

## ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

# Метод времяразрешающего рентгенодифракционного картирования обратного пространства в условиях воздействия электрического поля на кристалл

Н.В. Марченков, А.Г. Куликов, И.И. Аткинн,  
А.А. Петренко, А.Е. Благов, М.В. Ковальчук

*Разработана и впервые реализована рентгеновская методика картирования обратного пространства в трёхосевой геометрии дифракции с временным разрешением на лабораторном источнике излучения. Методика позволяет изучать протекающие в образце под влиянием внешних воздействий процессы, вызывающие обратимые деформации его кристаллической решётки, разграничивать эти процессы во времени, а также разделять разные виды деформаций, возникающих в кристалле в результате этих воздействий. Суть методики заключается в измерении временных зависимостей интенсивности для каждой точки обратного пространства в окрестности дифракционного максимума в трёхосевой геометрии дифракции при повторяющемся и идентичном по своей структуре воздействии на образец электрическим полем высокой напряжённости, с последующим построением эволюции во времени двумерной карты обратного пространства. Временное разрешение достигается благодаря быстродействующему многоканальному анализатору интенсивности, синхронизованному с высоковольтным источником напряжения. Продемонстрированы результаты измерения дифракционных карт обратного пространства на лабораторном источнике излучения для пьезоэлектрического кристалла лантан-галлиевого силиката при воздействии на него внешним электрическим полем напряжённостью  $3,08 \text{ кВ мм}^{-1}$ , близкой к пробойной, с временным разрешением до 10 мс.*

**Ключевые слова:** времяразрешающая методика, карта обратного пространства, трёхкристалльная рентгеновская дифрактометрия, внешнее электрическое поле, пьезоэффект, лангасит

PACS number: 06.60.Jn

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038348>

## Содержание

1. Введение (187).
  2. Методика картирования обратного пространства с временным разрешением в трёхкристалльной схеме дифракции (188).
  3. Экспериментальная установка (189).
  4. Исследуемый образец (190).
  5. Результаты и обсуждение (190).
  6. Выводы и заключение (193).
- Список литературы (193).

Н.В. Марченков, А.Г. Куликов, И.И. Аткинн, А.А. Петренко, А.Е. Благов, М.В. Ковальчук. Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский просп. 59, 119333 Москва, Российская Федерация; Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация  
E-mail: marchenkov\_nv@mail.ru

Статья поступила 15 января 2018 г.,  
после доработки 6 мая 2018 г.

## 1. Введение

На сегодняшний день актуальной задачей в области структурной диагностики является развитие подходов к рентгеновским *in situ* исследованиям процессов, происходящих в кристаллических материалах в результате внешних воздействий. Существующие времяразрешающие методики позволяют изучать динамику структурных изменений, разграничивая тем самым по времени разные физические процессы за счёт различных скоростей их протекания. На текущий момент временное разрешение в области рентгеноструктурной диагностики может быть достигнуто лишь несколькими методами. Высокое (до десятков фемтосекунд) временное разрешение метода Pump&probe [1] достигается за счёт использования специализированных высокоинтенсивных источников рентгеновского излучения, например, создаваемых в ряде стран рентгеновских лазеров на свободных электронах. Такой подход основан на временных характеристиках пучка (длительности его импульсов), определяемых конструкцией источника излучения, вследствие чего требует дорогостоящей детектирующей и вспомогательной аппаратуры и предъявляет

определённые требования к объекту исследования и характеру протекающих процессов.

Другой метод [2] основан на использовании быстродействующей адаптивной рентгеновской оптики на изгибных резонансных колебаниях, позволяющей с высокой (до десятков тысяч раз в секунду) частотой изменять угол падения пучка на образец. Альтернативный путь к реализации рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением был предложен научной группой из университета г. Зиген (Германия) [3]. Он основан на использовании быстродействующей детектирующей аппаратуры для измерения кривых дифракционного отражения с временным разрешением до нескольких микросекунд и реализован как на синхротронных [4], так и на лабораторных [5] источниках излучения.

