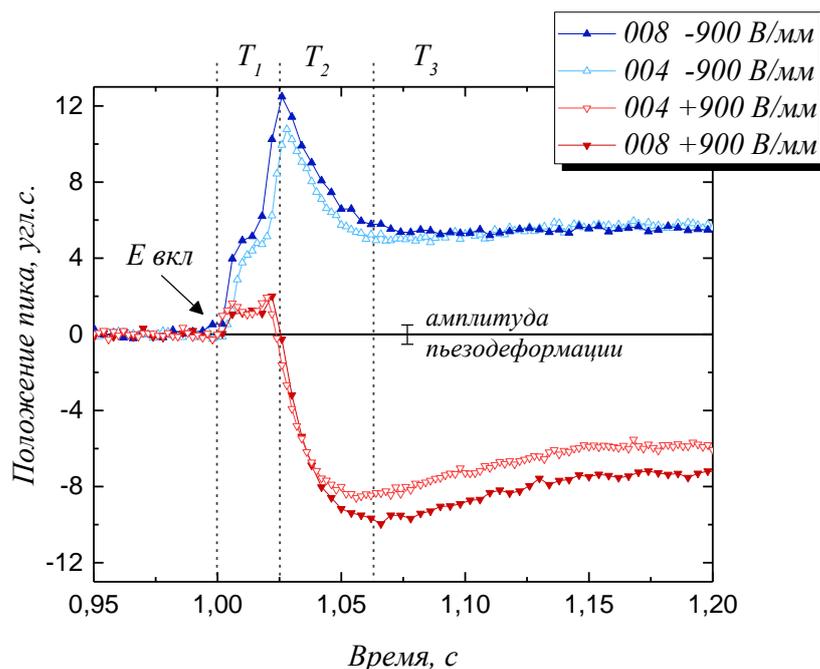


Рисунок 4.13. Временные зависимости положения пика КДО для рефлексов 004 с временным разрешением 2 мс и 008 – 4 мс в момент воздействия внешнего электрического поля напряженностью -900 В/мм на кристалл. Поле включается на 1 секунде цикла. Результаты приведены для обеих полярностей.

Рассмотрим момент подачи электрического поля более детально. На рис. 4.13 представлены временные развертки смещения положения пика в более детальном временном масштабе. После включения поля за первые 10 мс

происходит резкий сдвиг кривой, направление которого не зависит от полярности. Затем для положительной полярности происходит смещение в сторону меньших углов, при этом для отрицательной полярности эффект соизмерим по модулю, но смещение происходит в противоположную сторону.

Данную зависимость динамики кристаллической решетки можно интерпретировать с точки зрения ионного тока в образце, который максимален спустя 25 – 50 мс, что хорошо согласуется с оценками максвелловского времени релаксации для лития, которое составляет порядка 10 мс.

Наблюдается схожий характер и величина смещения дифракционных максимумов для обоих порядков дифракционного отражения. Поскольку КДО были измерены с открытой щелью перед детектором, изменение углового положения пика на оси ω вызвано суперпозицией двух изменений – изгибной деформации на угол $\Delta\omega_{rot}$ и вкладом $\Delta\theta_B^{hkl}$ за счет изменения межплоскостного расстояния $\Delta d/d$ вдоль оси [001]. Угловой сдвиг экспериментального пика $\Delta\theta_{exp}^{hkl}$ можно представить как сумму этих двух величин по формулам (2.1) – (2.3) из главы 2.

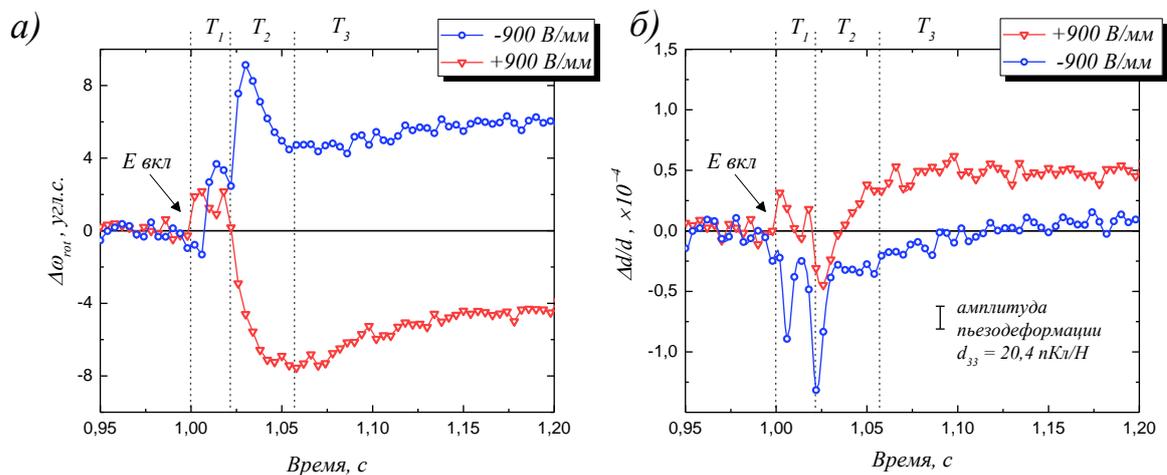


Рисунок 4.14. Графики зависимости угла поворота атомных плоскостей $\Delta\omega_{rot}$ (а) и изменения параметра кристаллической решетки $\Delta d/d$ (б), рассчитанные по двум кратным порядкам дифракционного отражения 004 и 008, в начальный момент включения электрического поля.

Как видно из рис. 4.14 а, основной вклад в деформацию вносит поворот атомных плоскостей. При этом смещение пика КДО отражает не скопление

(концентрацию) дефектов, а производную данного процесса – скорость движения зарядов и парциальное давление движущихся ионов лития. Кроме того, возникающая деформация растяжения/сжатия (рис. 4.14 б) отличается от распределения электрического поля и дефектов по глубине и является квазиоднородной на расстояниях порядка глубины экстинкции из-за упругих свойств самого кристалла.

Можно выделить несколько характерных временных промежутков с момента подачи электрического поля. На этих общих для обеих полярностей интервалах T_1 , T_2 , T_3 зависимость деформации кристаллической решетки имеет перегибы.

T_1 – быстрая, продолжительностью 20 миллисекунд, пьезоэлектрическая и электрострикционная деформация кристаллической решетки при включении и стабилизации электрического поля. Наличие полярного направления вдоль оси c означает наличие свободных ионов лития в начальный момент времени. В процессе формирования внешнего заряда обкладок наблюдаются осцилляции обоих параметров $\Delta d/d$ и $\Delta\omega_{rot}$, вызванные изменением напряженности экранирующего электрического поля при перераспределении заряженных ионов лития в объеме кристалла вблизи поверхности. Это отражается на графике для отрицательной полярности резким скачком в районе 25 мс после включения поля. Максимальная относительная деформация достигает значения $|\Delta d/d|_{max} = 1,25 \times 10^{-4}$.

T_2 – на данном этапе появляется деформационный вклад, связанный с миграцией несвязанных носителей заряда к границе раздела диэлектрик-металл. Максимальная амплитуда эффекта проявляется спустя 25 – 50 мс, что хорошо совпадает с расчетным значением максвелловского времени релаксации, полученного из результатов электрофизических измерений. Расчетное максвелловское время релаксации заряда для ионов лития составляет порядка 10 мс. Ионы лития приходят в движение и происходит их диффузия сквозь кристаллическую решетку под действием внешнего поля. Ионный ток вызывает разнонаправленную деформацию кристаллической

решетки для двух полярностей. Для положительной полярности параметр решетки увеличивается, превосходя начальное значение благодаря оттоку ионов Li^+ , связанных с бор-кислородными комплексами. Быстрое увеличение концентрации лития вблизи катода образца частично компенсирует внешнее электрическое поле, уменьшая ток в кристалле, а также величину пьезоэлектрической деформации.

T_3 – данный временной участок соответствует постепенному завершению процесса миграции не связанных с решеткой носителей. Дальнейшее формирование электрического слоя в приповерхностном объеме образца происходит за счет постепенной миграции из объема образца ионов лития, входящих в структуру кристалла. Вблизи поверхности кристалла, к которой приложен отрицательный потенциал (катод), формируется слой с большой концентрацией несвязанных ионов лития, компенсирующих внешнее поле (рис. 4.14 б). На противоположной стороне, соответствующей аноду, происходит распухание кристаллической решетки из-за взаимного отталкивания остающихся отрицательно заряженных компонент бор-кислородного каркаса.

После выключения поля скопившийся у обкладок заряд постепенно релаксирует за время, не превышающее периода импульсного электрического воздействия.

Энергия активации ионов лития для монокристаллического $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ при комнатной температуре в 5 раз меньше, чем у кислородных вакансий, что определяет меньшую величину проводимости по кислороду и значительно большие характерные времена перемещения кислородных вакансий в объеме кристалла. Приложение импульсного электрического поля (с длительностью импульса 3 секунды) позволяет наблюдать динамику преимущественно одного типа носителей зарядов – ионов лития.

Скопление носителей заряда вызывает образование компенсирующего электрического слоя с высокой напряженностью электрического поля в

приповерхностном слое кристалла толщиной, сопоставимой с глубиной экстинкции рентгеновского излучения.

Наиболее отчетливо концентрацию дефектов у поверхности с усреднением по некоторому слою, толщина которого определяется экстинкцией, характеризуют измерения интегральной интенсивности (рис. 4.12) на различных порядках дифракционного отражения 004 и 008. При этом эффект также чувствителен к полярности. Временная зависимость изменения полуширины FWHM пика идентична интегральной интенсивности, что подтверждает взаимосвязь данных параметров с динамикой дефектной структуры.

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 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 данного слоя. Оценки по формулам (1.11) и (1.12) с учетом времени τ дают значение концентрации подвижных носителей заряда (ионов лития) в объеме кристалла на уровне порядка $n = 10^{21} - 20^{22} \text{ м}^{-3}$.

В то же время для положительной полярности, соответствующей аноду, оставшиеся в приповерхностной области кристалла бор-кислородные комплексы с нескомпенсированным отрицательным зарядом деформируют исходную кристаллическую решетку, что также вызывает изменения интегральной интенсивности (около 10 – 20%), которые, однако, ниже таковых для отрицательной полярности. Время установления равновесного состояния для анода существенно дольше, порядка нескольких секунд. Таким образом, очевидно различие подвижности носителей заряда для обеих полярностей.

Важно отметить, что время релаксации заряда для обеих полярностей существенно превышает время насыщения и составляет значение порядка нескольких десятков секунд. При этом такое различие гораздо более существенно, чем в случае кристалла парателлурита.

На основании различий в интегральной интенсивности были проведены качественные оценки распределения заряда у поверхности, приведенные на рис. 4.15, в момент окончания импульса воздействия.

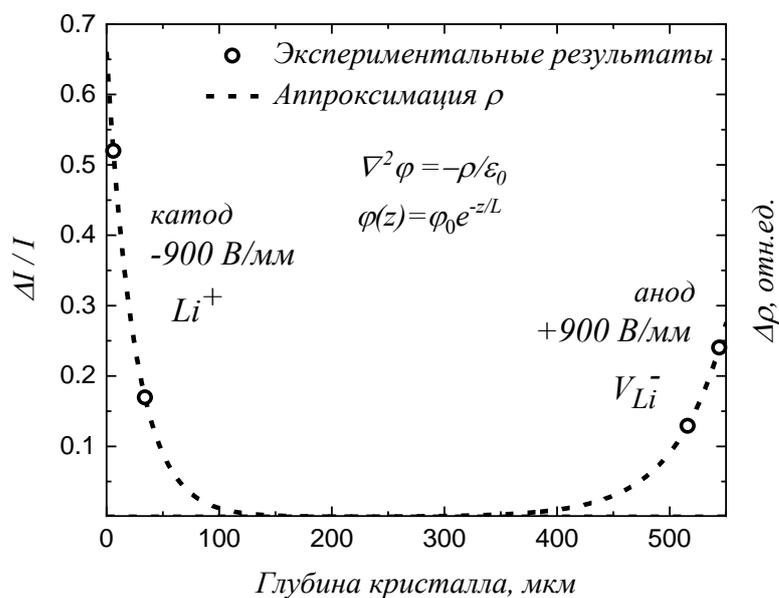


Рисунок 4.15. Предполагаемое распределение плотности заряда ρ в приповерхностной области кристалла, вызванное миграцией ионов лития и изменением интегральной интенсивности $\Delta I/I$ рефлексов 004 и 008, имеющих различную глубину экстинкции. φ – электростатический потенциал.

Расчеты произведены для электростатического случая в соответствии с ранее изложенными принципами физики поверхности. Проведение точных количественных расчетов интегральной интенсивности дефектного кристалла является нетривиальной задачей (а тем более решение обратной задачи), в которой необходимо знать форму, размер и концентрацию дефектов, и в литературе имеются решения только для отдельных типов дефектов. Разница интенсивности почти в 5 раз для различных полярностей и зависимость от порядка дифракционного отражения свидетельствует о концентрации ионов лития у поверхности со стороны катода и более размытом распределении

обедненной литием области вблизи поверхности кристалла с положительным потенциалом. Кроме того, результаты позволяют сделать оценки толщин данного заряженного слоя, которые составляют несколько десятков микрон.

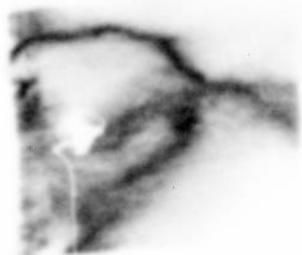
Сильные отличия в кинетике интегральной интенсивности КДО в зависимости от порядка дифракционного отражения и полярности подтверждают различный характер формируемых приповерхностных областей заряда в кристалле со стороны катода и анода: большого количества положительно заряженных ионов лития и отрицательно заряженных комплексов VO_3 соответственно.

4.5. Двухкристальная рентгеновская топография в условиях воздействия электрическим полем.

Исследование проходило на установке ТРС, оборудованной двумерным детектором и специализированным для данной методики асимметричным монохроматором Si 440. Коэффициент асимметрии монохроматора составлял $b = 0,025$ (отношение угла падения к углу отражения в условии брэгговского отражения), что позволяет пространственно уширить падающий на изучаемый образец пучок в 40 раз для засветки равномерным широким пучком сразу всей его поверхности. Образец настраивался на максимум дифракционного пика в геометрии «на отражение». Был выбран рефлекс 0012 с $\theta_B = 24,45^\circ$ близким к углу Брэгга монохроматора, глубина экстинкции составляла порядка 26,5 мкм.

Исследование методом двухкристальной топографии показало, что до подачи поля кристалл имел неоднородную картину дифракции по поверхности, что говорит о наличии деформаций и напряжений вдоль поверхности, что вызвано уже сформировавшейся дефектной структурой. Однако, спустя 10 секунд после подачи поля напряженностью 1,36 кВ/мм на образец, картина дифракции становится однородной по всей поверхности. Однородность связана с ухудшением контраста за счет уширения пика КДО равномерно по всей поверхности кристалла.

a)



б)

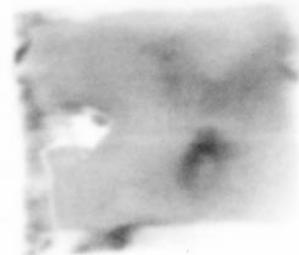


Рисунок 4.16. Двухкристальная топография монокристалла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ рефлекса 0012, записанная в геометрии «на отражение» без поля (а) и спустя 10 секунд после подачи разности потенциалов 750 В на образец (б).

4.6. Результаты измерений методом времяразрешающей дифрактометрии с использованием элемента АИРО.

Ранее в главе 2 были описаны три режима работы элемента АИРО, включающие в себя резонансный, позволяющий с высокой частотой изменять угол падения рентгеновского излучения на образец для записи набора дифракционных пиков в реальном времени – так называемое рентгенодифракционное «кино». Синхронизируя фазу подаваемого на данный элемент синусоидального сигнала резонансной частоты с многоканальным анализатором, осуществляется запись интенсивности дифрагированного излучения во временные каналы, каждый из которых соответствует определенному углу в процессе колебания изгибного элемента. Таким образом, осуществляется немеханическое сканирование образца по углу падения на него рентгеновского излучения, то есть снимается классическая кривая качания за некоторое время, определяемое периодом колебания.

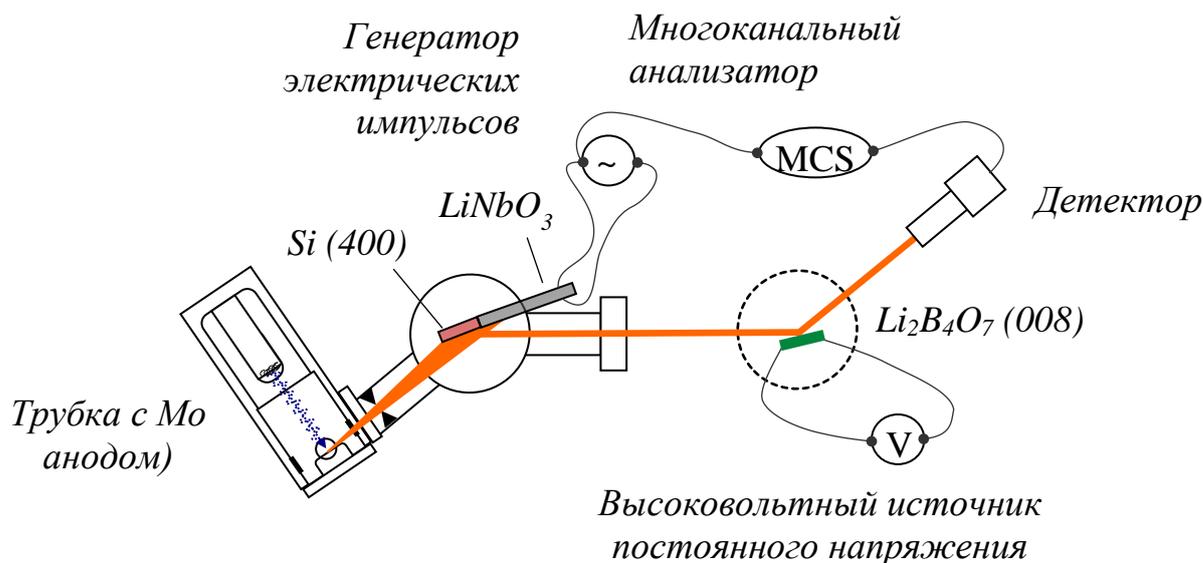


Рисунок 4.17. Схема экспериментальной установки для времязрешающей двухкристальной дифрактометрии с использованием элемента АИРО.

Принципиальная схема экспериментальной установки для времязрешающей рентгеновской дифрактометрии в данном режиме представлена на рис. 4.17. Такая схема позволяет отследить динамику необратимых изменений в случае кристалла тетрабората лития в электрическом поле.

Искомая КДО получается после математического пересчета номера каналов в угловую координату по формуле:

$$\theta(n_i) = A \sin\left(2\pi \frac{n_i - n_0}{N}\right), \quad (4.3)$$

где A – угловая амплитуда колебания элемента, n_i – переменный номер канала, n_0 – номер канала, соответствующий максимуму пика, N – общее количество каналов.

На пьезоактуатор подавался сигнал амплитудой $U = 6$ В на частоте $f_5 = 2,1$ кГц, соответствующей 5 гармонике. На образец подавалось электрическое поле напряженностью $E = +1,36$ кВ/мм. Скорость съемки составляла 1 кривую дифракционного отражения (250 точек) в секунду. Таким образом, эффективное временное разрешение, равное экспозиции в каждой

точке КДО, составляло 4 мс. Суммарно было измерено 150 КДО за 150 секунд. Угловой диапазон каждого измерения – 85 угл. с.

На рис. 4.18 представлены результаты сканирования. Данный эксперимент позволил визуализировать медленные релаксационные процессы зарядопереноса кислородных вакансий во внешнем электрическом поле. Поле подавалось на кристалл суммарно всего 60 секунд, что позволило не допустить появления необратимых изменений.

Времяразрешающая методика с изгибным рентгенооптическим элементом, в отличие от поточечного сканирования КДО с использованием быстродействующего временного анализатора, позволяет проводить измерения необратимых процессов, снимая кривые дифракционного отражения последовательно. Однако, в таком случае ухудшается временное разрешение пропорционально времени съемки каждой КДО.