Существует большое количество работ, посвящённых исследованию влияния внешних воздействий на кристаллы с помощью рентгеновской дифрактометрии на лабораторных источниках излучения. В [6, 7] изучались неравновесные процессы в кристаллах при постоянном электрическом поле, а в [8] продемонстрирована применимость рентгеновской топографии для изучения особенностей распределения электромеханических деформаций в кварцевых резонаторах.

Методы высоко разрешающей рентгеновской дифрактометрии (HRXRD), и, в особенности, картирование обратного пространства (далее RSM — от англ. Reciprocal Space Mapping) давно зарекомендовали себя в качестве основных инструментов структурной диагностики и широко используются для анализа характеристик эпитаксиальных слоёв и плёнок [9], а также гетероструктур [10–12]. В частности, количественный анализ карт обратного пространства позволяет характеризовать различные особенности реальной структуры изучаемого объекта (степень кристалличности, тип и величину механических напряжений решётки), а также получать детальное описание дефектной структуры: дислокаций [13], включений [14] и мозаичности [15].

В настоящей работе предлагается подход, реализуемый на лабораторном дифрактометре и сочетающий в себе возможности классического RSM и метода измерения накопленной интенсивности с временной развёрткой. Такая комбинация впервые реализована, апробирована и позволяет наглядно визуализировать поведение реальной структуры в условиях внешнего воздействия, а именно разделить вклад этого воздействия в изменение положения и формы рентгеновского рефлекса (максимума брэгговского отражения) вдоль различных направлений обратного пространства и, как следствие, определить характер возникающих деформаций. Применение такой методики позволяет разделить влияние возбуждаемых в образце внешним воздействием физических процессов различной природы на общую деформацию кристаллической решётки за счёт разной скорости их протекания.

## 2. Методика картирования обратного пространства с временным разрешением в трёхкристальной схеме дифракции

Процесс измерения карт обратного пространства осуществляется, как правило, в трёхосевой геометрии дифракции, где перед детектором устанавливается кристалл-анализатор, который обладает более узкой по сравнению с обычным двухстворчатым щелевым коллиматором

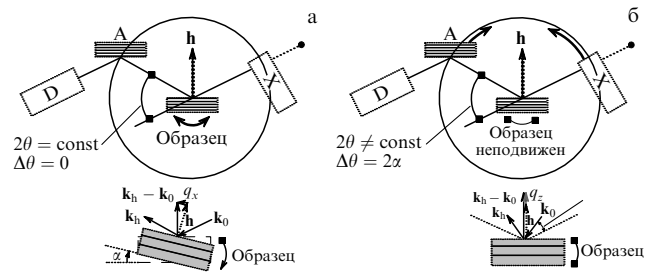


Рис. 1. (а) Схема  $\omega$ -сканирования: поворот образца на угол  $\alpha$  (источник и детектор неподвижны). (б) Схема  $\theta/2\theta$ -сканирования: синхронный поворот источника и детектора на угол  $\Delta\theta$  относительно неподвижного образца. Для каждого случая под схемами показано изменение модуля вектора рассеяния. X — источник монохроматического рентгеновского пучка малой расходимости, A — анализатор, D — детектор с широкой апертурой.

ром приёмной апертурой (до нескольких угловых секунд в зависимости от используемого анализатора) и позволяет прецизионно определять угловое распределение интенсивности излучения, рассеянного образцом. RSM производится при различных угловых отклонениях образца и системы анализатор–детектор от положения, соответствующего строгому выполнению условия Вульфа–Брэгга, с дальнейшим пересчётом 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 решётки  $\mathbf{h}$  (рис. 1) и имеет в плоскости дифракции две компоненты: направленную вдоль вектора обратной решётки компоненту  $q_z$  и направленную перпендикулярно вектору обратной решётки компоненту  $q_x$ . При этом координате  $q_x$  обратного пространства соответствует  $\omega$ -сканирование в малом диапазоне углов (рис. 1а), а направлению  $q_z$  соответствует  $\theta/2\theta$ -геометрия сканирования (рис. 1б). 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 [16, 17]:

$$q_z = k_0 \Delta\theta \cos \theta_B, \quad (1)$$

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

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

Основная идея методики RSM с временным разрешением заключается в том, что итоговая трёхмерная карта обратного пространства  $I(q_x, q_z, t)$  собирается из временных зависимостей интенсивности дифрагированного образцом излучения, измеренных для каждой точки карты. Другими словами, если изменение реальной структуры, вызываемое изучаемым внешним воздействием (например, приложением внешнего электрического поля), проходит идентичным образом при повторяющихся одинаковых актах этого воздействия, то можно измерить

временную зависимость интенсивности дифрагированного образцом излучения для каждой точки обратного пространства  $I(q_{xi}, q_{zi}, t)$  в окрестности узла обратной решётки, а затем численно собрать полученные экспериментальные данные в общую картину изменения карты обратного пространства во времени. Таким образом, рассматриваемый метод может быть применён 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.

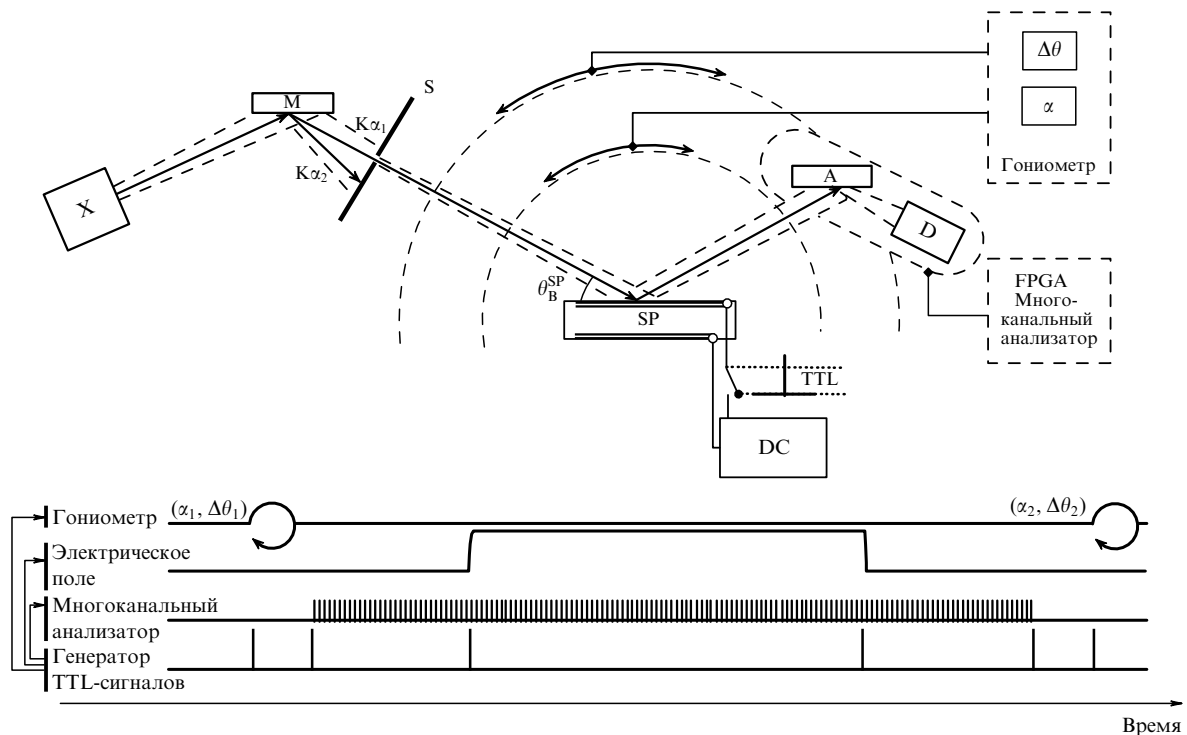
Для изучения быстропотекающих процессов в условиях внешнего воздействия требуется использование быстродействующего многоканального анализатора интенсивности. Он позволяет разделить интенсивность сигнала, поступающего на детектор, на короткие временные интервалы накопления. Специализированная система синхронизации представляет собой генератор электрических TTL-синхроимпульсов (TTL — транзисторно-транзисторная логика), подающихся в строго определённый момент времени для управления высоковольтным источником напряжения, многоканальным анализатором интенсивности и гониометром. В первую очередь синхроимпульс запускает накопление сигнала, регистрируемого сцинтилляционным детектором, который складывается многоканальным анализатором интенсивности на каналы с предустановленной длительностью (временным разрешением). Затем, в определённый момент времени, благодаря синхроимпульсу на кристалл подаётся электрическое напряжение заданной величины и длительности. По истечении некоторого времени, в течение которого образец находится в условиях внешнего воздействия, воздействие отключается и гониометр

поворачивает исследуемый кристалл и систему анализатор–детектор в новое угловое положение. 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 четырёхмерный массив данных  $(I, q_z, q_x, t)$  образует временную картину поведения проекции узла обратной решётки на плоскость дифракции до и после начала воздействия внешнего электрического поля.

### 3. Экспериментальная установка

Эксперимент по измерению карт обратного пространства с временным разрешением был выполнен на лабораторной установке трёхкристального рентгеновского спектрометра (TRC) [18, 19], уникального лабораторного прибора, обеспечивающего возможность проведения на нём экспериментов, в том числе по изучению влияния внешних воздействий. Особенностью данной установки является уникальная модульная конструкция, позволяющая реализовать широкий спектр рентгенодифракционных методик. Кроме того, конструкция дифрактометра обеспечивает точность углового позиционирования исследуемого объекта на уровне  $0,1''$ .

Принципиальная схема дифрактометра представлена на рис. 2. В качестве источника излучения используется рентгеновская трубка с молибденовым анодом мощностью до 2,5 кВт. Подготовка монохроматического падающего излучения малой угловой (несколько десятков угловых секунд) расходимости обеспечивается бло-



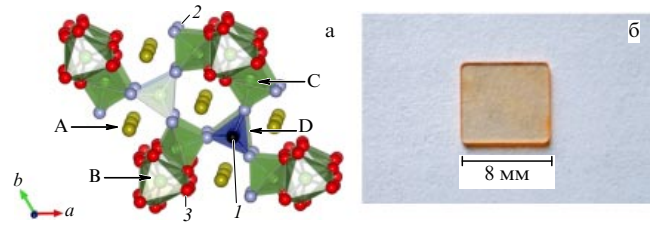
**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки для времяразрешающей дифрактометрии и измерения трёхкристальных дифракционных карт обратного пространства с использованием многоканальной системы детектирования и синхронизации. X — источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка), M — монохроматор, S — коллимирующая щель, SP — образец, A — анализатор, D — детектор, DC — высоковольтный источник постоянного электрического напряжения, TTL — транзисторно-транзисторная логика.

ком монохроматизации и коллимации излучения (высокосовершенный монокристалл Si, поверхность которого вырезана параллельно системе атомных плоскостей (110), и система апертурных щелевых коллиматоров). Поворот образца вокруг трёх взаимно перпендикулярных осей, его латеральное смещение в двух направлениях и позиционирование детектора осуществляются посредством многократного прецизионного гониометра. Для высокоточного определения углового положения дифрагированного образца излучения используется блок анализатора и детектирования, включающий в себя высокосовременный кристалл-анализатор, аналогичный монохроматору, и NaI-сцинтилляционный детектор SDSC-4 фирмы Radicon (Россия) с динамическим диапазоном  $5 \times 10^5$  имп с<sup>-1</sup>. Для исследований воздействия постоянным электрическим полем установка дополнительно оснащена высоковольтным источником напряжения до 5 кВ, а также вспомогательным оборудованием для реализации методик с временным разрешением: системой синхронизации на основе генератора синхронимпульсов Tektronix (США) с осциллографом и быстродействующим многоканальным анализатором интенсивности ORTEC Easy MCS на основе программируемой полупроводниковой вентиляционной матрицы FPGA (от англ. Field-Programmable Gate Array) с высокочастотным входом для сигнала с детектора. Минимальное окно экспозиции (временное разрешение) многоканального анализатора аппаратно ограничено интервалом 100 нс, тогда как точность срабатывания системы синхронизации характеризуется гораздо меньшими значениями времени ( $\sim 20$  нс). Пространственное (угловое) разрешение определяется точностью гониометра и стабильностью рентгенооптической схемы.