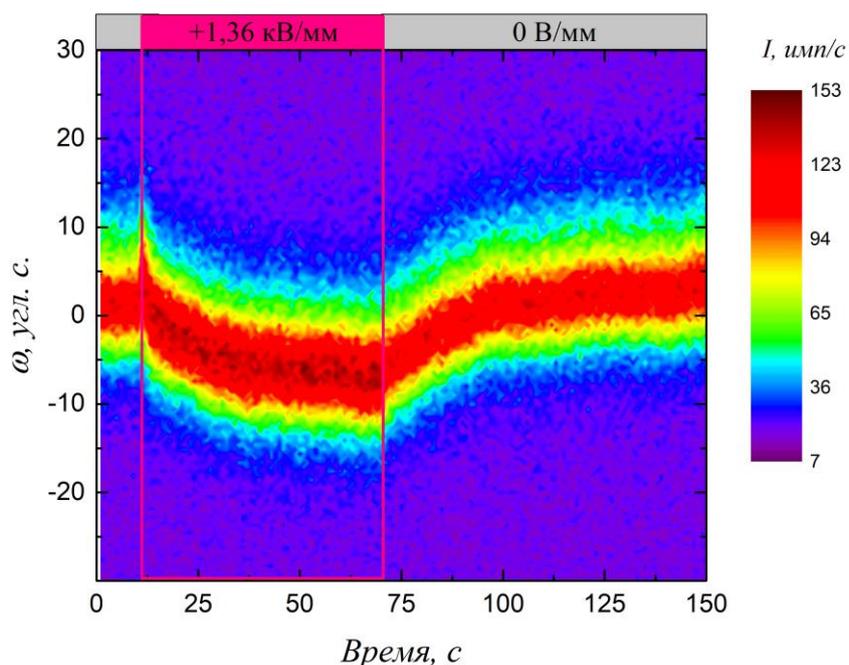


Рисунок 4.18. Результат времяразрешающей дифрактометрии образца тетрабората лития при приложении внешнего электрического поля. Включение поля производилось на 10 секунде, выключение - на 70. Цветом показано распределение интенсивности, соответствующее КДО.

На рис. 4.19 представлены результаты эксперимента, заключающегося в многократной повторяющейся подаче разности потенциалов на кристалл

тетрабората лития. Цветом выделена область, соответствующая включенному полю 900 В/мм двух полярностей. Поле на кристалл подавалось не более чем на 3 секунды, чтобы минимизировать необратимое воздействие на кристалл. Видно, что первый цикл подачи поля вызывает аномальный по величине сдвиг КДО. При изменении полярности на отрицательную, меняется также и направление первоначального скачка положения пика. Дальнейшее измерение при отрицательной полярности приводит к остаточному эффекту, зависящего от предыстории образца и связанного с предполагаемым наличием спонтанной или остаточной поляризации за счет скапливающихся у поверхности носителей заряда.

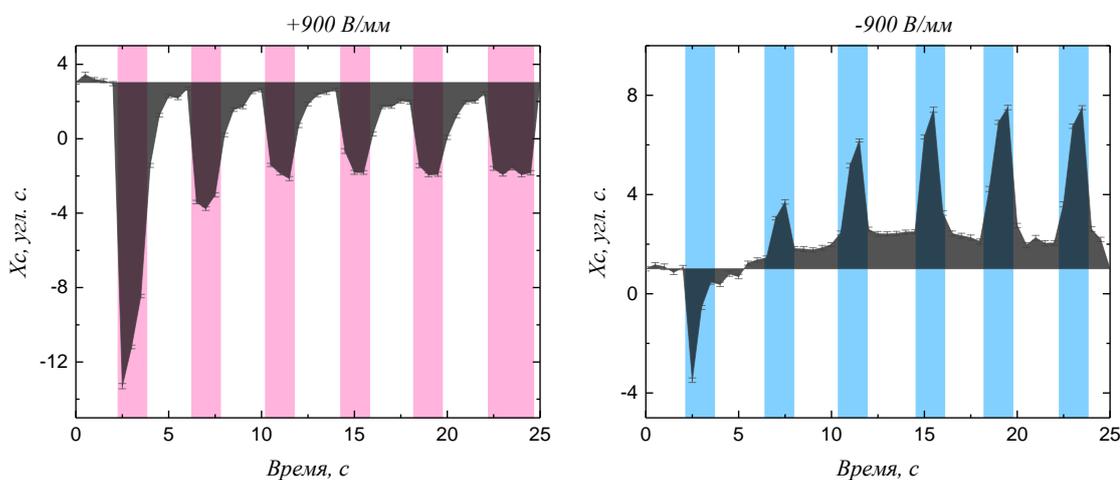


Рисунок 4.19. Результат многократного импульсного воздействия на кристалл полем 900 В/мм (области выделены цветом) по данным времяразрешающей дифрактометрии с использованием элемента АИРО.

4.7. Основные результаты и выводы главы 4

В данной главе проведены исследования изменения дефектной структуры в монокристаллах тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) во внешнем электрическом поле. Наблюдается эффект существенного искажения профилей пиков КДО и изменения их параметров. Результаты двухкристальной традиционной и времяразрешающей дифрактометрии дополнены измерениями ВАХ, кинетики проводимости в кристалле и топографией.

Приложение электрического поля в направлении полярной оси в диапазоне до 180 В/мм оказывает обратимое воздействие, проявляющееся в уширении КДО, которое связано с быстрым процессом миграции ионов лития под воздействием внешнего поля и релаксацией заряда при снятии поля. Приложение больших полей с напряженностью до $E = 1,36$ кВ/мм вызывает перемещение кислородных вакансий с существенно большей (в 5 раз) энергией активации. При этом электрическое поле вызывает не только уширение кривой дифракционного отражения рентгеновского излучения, характеризующее изменение дефектной структуры кристалла, но и сдвиг максимума этой кривой, что свидетельствует об изменении параметра кристаллической решетки за счет оттока существенно более крупных чем литий вакансий кислорода. Данный процесс структурной реорганизации является квазиобратимым. Частичное восстановление дефектной структуры, выраженное в виде релаксации полуширины и формы пиков к исходным значениям, было зарегистрировано спустя 12 месяцев после первоначальных измерений.

С помощью времяразрешающей рентгенодифракционной методики выявлено несколько процессов, различающихся по кинетике протекания: быстрый – с характерным временем порядка десятков миллисекунд и медленный – с временами порядка нескольких секунд и более. По изменению интегральной интенсивности кратных порядков дифракционного отражения при воздействии полем обеих полярностей зафиксировано формирование областей локализации пространственного заряда у поверхностей, а также характерные времена процесса. Скопление у поверхностей образца носителей заряда разного типа (ионов лития и кислородных вакансий) при противоположных полярностях прикладываемого электрического поля хорошо согласуется с наблюдаемым различием в характере изменений дефектной структуры.

Выводы:

1. В монокристаллах тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) обнаружена перестройка дефектной структуры при воздействии на кристалл постоянным электрическим полем высокой напряженности, исследованная при помощи рентгеновской дифракции и электрофизических измерений.

2. Эффект обусловлен двумя типами ионной проводимости (Li^+ и V_O^{2+}), имеет пороговое значение и сильно зависит от напряженности внешнего электрического поля.

3. При помощи времяразрешающей дифрактометрии разделены вклады двух типов носителей заряда и изучена динамика процесса в начальный момент формирования экранирующего слоя за счет перераспределения мобильных ионов лития с временным разрешением 2 мс.

4. Существенное различие в соотношении интегральных интенсивностей кратных дифракционных порядков демонстрирует локализацию областей пространственного заряда у анода и катода. Наиболее сильные различия наблюдаются у катода, что соответствует накоплению ионов лития.

5. Длительное приложение полей высокой напряженности вызывает в кристаллах тетрабората лития квазиобратимые структурные изменения с эффектом памяти, вызванные миграцией кислородных вакансий.

Результаты главы 4 апробированы в работах [А6] и [А14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении стоит отметить, что помимо парателлурита и тетрабората лития проводились аналогичные эксперименты на многих других кристаллических материалах с целью обнаружения описанных в работе эффектов. Далеко не все кристаллы демонстрируют подобные эффекты уширения КДО и изменения других характеристик в условиях воздействия внешним электрическим полем. Релаксационное уширение пика демонстрируют только некоторые из них, при этом определяющим параметром является удельное сопротивление и тип ионной проводимости. В табл. 5.1 представлены сводные результаты.

Таблица 5.1. Сравнение изменения характеристик различных кристаллов в условиях постоянного внешнего электрического поля.

Кристалл [направление]	Пьезомодуль d , пКл/В	Сопротивление ρ , Ом·м	Уширение КДО FWHM, угл. с.	Время τ , с
La₃Ga₅SiO₁₄ [110]	$d_{11} = -d_{12} = 6,25$ $d_{14} = -3,65$	$3 \cdot 10^{15}$ @300 В/мм	0 @3 кВ/мм 220, 440	∞
La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ [110]	$d_{11} = -d_{12} = 6,5$ $d_{14} = -4,1$	$6 \cdot 10^{14}$ @300 В/мм	0 @3 кВ/мм 220, 440	∞
LiNbO₃, [001]	$d_{31} = d_{32} = -0,87$ $d_{33} = 6,0$	10^{12}	0 @1 кВ/мм 006, 0012	∞
TeO₂ [110]	$d'_{14} = 8,13$	$2,7 \cdot 10^{11}$ @295 В/мм	30-40 @1 кВ/мм 220, 440	800 - 1000
[100]	$d_{14} = 8,13$	$2,6 \cdot 10^{11}$ @295 В/мм	40 @1 кВ/мм 200	300
[001]	—	$5,7 \cdot 10^{12}$ @295 В/мм	0 @1 кВ/мм 008	∞
Li₂B₄O₇ [001]	$d_{31} = d_{32} = -2,02$ $d_{33} = 20,4$	$1,6 \cdot 10^7$ @360 В/мм	90 @1,35 кВ/мм 004	Li ⁺ : 0,003 V _O ²⁺ : 100
SBN [001]	$d_{33} = 165,0$	10^{11}	10 @160 В/мм 002	60

ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

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.

2. Разработан метод времяразрешающего рентгенодифракционного картирования обратного пространства в условиях воздействия внешнего электрического поля на кристалл.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. Обнаружена перестройка дефектной структуры тетрабората лития за счет внешнего электрического поля. Эффект обусловлен двумя типами носителей заряда (Li^+ и V_O^{2+}), имеет пороговое значение и сильно зависит от напряженности поля.

7. 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Peterson I.R. Langmuir-Blodgett films / Peterson I.R. // Journal of Physics D: Applied Physics – 1990. – Т. 23 – № 4 – С.379–395.
2. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Алферов Ж.И. // Физика и техника полупроводников – 1998. – Т. 32 – № 1 – С.3–18.
3. Novoselov K.S. Two-dimensional atomic crystals / Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A.K. // Proceedings of the National Academy of Sciences – 2005. – Т. 102 – № 30 – С.10451–10453.
4. Мяздриков О.А. Электреты / О. А. Мяздриков, В. Е. Манойлов – М.; Л.: Госкомэнергоиздат, 1962. – 99с.
5. Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела: в 2 томах. Том 1 / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин – СПб.: Изд-во С. – Петерб. ун-та, 2000. – 616с.
6. Ковальчук М.В. Возникновение необычных неферроидных доменов в кристаллах TeO_2 под действием внешнего электрического поля / Ковальчук М.В., Благов А.Е., Куликов А.Г., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В. // Кристаллография – 2014. – Т. 59 – № 6 – С.950–954.
7. Chua L. Memristor-The missing circuit element / Chua L. // IEEE Transactions on Circuit Theory – 1971. – Т. 18 – № 5 – С.507–519.
8. Kazimirov A.Y. New possibilities of the x-ray standing wave method in multiple diffraction of synchrotron radiation / Kazimirov A.Y., Kovalchuk M. V., Kharitonov I.Y., Samoilova L. V., Ishikawa T., Kikuta S. // Review of Scientific Instruments – 1992. – Т. 63 – № 1 – С.1019–1022.
9. Благов А.Е. Измерение пьезоэлектрических констант кристалла лантан-галлиевого танталата рентгенодифракционными методами / Благов А.Е., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Ковальчук М.В. // Кристаллография – 2013. – Т. 58 – № 1 – С.51–56.
10. Ковальчук М.В. Новый метод измерения КДО в рентгеновской дифрактометрии с помощью ультразвуковой модуляции параметра

- решетки / Ковальчук М.В., Таргонский А.В., Благов А.Е., Занавескина И.С., Писаревский Ю.В. // Кристаллография – 2011. – Т. 56 – № 5 – С.886–889.
11. Raman C. V. The Indian Science Congress / Raman C. V. // Nature – 1923. – Т. 111 – № 2786 – С.413–413.
 12. Ferraro J.R. Introductory Raman Spectroscopy: Second Edition / J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown – Elsevier Inc., 2003. – 1–434с.
 13. Edwards H.G.M. Modern Raman spectroscopy—a practical approach. Ewen Smith and Geoffrey Dent. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2005. Pp. 210. ISBN 0 471 49668 5 (cloth, hb); 0 471 49794 0 (pbk) / Edwards H.G.M. // Journal of Raman Spectroscopy – 2005. – Т. 36 – № 8 – С.835–835.
 14. Сивухин Д.В. Общий курс физики 3 том / Д. В. Сивухин – Москва: Физматлит, 1989. – 656с.
 15. Бельшева Т.В. Особенности электрических и фотоэлектрических свойств пленок нанокристаллических оксидов индия и цинка / Бельшева Т.В., Иким М.И., Ильин А.С., Кашкаров П.К., Мартышов М.Н., Paltiel Y., Трахтенберг Л.И., Фантина Н.П., Форш П.А. // Химическая физика – 2016. – Т. 35 – № 10 – С.42–48.
 16. Forsh E.A. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains / Forsh E.A., Abakumov A.M., Zaytsev V.B., Konstantinova E.A., Forsh P.A., Rummyantseva M.N., Gaskov A.M., Kashkarov P.K. // Thin Solid Films – 2015. – Т. 595 – № 2015 – С.25–31.
 17. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л. П. Павлов – Москва: Высшая школа, 1987. Вып. Изд. 2-е, – 238с.
 18. Forsh E.A. Charge carrier transport mechanisms in nanocrystalline indium oxide / Forsh E.A., Marikutsa A.V., Martyshov M.N., Forsh P.A., Rummyantseva M.N., Gaskov A.M., Kashkarov P.K. // Thin Solid Films – 2014. – Т. 558 – С.320–325.
 19. Barsoukov E. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications

- / E. Barsoukov, J. R. Macdonald – Hoboken, United States: John Wiley and Sons Ltd, 2018. Вып. 3rd Editio– 560с.
20. Barkla C.G. LXXVI. Secondary Röntgen radiation / Barkla C.G. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science – 1906. – Т. 11 – № 66 – С.812–828.
 21. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Том 1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии. // – 1979. – 384с.
 22. Friedrich W. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen / Friedrich W., Knipping P., Laue M. // Annalen der Physik – 1913. – Т. 346 – № 10 – С.971–988.
 23. Laue M. Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen / Laue M. // Annalen der Physik – 1913. – Т. 346 – № 10 – С.989–1002.
 24. Bragg W.L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal / Bragg W.L. // Proceedings of the Cambridge Philosophical Society – 1929. – Т. 17 – С.43–57.
 25. Bragg W.L. The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays / Bragg W.L. // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character – 1913. – Т. 89 – С.248–277.
 26. Wulff G. Über die Krystallröntgenogramme / Wulff G. // Physikalische Zeitschrift – 1913. – Т. 14 – С.217–220.
 27. Authier A. Dynamical theory of x-ray diffraction / A. Authier – Oxford University Press, 2004.– 674с.
 28. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика / З. Г. Пинскер – Москва: Наука, 1982.– 390с.
 29. Bowen D.K. (David K. High resolution X-ray diffractometry and topography / D. K. (David K. Bowen, B. K. (Brian K. Tanner – Taylor & Francis, 1998.– 252с.
 30. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в

- неидеальных кристаллах / М. А. Кривоглаз – Киев: Наукова Думка, 1983.– 408с.
31. Афанасьев А.М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев / А. М. Афанасьев – Москва: Наука, 1989.– 151с.
 32. Holý V. Diffuse x-ray scattering from misfit dislocations in SiGe epitaxial layers with graded Ge content / Holý V., Li J.H., Bauer G., Schäffler F., Herzog H.J. // *Journal of Applied Physics* – 1995. – Т. 78 – № 8 – С.5013–5021.
 33. Ломов А.А. Структура слоев пористого германия по данным высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии / Ломов А.А., Бушуев В.А., Караванский В.А., Бейлис С. // *Кристаллография* – 2003. – Т. 48 – № 2 – С.362–371.
 34. Ломов А.А. Исследование шероховатостей поверхности и границ раздела пористого кремния высокоразрешающими рентгеновскими методами / Ломов А.А., Бушуев В.А., Караванский В.А. // *Кристаллография* – 2000. – Т. 45 – № 5 – С.915–920.
 35. Fewster P.F. Absolute Lattice-Parameter Measurement / Fewster P.F., Andrew N.L. // *Journal of Applied Crystallography* – 1995. – Т. 28 – № 4 – С.451–458.
 36. Chahine G.A. Imaging of strain and lattice orientation by quick scanning X-ray microscopy combined with three-dimensional reciprocal space mapping / Chahine G.A., Richard M.-I., Homs-Regojo R.A., Tran-Caliste T.N., Carbone D., Jacques V.L.R., Grifone R., Boesecke P., Katzer J., Costina I., Djazouli H., Schroeder T., Schüllli T.U. // *Journal of Applied Crystallography* – 2014. – Т. 47 – № 2 – С.762–769.
 37. Kaganer V.M. X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in heteroepitaxial structures / Kaganer V.M., Köhler R., Schmidbauer M., Opitz R., Jenichen B. // *Physical Review B* – 1997. – Т. 55 – № 3 – С.1793–1810.
 38. Nesterets Y.I. The statistical kinematical theory of X-ray diffraction as applied to reciprocal-space mapping / Nesterets Y.I., Punegov V.I. // *Acta*

- Crystallographica Section A Foundations of Crystallography – 2000. – Т. 56 – № 6 – С.540–548.
39. Holý V. X-ray triple-crystal diffractometry of defects in epitaxial layers / Holý V., Wolf K., Kastner M., Stanzl H., Gebhardt W. // Journal of Applied Crystallography – 1994. – Т. 27 – № 4 – С.551–557.
40. Ломов А.А. Асимптотическое диффузное рассеяние рентгеновских лучей в монокристаллах GaAs, легированных кремнием / Ломов А.А., Бушуев В.А., Имамов Р.М., Бокки К., Францози П. // Кристаллография – 1999. – Т. 44 – № 4 – С.674–683.
41. Илюшин А.С. Дифракционный структурный анализ в 2 ч. Часть 2: учебное пособие для вузов - 2-е изд., испр. и доп. / А. С. Илюшин, А. П. Орешко – Москва: Издательство Юрайт, 2018. – 299с.
42. Berg W.L. Überein röntgenographische Methode zur von Gitterstörungen an Kristallen / Berg W.L. // Naturwissenschaften – 1931. – Т. 19 – С.391–396.
43. Barrett C.S. Laue Spots from Perfect, Imperfect and Oscillating Crystals / Barrett C.S. // Physical Review – 1931. – Т. 38 – С.832–833.
44. Lang A.R. The projection topograph: a new method in X-ray diffraction microradiography / Lang A.R. // Acta Crystallographica – 1959. – Т. 12 – № 3 – С.249–250.
45. Buzanov O.A. Crystal growth and optical properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals / Buzanov O.A., Kozlova N.S., Kozlova A.P., Zabelina E. V., Blagov A.E., Eliovich Y.A., Kulikov A.G., Targonsky A. V. // Japanese Journal of Applied Physics – 2018. – Т. 57 – № 11S – С.11UD08.
46. Yagupov S. Development of a Synthesis Technique and Characterization of High-Quality Iron Borate FeBO_3 Single Crystals for Applications in Synchrotron Technologies of a New Generation / Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K., Mogilenec Y., Snegirev N., Marchenkov N. V., Kulikov A.G., Eliovich Y.A., Frolov K. V., Ogarkova Y.L., Lyubutin I.S. // Crystal Growth & Design – 2018. – Т. 18 – № 12 – С.7435–7440.
47. Snegirev N. Ferro-gallium borate single crystals for nuclear resonance

- synchrotron experiments / Snegirev N., Mogilenec Y., Seleznyova K., Nauhatsky I., Strugatsky M., Yagupov S., Kulikov A.G., Zolotov D., Marchenkov N. V., Frolov K. V., Lyubutin I.S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2019. – Т. 525 – № 1 – С.012048.
48. Золотов Д.А. Возможность выявления пространственного расположения одиночных дислокаций методом топо-томографии на лабораторных установках / Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Елфимов Д.А., Асадчиков В.Е., Чуховский Ф.Н. // Кристаллография – 2017. – Т. 62 – № 1 – С.12–16.
49. Куликов А.Г. Рентгенотопографические исследования кварцевых резонаторов с “тройным” электродом / Куликов А.Г., Марченков Н.В., Благоев А.Е., Кожемякин К.Г., Насонов М.Ю., Пашков С.С., Писаревский Ю.В., Черпухина Г.Н. // Акустический журнал – 2016. – Т. 62 – № 6 – С.675–680.
50. Благоев А.Е. Особенности разработки микроминиатюрных кварцевых резонаторов с полосковыми пьезоэлементами / Благоев А.Е., Дёмин С., Калоян А., Кожемякин К.Г., Подурец К., Куликов А.Г., Марченков Н.В., Пашков С.С., Писаревский Ю.В., Скворцова М., Южалкин А. // Компоненты и технологии – 2017. – Т. 2 – С.17–25.
51. Vig J.R. Quartz_Crystal_Resonators_and_Oscillators_a_Tutorial / Vig J.R. // Lect. Notes – 2004. – Т. 1 – № January – С.1–308.
52. Debye P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. / Debye P., Scherrer P. // Phys. Zeit. – 1916. – Т. 17 – С.277–283.
53. Hull. A.W. A New Method of X-Ray Crystal Analysis / Hull. A.W. // Physical Review – 1917. – Т. 10 – № 6 – С.661–696.
54. Pawley G.S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans / Pawley G.S. // Journal of Applied Crystallography – 1981. – Т. 14 – № 6 – С.357–361.
55. Lartigue C. A new study of the structure of LaNi₅D_{6.7} using a modified Rietveld method for the refinement of neutron powder diffraction data / Lartigue C., Bail A. Le, Percheron-Guegan A. // Journal of The Less-Common Metals – 1987. – Т. 129 – № C – С.65–76.

56. Bail A. Le Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction / Bail A. Le, Duroy H., Fourquet J.L. // *Materials Research Bulletin* – 1988. – Т. 23 – № 3 – С.447–452.
57. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / Rietveld H.M. // *Acta Crystallographica* – 1967. – Т. 22 – № 1 – С.151–152.
58. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / Rietveld H.M. // *Journal of Applied Crystallography* – 1969. – Т. 2 – № 2 – С.65–71.
59. Isomae S. Lattice-parameter measurement technique for single crystals using two lattice planes, and its application to Gd₃Ga₅O₁₂ single crystals / Isomae S., Kishino S., Takagi K., Ishii M., Maki M. // *Journal of Applied Crystallography* – 1976. – Т. 9 – № 4 – С.342–346.
60. Благоев А.Е. Измерение локальных значений параметров решетки кристаллов средних сингоний с использованием нескольких компланарных рефлексов / Благоев А.Е., Декапольцев М.В., Ковальчук М.В., Лидер В.В., Писаревский Ю.В., Просеков П.А. // *Кристаллография* – 2010. – Т. 55 – № 6 – С.1133–1138.
61. Марченков Н.В. Изучение дефектной структуры кристалла парателлурита с помощью многоволновой дифракции и стандартной двухволновой дифрактометрии / Марченков Н.В., Благоев А.Е., Ломонов В.А., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. // *Кристаллография* – 2013. – Т. 58 – № 2 – С.181–184.
62. Kazimirov A.Y. Investigation of surface-layer structure of single crystals with triple-crystal X-ray diffractometry / Kazimirov A.Y., Kovalchuk M. V., Kohn V.G. // *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* – 1990. – Т. 46 – № 8 – С.643–649.
63. Holý V. Triple crystal x-ray diffractometry of periodic arrays of semiconductor quantum wires / Holý V., Tapfer L., Koppensteiner E., Bauer G., Lage H., Brandt O., Ploog K. // *Applied Physics Letters* – 1993. – Т. 63 –

- № 23 – С.3140–3142.
64. Irzhak D. Piezoelectric strain coefficients in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$ and $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals / Irzhak D., Roshchupkin D. V. // *AIP Advances* – 2013. – Т. 3 – № 10 – С.102108.
 65. Иржак Д.В. Измерение независимых пьезоэлектрических и упругих констант кристалла КТГС с использованием метода рентгеновской дифрактометрии / Иржак Д.В., Рошчупкин Д.В., Фахртдинов Р.Р. // *Заводская лаборатория* – 2013. – Т. 79 – № 11 – С.26–29.
 66. Hanzig J. Migration-induced field-stabilized polar phase in strontium titanate single crystals at room temperature / Hanzig J., Zschornak M., Hanzig F., Mehner E., Stöcker H., Abendroth B., Röder C., Talkenberger A., Schreiber G., Rafaja D., Gemming S., Meyer D.C. // *Physical Review B* – 2013. – Т. 88 – № 2 – С.024104.
 67. Благоев А.Е. Эволюция кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей в кристаллах парателлурита и фторида лития при воздействии интенсивным ультразвуком / Благоев А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., Элиович Я.А., Ковальчук М.В. // *Физика твердого тела* – 2017. – Т. 59 – № 5 – С.947–950.
 68. Holý V. On the Integrated Intensity of X-Ray Diffraction in Crystals with Randomly Distributed Defects / Holý V., Kuběna J. // *physica status solidi (b)* – 1989. – Т. 151 – № 1 – С.23–28.
 69. Baryakhtar V.G. Total integrated intensity of Bragg-diffracted synchrotron radiation for crystals with defects / Baryakhtar V.G., Kovalchuk M.V., Litvinov Y.M., Molodkin V.B., Nemoshkalenko V.V., Olikhovskii S.I., Kislovskii E.N., Nizkova A.I. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* – 1991. – Т. 308 – № 1–2 – С.291–293.
 70. Tsoutsouva M.G. Characterization of defects in mono-like silicon for photovoltaic applications using X-ray Bragg diffraction imaging / Tsoutsouva M.G., Oliveira V.A., Baruchel J., Camel D., Marie B., Lafford T.A. // *Journal*

- of Applied Crystallography – 2015. – Т. 48 – С.645–654.
71. Stolow A. Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy / Stolow A., Bragg A.E., Neumark D.M. // Chemical Reviews – 2004. – Т. 104 – № 4 – С.1719–1758.
 72. Lacoursière J. Time-resolved pump-probe photoelectron spectroscopy of helium using a mode-locked laser synchronized with synchrotron radiation pulses / Lacoursière J., Meyer M., Nahon L., Morin P., Larzillière M. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment – 1994. – Т. 351 – № 2–3 – С.545–553.
 73. Srajer V. Photolysis of the Carbon Monoxide Complex of Myoglobin: Nanosecond Time-Resolved Crystallography / Srajer V., Teng T. -y., Ursby T., Pradervand C., Ren Z., Adachi S. -i., Schildkamp W., Bourgeois D., Wulff M., Moffat K. // Science – 1996. – Т. 274 – № 5293 – С.1726–1729.
 74. Chapman H.N. Diffraction before destruction / Chapman H.N., Caleman C., Timneanu N. // Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences – 2014. – Т. 369 – № 1647 – С.20130313.
 75. Barty A. Self-terminating diffraction gates femtosecond X-ray nanocrystallography measurements / Barty A., Caleman C., Aquila A., Chapman H.N. // Nature Photonics – 2012. – Т. 6 – № 1 – С.35–40.
 76. Энтин И.Р. Эффект резонансного подавления ультразвуком аномального прохождения рентгеновских лучей / Энтин И.Р. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики – 1977. – Т. 26 – № 5 – С.392–395.
 77. Ассур К.П. Влияние ультразвуковых колебаний на динамическую дифракцию рентгеновских лучей в геометрии Брэгга / Ассур К.П., Энтин И.Р. // Физика твердого тела – 1982. – Т. 24 – № 7 – С.2122–2129.
 78. Kikuta S. High Frequency Time Modulation of X-Ray beam Diffracted from a LiNBO₃ Crystal by Surface Acoustic Waves / Kikuta S., Takahashi T., Nakatani S. // Japanese Journal of Applied Physics – 1984. – Т. 23 – № 4 –

- C.L193–L196.
79. Roshchupkin D. V. X-ray space modulation by diffraction on an ultrasonic superlattice / Roshchupkin D. V., Brunel M., Bergevin F. de, Erko A.I. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B – 1992. – Т. 72 – № 3–4 – С.471–476.
 80. Berolo O. X-Ray Topographical Representation of Surface Acoustic Waves Phoenix, USA, 1977. – 98–103с.
 81. Whatmore R.W. Direct imaging of travelling Rayleigh waves by stroboscopic X-ray topography / Whatmore R.W., Goddard P.A., Tanner B.K., Clark G.F. // Nature – 1982. – Т. 299 – № 5878 – С.44–46.
 82. Tucoulou R. High frequency electro-acoustic chopper for synchrotron radiation / Tucoulou R., Roshchupkin D. V., Schelokov I.A., Brunel M., Ortega L., Ziegler E., Lingham M., Mouget C., Douillet S. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 1997. – Т. 132 – № 1 – С.207–213.
 83. Tucoulou R. High-frequency X-ray beam chopper based on diffraction by surface acoustic waves / Tucoulou R., Roshchupkin D. V., Mathon O., Schelokov I.A., Brunel M., Ziegler E., Morawe C. // Journal of Synchrotron Radiation – 1998. – Т. 5 – № 6 – С.1357–1362.
 84. Носик В.Л. Рентгеновские элементы, основанные на колеблющихся кристаллах / Носик В.Л., Ковальчук М.В. // Поверхность – 2000. – Т. 1 – С.91–98.
 85. Благов А.Е. Развитие методов рентгеновской дифракционной диагностики конденсированных сред в условиях динамических воздействий: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 01.04.18 / А. Е. Благов – Москва, 2016.– 417с.
 86. Благов А.Е. Исследование возможностей управления рентгеновским пучком с помощью кристалла, подвергнутого длинноволновым ультразвуковым колебаниям / Благов А.Е., Ковальчук М.В., Кон В.Г., Лидер В.В., Писаревский Ю.В. // Журнал экспериментальной и

- теоретической физики – 2005. – Т. 128 – № 5 – С.893–903.
87. Благов А.Е. Рентгеноакустические резонаторы для управления пространственными характеристиками рентгеновского излучения / Благов А.Е., Даринский А.Н., Ковальчук М.В., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Таргонский А.В. // Акустический журнал – 2013. – Т. 59 – № 5 – С.561–568.
 88. Благов А.Е. Быстрая ультразвуковая перестройка длины волны в рентгеновском эксперименте / Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. // Кристаллография – 2016. – Т. 61 – № 2 – С.191–194.
 89. Nakamura K. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer / Nakamura K., Shimizu H. // Ferroelectrics – 1989. – Т. 93 – № 1 – С.211–216.
 90. Bykov A.S. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method / Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N., Kiselev D.A., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. // Russian Microelectronics – 2014. – Т. 43 – № 8 – С.536–542.
 91. Благов А.Е. Электромеханический рентгенооптический элемент на основе безгистерезисного монокристаллического биморфа / Благов А.Е., Быков А.С., Кубасов И.В., Малинкович М.Д., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., Элиович Я.А., Ковальчук М.В. // Приборы и техника эксперимента – 2016. – Т. 43 – № 5 – С.109–114.
 92. Lissalde F. X-ray determination of piezoelectric coefficient in lithium niobate / Lissalde F., Peuzin J.C. // Ferroelectrics – 1976. – Т. 14 – № 1 – С.579–582.
 93. Guillot R. Diffraction measurements from crystals under electric fields: Instrumentation / Guillot R., Allé P., Fertey P., Hansen N.K., Elkaïm E. // Journal of Applied Crystallography – 2002. – Т. 35 – № 3 – С.360–363.
 94. Bastie P. Differential γ -ray diffractometry: A new technique to investigate ferroelectric-ferroelastic crystals in cyclic fields / Bastie P., Bornarel J., Lissalde F. // Ferroelectrics – 1978. – Т. 21 – № 1 – С.451–453.

95. Harrison R.J. Application of real-time, stroboscopic x-ray diffraction with dynamical mechanical analysis to characterize the motion of ferroelastic domain walls / Harrison R.J., Redfern S.A.T., Buckley A., Salje E.K.H. // *Journal of Applied Physics* – 2004. – T. 95 – № 4 – C.1706–1717.
96. Eckold G. Stroboscopic neutron diffraction from spatially modulated systems / Eckold G., Gibhardt H., Caspary D., Elter P., Elisbihani K. // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* – 2003. – T. 218 – № 2 – C.144–153.
97. Gorfman S. X-ray diffraction study of the piezoelectric properties of BiB3O6 single crystals / Gorfman S., Schmidt O., Pietsch U., Becker P., Bohatý L. // *Zeitschrift für Kristallographie* – 2007. – T. 222 – № 8.
98. Gorfman S. Time-resolved x-ray diffraction study of the piezoelectric crystal response to a fast change of an applied electric field / Gorfman S., Schmidt O., Ziolkowski M., Kozirowski M. von, Pietsch U. // *Journal of Applied Physics* – 2010. – T. 108 – № 6 – C.064911.
99. Gorfman S. Crystallography under External Electric Field / Gorfman S., Schmidt O., Tsirelson V., Ziolkowski M., Pietsch U. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* – 2013. – T. 639 – № 11 – C.1953–1962.
100. Choe H. Combining high time and angular resolutions: time-resolved X-ray powder diffraction using a multi-channel analyser detector / Choe H., Gorfman S., Hinterstein M., Ziolkowski M., Knapp M., Heidbrink S., Vogt M., Bednarcik J., Berghäuser A., Ehrenberg H., Pietsch U. // *Journal of Applied Crystallography* – 2015. – T. 48 – № 3 – C.970–974.
101. Choe H. Multichannel FPGA-Based Data-Acquisition-System for Time-Resolved Synchrotron Radiation Experiments / Choe H., Gorfman S., Heidbrink S., Pietsch U., Vogt M., Winter J., Ziolkowski M. // *IEEE Transactions on Nuclear Science* – 2017. – T. 64 – № 6 – C.1320–1326.
102. Gorfman S. Sub-microsecond X-ray crystallography: techniques, challenges, and applications for materials science / Gorfman S. // *Crystallography Reviews* – 2014. – T. 20 – № 3 – C.210–232.
103. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов / О. Г. Козлова –

- Издательство Московского Университета, 1973.– 327с.
104. Шаскольская М.П. Кристаллография. Учебное пособие для вузов / М. П. Шаскольская – Москва: Высшая Школа, 1984.– 376с.
 105. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель – Москва: Наука, 1978.– 792с.
 106. Pasierb P. Comparison of the chemical diffusion of undoped and Nb-doped SrTiO₃ / Pasierb P., Komornicki S., Rekas M. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 1999. – Т. 60 – № 11 – С.1835–1844.
 107. Kröger F.A. Relations between the concentrations of imperfections in solids / Kröger F.A., Vink H.J. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 1958. – Т. 5 – № 3 – С.208–223.
 108. Neagu D. Enhancing Electronic Conductivity in Strontium Titanates through Correlated A and B-Site Doping / Neagu D., Irvine J.T.S. // Chemistry of Materials – 2011. – Т. 23 – № 6 – С.1607–1617.
 109. Blanc J. Electrocoloration in SrTiO₃: Vacancy Drift and Oxidation-Reduction of Transition Metals / Blanc J., Staebler D.L. // Physical Review B – 1971. – Т. 4 – № 10 – С.3548–3557.
 110. Yoo H.-I. Electrocoloration and oxygen vacancy mobility of BaTiO₃ / Yoo H.-I., Chang M.-W., Oh T.-S., Lee C.-E., Becker K.D. // Journal of Applied Physics – 2007. – Т. 102 – № 9 – С.093701.
 111. Menesklou W. High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO₃ / Menesklou W., Schreiner H.-J., Härdtl K.H., Ivers-Tiffée E. // Sensors and Actuators B: Chemical – 1999. – Т. 59 – № 2–3 – С.184–189.
 112. Szot K. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃ / Szot K., Speier W., Bihlmayer G., Waser R. // Nature Materials – 2006. – Т. 5 – № 4 – С.312–320.
 113. Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides / Sawa A. // Materials Today – 2008. – Т. 11 – № 6 – С.28–36.
 114. Waser R. Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges / Waser R., Dittmann R., Staikov G.,

- Szot K. // *Advanced Materials* – 2009. – T. 21 – № 25–26 – C.2632–2663.
115. Janousch M. Role of Oxygen Vacancies in Cr-Doped SrTiO₃ for Resistance-Change Memory / Janousch M., Meijer G.I., Staub U., Delley B., Karg S.F., Andreasson B.P. // *Advanced Materials* – 2007. – T. 19 – № 17 – C.2232–2235.
116. Beck A. Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications / Beck A., Bednorz J.G., Gerber C., Rossel C., Widmer D. // *Applied Physics Letters* – 2000. – T. 77 – № 1 – C.139–141.
117. Hamaguchi M. Electric-field-induced resistance switching universally observed in transition-metal-oxide thin films / Hamaguchi M., Aoyama K., Asanuma S., Uesu Y., Katsufuji T. // *Applied Physics Letters* – 2006. – T. 88 – № 14.
118. Liu S.Q. Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films / Liu S.Q., Wu N.J., Ignatiev A. // *Applied Physics Letters* – 2000. – T. 76 – № 19 – C.2749–2751.
119. Baikalov A. Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the Ag-Pr 0.7Ca_{0.3}MnO₃ interface / Baikalov A., Wang Y.Q., Shen B., Lorenz B., Tsui S., Sun Y.Y., Xue Y.Y., Chu C.W. // *Applied Physics Letters* – 2003. – T. 83 – № 5 – C.957–959.
120. Alvarado S.F. Electroluminescence in SrTiO₃:Cr single-crystal nonvolatile memory cells / Alvarado S.F., Mattina F. La, Bednorz J.G. // *Applied Physics A: Materials Science and Processing* – 2007. – T. 89 – № 1 – C.85–89.
121. Watanabe Y. Current-driven insulator-conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO₃ single crystals / Watanabe Y., Bednorz J.G., Bietsch A., Gerber C., Widmer D., Beck A., Wind S.J. // *Applied Physics Letters* – 2001. – T. 78 – № 23 – C.3738–3740.
122. Hanzig J. The anisotropy of oxygen vacancy migration in SrTiO₃ / Hanzig J., Zschornak M., Mehner E., Hanzig F., Münchgesang W., Leisegang T., Stöcker H., Meyer D.C. // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 2016. – T. 28 – № 22 – C.225001.

123. Khanbabaee B. Large piezoelectricity in electric-field modified single crystals of SrTiO₃ / Khanbabaee B., Mehner E., Richter C., Hanzig J., Zschornak M., Pietsch U., Stöcker H., Leisegang T., Meyer D.C., Gorfman S. // *Applied Physics Letters* – 2016. – T. 109 – № 22 – C.222901.
124. Richter C. Picometer polar atomic displacements in strontium titanate determined by resonant X-ray diffraction / Richter C., Zschornak M., Novikov D., Mehner E., Nentwich M., Hanzig J., Gorfman S., Meyer D.C. // *Nature Communications* – 2018. – T. 9 – № 1 – C.178.
125. Pennycook T.J. Origin of colossal ionic conductivity in oxide multilayers: Interface induced sublattice disorder / Pennycook T.J., Beck M.J., Varga K., Varela M., Pennycook S.J., Pantelides S.T. // *Physical Review Letters* – 2010. – T. 104 – № 11.
126. Chroneos A. Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: Mechanistic insights from atomistic simulations // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – T. 4. – № 8. – 2774–2789c.
127. Han J.W. Mechanism for enhanced oxygen reduction kinetics at the (La,Sr)CoO_{3-δ}/(La,Sr)₂CoO_{4+δ} hetero-interface / Han J.W., Yildiz B. // *Energy and Environmental Science* – 2012. – T. 5 – № 9 – C.8598–8607.
128. Lei Y. Visible-light-enhanced gating effect at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface / Lei Y., Li Y., Chen Y.S.Z., Xie Y.W., Chen Y.S.Z., Wang S.H., Wang J., Shen B.G., Pryds N., Hwang H.Y., Sun J.R. // *Nature Communications* – 2014. – T. 5 – № 1 – C.5554.
129. Känzig W. Space charge layer near the surface of a ferroelectric [13] // *Phys. Rev.* – 1955. – T. 98. – № 2. – 549–550c.
130. Bardeen J. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact / Bardeen J. // *Physical Review* – 1947. – T. 71 – № 10 – C.717–727.
131. Frenkel J. Kinetic theory of liquids / J. Frenkel – Oxford: Clarendon Press, 1946. – 488c.
132. Busch C. Electrical Conductivity and Refractive Index of Barium Titanate / Busch C., Flury H.F., Merz W. // *Helvetica Physica Acta* – 1948. – T. 21 –

- C.212.
133. Nomura S. D. C. Resistance of Barium Titanate and Its Solid Solutions Ceramics / Nomura S., Sawada S. // Journal of the Physical Society of Japan – 1950. – Т. 5 – № 4 – С.227–230.
 134. Weise E.K. On the electrical conductivity of some alkaline earth titanates / Weise E.K., Lesk I.A. // The Journal of Chemical Physics – 1953. – Т. 21 – № 5 – С.801–806.
 135. Anliker M. Behavior of Colloidal Seignettelectrics: III / Anliker M., Brugger H.R., Känzig W. // Helvetica Physica Acta – 1954. – Т. 27 – С.99.
 136. Jaccard A. Behaviour of colloidal seignette-electrics. I. Potassium phosphate KH_2PO_4 / Jaccard A., Känzig W., Peter M. // Helvetica Physica Acta – 1953. – Т. 26 – С.521.
 137. Joshi K.M. The diffuse double layer in mixed electrolytes / Joshi K.M., Parsons R. // Electrochimica Acta – 1961. – Т. 4 – № 2–4 – С.129–140.
 138. Chebotin V.N. Electrical double layer in solid electrolytes—theory: oxide electrolytes / Chebotin V.N., Remez I.D., Solovieva L.M., Karpachev S.V. // Electrochimica Acta – 1984. – Т. 29 – № 10 – С.1380–1388.
 139. Gouy M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte / Gouy M. // Journal de Physique Théorique et Appliquée – 1910. – Т. 9 – № 1 – С.457–468.
 140. Braus M. The theory of electrolytes. I. Freezing point depression and related phenomena (Translation) / Braus M. – 2019.
 141. Maxwell J. A treatise on electricity and magnetism / Maxwell J. – 1881.
 142. Бонч-Бруевич, В. Л. Калашников С.Г.Физика полупроводников / С. Г. Бонч-Бруевич, В. Л. Калашников – Москва: Мир, 1977.– 678с.
 143. Киселев В.Ф.Основы физики поверхности твердого тела / В. Ф. Киселев, С. Н. Козлов, А. В. Зотеев – Москва: Изд-во МГУ, физ. фак-т, 1999.– 284с.
 144. Губкин А.Н.Электреты / А. Н. Губкин – Москва: Наука, 1978.– 192с.
 145. Стурман Б.И.Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления / Б. И. Стурман, В. М. Фридкин –

- Москва: Наука, 1992.– 208с.
146. Электреты // под ред. Г. Сесслера. – Москва: Мир, 1983.– 487с.
 147. Ерашкин Г.В. Модель электрета с дискретным поверхностным зарядом / Ерашкин Г.В. // Электротехника – 1985. – Т. 7 – С.52–54.
 148. Dong S. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology / Dong S., Liu J.-M., Cheong S.-W., Ren Z. // *Advances in Physics* – 2015. – Т. 64 – № 5–6 – С.519–626.
 149. Pyatakov A.P. Magnetoelectric and multiferroic media / Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* – 2012. – Т. 182 – № 6 – С.593.
 150. Ковальчук М.В. Трехкристальный рентгеновский спектрометр для исследования структурного совершенства реальных кристаллов / Ковальчук М.В., Ковьев Э.К., Козелихин Ю.М., Миренский А.В., Шилин Ю.Н. // *Приборы и Техника эксперимента* – 1976. – Т. 1 – С.194–196.
 151. Stepanov S. X-Server [Электронный ресурс]. URL: <https://x-server.gmca.aps.anl.gov/>.
 152. Annaka S. Piezoelectric constants of α -quartz determined from dynamical X-ray diffraction curves / Annaka S., Nemoto A. // *Journal of Applied Crystallography* – 1977. – Т. 10 – № 4 – С.354–355.
 153. Kaminskii A.A. Investigation of trigonal $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$ crystals. I. Growth and optical Properties / Kaminskii A.A., Mill B. V., Khodzhabayyan G.G., Konstantinova A.F., Okorochkov A.I., Silvestrova I.M. // *Physica Status Solidi (a)* – 1983. – Т. 80 – № 1 – С.387–398.
 154. Kaminskii A.A. Investigation of trigonal $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$ crystals. II. Spectral laser and electromechanical properties / Kaminskii A.A., Silvestrova I.M., Sarkisov S.E., Denisenko G.A. // *Physica Status Solidi (a)* – 1983. – Т. 80 – № 2 – С.607–620.
 155. Bjørheim T.S. Protons in acceptor doped langasite, $La_3Ga_5SiO_{14}$ / Bjørheim T.S., Haugsrud R., Norby T. // *Solid State Ionics* – 2014. – Т. 264 – С.76–84.
 156. Bohm J. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: $La_3Ga_5SiO_{14}$ (LGS), $La_3Ga_5.5Nb_{0.5}O_{14}$

- (LGN), and $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_0.5\text{O}_{14}$ (LGT) / Bohm J., Heimann R.B., Hengst M., Roewer R., Schindler J. // *Journal of Crystal Growth* – 1999. – T. 204 – № 1–2 – C.128–136.
157. Bohm J. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Nb}_0.5\text{O}_{14}$ (LGN) and $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_0.5\text{O}_{14}$ (LGT) II. Piezoelectric and elastic properties / Bohm J., Chilla E., Flannery C., Fröhlich H.-J., Hauke T., Heimann R.B., Hengst M., Straube U. // *Journal of Crystal Growth* – 2000. – T. 216 – № 1–4 – C.293–298.
158. Pisarevsky Y. V. Elastic piezoelectric, dielectric properties of $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_0.5\text{O}_{14}$ single crystals, 1998. – 742–747c.
159. Mill B. V. Langasite-Type Materials: from Discovery to Present State Kansas City, MO, USA, 2000. – 133–144c.
160. Seh H. Defects and Transport in Langasite II: Donor-doped ($\text{La}_3\text{Ga}_4.75\text{Nb}_0.25\text{SiO}_{14}$) / Seh H., Tuller H.L. // *Journal of Electroceramics* – 2005. – T. 15 – № 3 – C.193–202.
161. Seh H. Defects and transport in langasite I: Acceptor-doped ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) / Seh H., Tuller H.L. // *Journal of Electroceramics* – 2006. – T. 16 – № 2 – C.115–125.
162. Аткин И.И. Xrayd [Электронный ресурс]. URL: <http://xrayd.ru/>.
163. Matsunami G. Multilayered LiNbO_3 actuator for XY-stage using a shear piezoelectric effect / Matsunami G., Kawamata A., Hosaka H., Morita T. // *Sensors and Actuators A: Physical* – 2008. – T. 144 – № 2 – C.337–340.
164. Filhol F. Resonant micro-mirror excited by a thin-film piezoelectric actuator for fast optical beam scanning / Filhol F., Defaÿ E., Divoux C., Zinck C., Delaye M.-T. // *Sensors and Actuators A: Physical* – 2005. – T. 123–124 – C.483–489.
165. Yoo J.H. Piezoelectric ceramic bimorph coupled to thin metal plate as cooling fan for electronic devices / Yoo J.H., Hong J. Il, Cao W. // *Sensors and Actuators A: Physical* – 2000. – T. 79 – № 1 – C.8–12.

166. Shur V.Y. Hysteresis-free high-temperature precise bimorph actuators produced by direct bonding of lithium niobate wafers / Shur V.Y., Baturin I.S., Mingaliev E.A., Zorikhin D. V., Udalov A.R., Greshnyakov E.D. // *Applied Physics Letters* – 2015. – Т. 106 – № 5 – С.053116.
167. Smith R.T. Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate / Smith R.T., Welsh F.S. // *Journal of Applied Physics* – 1971. – Т. 42 – № 6 – С.2219–2230.
168. Шубников А.В. Основы кристаллографии / А. В. Шубников, Е. Е. Флинт, Г. Б. Бокий / под ред. проф. А.В. Шубников. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940.– 487с.
169. Кэди У. Пьезоэлектричество и его практические применения / У. Кэди / под ред. П. с англ. Б.Н.Д. и В.П.К.П. ред. А.В. Шубникова. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1949.– 719с.
170. Kinsler L.E. *Fundamentals of Acoustics*-Wiley (2000).pdf / L. E. Kinsler, A. R. Frey, A. B. Coppens, J. V. Sandler – New York: John Wiley & Sons, 1999. Вып. 4th Editio– 0-471-84789-5с.
171. Uchino K. *Introduction to piezoelectric actuators and transducers* / Uchino K. – 2003.
172. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке / У. Мэзон / под ред. П. с англ. / П. ред. А.В.Ш. и С.Н. Ржевкина. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1952.– 448с.
173. Mori A. Ultra-wide-band tellurite-based fiber raman amplifier / Mori A., Masuda H., Shikano K., Shimizu M. // *Journal of Lightwave Technology* – 2003. – Т. 21 – № 5 – С.1300–1306.
174. Rivero C. Quantifying Raman gain coefficients in tellurite glasses / Rivero C., Richardson K., Stegeman R., Stegeman G., Cardinal T., Fargin E., Couzi M., Rodriguez V. // *Journal of Non-Crystalline Solids* – 2004. – Т. 345–346 – С.396–401.
175. Jose R. Tailoring of Raman gain bandwidth of tellurite glasses for designing

- gain-flattened fiber Raman amplifiers / Jose R., Qin G., Arai Y., Ohishi Y. // Journal of the Optical Society of America B – 2008. – T. 25 – № 3 – C.373.
176. Ceriotti M. Ab initio study of the vibrational properties of crystalline TeO₂: The α , β , and γ phases / Ceriotti M., Pietrucci F., Bernasconi M. // Physical Review B – 2006. – T. 73 – № 10 – C.104304.
177. Thomas P.A. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂ / Thomas P.A. // Journal of Physics C: Solid State Physics – 1988. – T. 21 – № 25 – C.4611–4627.
178. Champarnaud-Mesjard J.C. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ -TeO₂ / Champarnaud-Mesjard J.C., Blanchandin S., Thomas P.A., Mirgorodsky A., Merle-Méjean T., Frit B. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2000. – T. 61 – № 9 – C.1499–1507.
179. Lomonov V.A. The Microhardness and the Toughness Anisotropy of Paratellurite Single Crystals in the Tr — 650 °C Temperature Range / Lomonov V.A., Pisarevski Y. V., Sizova N.L., Silvestrova I.M., Dohnovskaya S.I., Cholokov M.N. // Crystal Research and Technology – 1992. – T. 27 – № 7 – C.981–987.
180. Silvestrova I.M. Temperature dependence of elastic properties of paratellurite / Silvestrova I.M., Pisarevsky Y. V., Senyushenkov P.A., Krupny A.I., Voszka R., Földvári I., Janszky J., Pisarevskii Y. V., Senyushenkov P.A., Krupny A.I., Voszka R., Földvári I., Janszky J. // Physica Status Solidi (a) – 1987. – T. 101 – № 2 – C.437–444.
181. Ohmachi Y. Temperature Dependence of Elastic, Dielectric, and Piezoelectric Constants in TeO₂ Single Crystals / Ohmachi Y., Uchida N. // Journal of Applied Physics – 1970. – T. 41 – № 6 – C.2307–2311.
182. Skelton E.F. Study of the pressure-induced phase transition in paratellurite (TeO₂) / Skelton E.F., Feldman J.L., Liu C.Y., Spain I.L. // Physical Review B – 1976. – T. 13 – № 6 – C.2605–2613.
183. Percy P.S. Pressure-Induced Phase Transition in Paratellurite (TeO₂) /

- Peercy P.S., Fritz I.J. // *Physical Review Letters* – 1974. – Т. 32 – № 9 – С.466–469.
184. Worlton T.G. Structure and order parameters in the pressure-induced continuous transition in TeO₂ / Worlton T.G., Beyerlein R.A. // *Physical Review B* – 1975. – Т. 12 – № 5 – С.1899–1907.
185. Peercy P.S. Temperature and pressure dependences of the properties and phase transition in paratellurite (TeO₂: Ultrasonic, dielectric and Raman and Brillouin scattering results / Peercy P.S., Fritz I.J., Samara G.A. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 1975. – Т. 36 – № 10 – С.1105–1122.
186. McWhan D.B. Neutron scattering study at high pressure of the structural phase transition in paratellurite / McWhan D.B., Birgeneau R.J., Bonner W.A., Taub H., Ace J.D. // *Journal of Physics C: Solid State Physics* – 1975. – Т. 8 – № 6 – С.L81–L85.
187. Брухман Г.Б. Пространственно-неоднородные состояния кристаллов парателлурифта в окрестности фазового перехода / Брухман Г.Б., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Фельдвари П., Хартман Э. // *Физика твердого тела* – 1990. – Т. 32 – № 5 – С.1501–1504.
188. Гуфан А.Ю. Теория структуры и свойств альфа-парателлурифта / Гуфан А.Ю., Гуфан Ю.М., Zhengkuan J., Xiao-Feng X. // *Физика твердого тела* – 2006. – Т. 48 – № 2 – С.328–333.
189. Акимов С.В. Вторичные ферроидные свойства частичных смешанных сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков / Акимов С.В., Дуда В.М., Дудник Е.Ф., Томчаков А.И., Кушнерев А.Н. // *Физика твердого тела* – 2006. – Т. 48 – № 6 – С.1010.
190. Toledano P. Nonlinear elasticity in proper ferroelastics / Toledano P., Fejer M.M., Auld B.A. // *Physical Review B* – 1983. – Т. 27 – № 9 – С.5717–5746.
191. Hartmann E. Electrical Conductivity of Paratellurite (TeO₂) Crystals / Hartmann E., Kovács L. // *physica status solidi (a)* – 1982. – Т. 74 – № 1 – С.59–64.
192. Jain H. Electrical conduction in paratellurite (TeO₂) crystals / Jain H., Nowick

- A.S. // *Physica Status Solidi (a)* – 1981. – Т. 67 – № 2 – С.701–707.
193. Кон В.Г. Исследование метода двухволновой рентгеновской дифрактометрии с использованием синхротронного излучения / Кон В.Г., Просеков П.А., Серегин А.Ю., Куликов А.Г., Писаревский Ю.В., Благоев А.Е., Ковальчук М.В. // *Кристаллография* – 2019. – Т. 64 – № 1 – С.29–34.
194. Sparnaay M.J. Semiconductor surfaces and the electrical double layer / Sparnaay M.J. // *Advances in Colloid and Interface Science* – 1967. – Т. 1 – № 3 – С.278–333.
195. Kohn V.G. Simulations of Bragg diffraction of a focused x-ray beam by a single crystal with an epitaxial layer / Kohn V.G., Kazimirov A. // *Physical Review B* – 2007. – Т. 75 – № 22 – С.224119.
196. Kohn V.G. Trajectory method in the theory of Laue diffraction of X rays in crystals: II. Effect of total reflection at bending deformation / Kohn V.G. // *Crystallography Reports* – 2008. – Т. 53 – № 2 – С.177–182.
197. Кон В.Г. No Title [Электронный ресурс]. URL: <http://kohnvict.ucoz.ru/main.htm>.
198. Най Д. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / Д. Най / под ред. пер. с Англ. – Москва: Мир, 1967. Вып. 2-е изд. – 385с.
199. Garrett J.D. The Czochralski growth of LiBO₂ and Li₂B₄O₇ / Garrett J.D., Iyer M.N., Greedan J.E. // *Journal of Crystal Growth* – 1977. – Т. 41 – № 2 – С.225–227.
200. Robertson D.S. The growth and growth mechanism of lithium tetraborate / Robertson D.S., Young I.M. // *Journal of Materials Science* – 1982. – Т. 17 – № 6 – С.1729–1738.
201. Mohandoss R. Gas sensing property of lithium tetraborate clad modified fiber optic sensor / Mohandoss R., Dhanuskodi S., Renganathan B., Sastikumar D. // *Current Applied Physics* – 2013. – Т. 13 – № 6 – С.957–963.
202. Ketsman I. The off-axis pyroelectric effect observed for lithium tetraborate /

- Ketsman I., Wooten D., Xiao J., Losovyj Y.B., Burak Y.V., Adamiv V.T., Sokolov A., Petrosky J., McClory J., Dowben P.A. // *Physics Letters A* – 2010. – Т. 374 – № 6 – С.891–895.
203. Schulman J.H. Use of lithium borate for thermoluminescence dosimetry Stanford, USA: Stanford University, 1967. – 113–118с.
204. Furusawa S. Second Harmonic Generation in Li₂B₄O₇ / Furusawa S., Chikagawa O., Tange S., Ishidate T., Orihara H., Ishibashi Y., Miwa K. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1991. – Т. 60 – № 8 – С.2691–2693.
205. Komatsu R. Growth and ultraviolet application of Li₂B₄O₇ crystals: Generation of the fourth and fifth harmonics of Nd:Y₃Al₅O₁₂ lasers / Komatsu R., Sugawara T., Sassa K., Sarukura N., Liu Z., Izumida S., Segawa Y., Uda S., Fukuda T., Yamanouchi K. // *Applied Physics Letters* – 1997. – Т. 70 – № 26 – С.3492–3494.
206. Bhalla A.S. Pyroelectric and Piezoelectric Properties of Lithium Tetraborate Single Crystal / Bhalla A.S., Cross L.E., Whatmore R.W. // *Japanese Journal of Applied Physics* – 1985. – Т. 24 – № S2 – С.727.
207. Whatmore R.W. Lithium tetraborate: a new temperature-compensated SAW substrate material / Whatmore R.W., Shorrocks N.M., O'hara C., Ainger F.W., Young I.M. // *Electronics Letters* – 1981. – Т. 17 – № 1 – С.11.
208. Сильвестрова, И. М. Сенющенко П.А. Аномалии температурных зависимостей упругих свойств тетрабората лития при термоциклировании / Сильвестрова, И. М. Сенющенко П.А., Ломонов В.А., Писаревский Ю.В. // *Физика твердого тела* – 1989. – Т. 31 – № 10 – С.311.
209. Радаев С.В. Атомная структура и электронная плотность тетрабората лития Li₂B₄O₇ / Радаев С.В., Мурадян Л.А., Малахова Л.Ф., Бурак Я.В., Симонов В.И. // *Кристаллография* – 1989. – Т. 34 – № 6 – С.1400–1407.
210. Liu H. Viscosity and IR investigations in the Li₂O-B₂O₃ system / Liu H., Shen G., Wang X., Wei J., Shen D. // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* – 2000. – Т. 40 – № 1–4 – С.235–241.

211. Алиев А.Э. Электрофизические свойства нового суперионного кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / Алиев А.Э., Бурак Я.В., Лысейко И.Т. // Изв. АН СССР, сер. неорг. матер – 1990. – Т. 26 – С.1991.
212. Islam M.M. Ionic Conductivity of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / Islam M.M., Bredow T., Minot C. // The Journal of Physical Chemistry B – 2006. – Т. 110 – № 35 – С.17518–17523.
213. Kim C.S. Electrical properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals in the [001] direction: Comparison between crystals grown from Li_2CO_3 and B_2O_3 mixed powder and from $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ powder / Kim C.S., Kim D.J., Hwang Y.H., Kim H.K., Kim J.N. // Journal of Applied Physics – 2002. – Т. 92 – № 8 – С.4644–4648.
214. Rizak I.M. Charge transport in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in single crystal and glassy states / Rizak I.M., Rizak V.M., Baisa N.D., Bilanich V.S., Boguslavskii M. V., Stefanovich S.Y., Golovei V.M. // Crystallography Reports – 2003. – Т. 48 – № 4 – С.676–681.
215. Kim C.-S. Ionic conductivity of crystalline and glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / Kim C.-S., Hwang Y.-H., Kim H.K., Kim J.N. // Physics and Chemistry of Glasses – 2003. – Т. 44 – № 2 – С.166–169.
216. Furusawa S. Dielectric Properties of Lithium Diborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Single Crystal / Furusawa S., Tange S., Ishibashi Y., Miwa K. // Journal of the Physical Society of Japan – 1990. – Т. 59 – № 7 – С.2532–2535.
217. Adamiv V.T. The Electronic Structure and Secondary Pyroelectric Properties of Lithium Tetraborate / Adamiv V.T., Burak Y.V., Wooten D.J., McClory J., Petrosky J., Ketsman I., Xiao J., Losovyj Y.B., Dowben P.A. // Materials – 2010. – Т. 3 – № 9 – С.4550–4579.
218. Bohtý L. Electrooptical coefficients and temperature and pressure derivatives of the elastic constants of tetragonal $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / Bohtý L., Haussühl S., Liebertz J. // Crystal Research and Technology – 1989. – Т. 24 – № 11 – С.1159–1163.
219. Марченков Н.В. Экспериментальное и теоретическое исследование

- кривых дифракционного отражения $MoK\alpha$ -линий рентгеновского излучения в двухкристальной бездисперсионной схеме / Марченков Н.В., Чуховский Ф.Н., Благов А.Е. // Кристаллография – 2015. – Т. 60 – № 2 – С.194–198.
220. Аткин И.И. Моделирование двухкристальных кривых дифракционного отражения с использованием спектрально-угловых диаграмм / Аткин И.И., Марченков Н.В., Чуховский Ф.Н., Благов А.Е., Ковальчук М.В. // Кристаллография – 2018. – Т. 63 – № 4 – С.513–523.
221. Аткин И.И. Моделирование карт обратного пространства с использованием спектрально-угловых диаграмм в трехкристальной схеме рентгеновской дифракции / Аткин И.И., Марченков Н.В., Куликов А.Г., Благов А.Е., Ковальчук М.В. // ЖЭТФ – 2020. – Т. 157 – № 1 – С.12–19.
222. Зарецкий В.В. Фазовые переходы, стимулированные термоциклированием / Зарецкий В.В., В. Б.Я. // Письма в ЖЭТФ – 1989. – Т. 49 – № 4 – С.198.
223. Анисимова В.Н. Память упругости в кристалле $Li_2B_4O_7$: эффект несоизмеримой модуляции? / Анисимова В.Н., Леванюк А.П., Якушкин Е.Д. // Физика твердого тела – 1990. – Т. 32 – № 7 – С.2154.
224. Зуб Е.М. К вопросу о несоизмеримой фазе в кристалле $Li_2B_4O_7$ / Зуб Е.М. // Физика твердого тела – 1997. – Т. 39 – № 8 – С.1461.
225. Sennova N. Temperature-dependent Changes of the Crystal Structure of $Li_2B_4O_7$ / Sennova N., Bubnova R.S., Cordier G., Albert B., Filatov S.K., Isaenko L. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie – 2008. – Т. 634 – № 14 – С.2601–2607.
226. Ogorodnikov I.N. Radiation effects and defects in lithium borate crystals / Ogorodnikov I.N., Poryvay N.E., Pustovarov V.A. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2010. – Т. 15 – № 1 – С.012016.