#### 4. Исследуемый образец

Объектом исследования в данной работе является кристалл лантан-галлиевого силиката ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  — ЛГС, или лангасит). Кристаллическое семейство лантан-галлиевого силиката — пьезоактивные материалы с тригональной кристаллической ячейкой, принадлежащие к группе симметрии  $P321$ . Несмотря на то что изначально данное семейство кристаллов было синтезировано для перестройки частоты твердотельных лазеров, сегодня, благодаря своим свойствам и высокому значению коэффициента электромеханической связи, лангасит всё чаще находит применение во многих датчиках в качестве замены традиционного для пьезотехники кварца. К достоинствам данного материала стоит отнести также отсутствие гистерезиса физических свойств и фазовых переходов при условиях вплоть до температуры плавления. Благодаря своей высокой востребованности данный кристаллический материал часто используется в экстремальных условиях: при высоких температурах и сильных электромагнитных полях. Несмотря на это, влияние экстремальных внешних воздействий на реальную структуру и функциональные характеристики лангасита практически не описано в литературе.

Стоит отметить, что кристаллы семейства лангасита являются многокомпонентными (рис. 3а), поэтому изучение внешних воздействий на структуру подобных кристаллов имеет практический интерес с точки зрения определения связи структуры этих кристаллов с их физическими свойствами. Матрица пьезомодулей кри-



**Рис. 3.** (а) (В цвете онлайн.) Сочетание координационных полиэдров в элементарной ячейке лангасита: проекция  $a-b$  [20]. Атомы Ga представлены зелёным цветом (В, С и половина D позиций), атомы Si расположены в голубых полиэдрах (половина позиций D), а атомы La (А) выделены жёлтым. Позиции кислорода O1 выделены чёрным (1), O2 — голубым (2) и O3 — красным (3). (б) Исследуемый образец кристалла ЛГС без токопроводящих контактов.

сталла состоит из четырёх компонент. При приложении электрического поля в кристаллическом направлении  $[110]$  активными будут три компонента пьезоэлектрического тензора —  $d_{11}$ ,  $d_{12}$  и  $d_{14}$ .

В качестве исследуемого образца была подготовлена и предварительно отполирована пластина (рис. 3б) с размерами  $8 \times 8 \times 0,65$  мм. Для удаления нарушенного слоя методом химического травления использовалась смесь 32%-ного водного раствора соляной кислоты HCl и 66%-ного водного раствора  $\text{HNO}_3$  в соотношении 3:1. После травления на поверхности образца, соответствующие кристаллографической ориентации  $[110]$ , были нанесены Ag-электроды толщиной 70 нм с 30 нм-подслоем Cr для лучшей адгезии.

Для кристаллического образца, изучаемого в данной работе, предварительно определялись значения электрофизических констант, которые хорошо соотносятся с данными, представленными в литературе [21, 22]. Удельное электрическое сопротивление образца порядка  $10^{14}$  Ом мм характеризует его как хороший диэлектрик. В целом, для беспримесного лангасита характерен ионно-электронный тип проводимости: при больших значениях удельного парциального давления кислорода преобладает ионная проводимость [23] ввиду мобильности кислородных вакансий, а при его малых значениях — электронная проводимость, объясняемая появлением электронов благодаря процессу восстановления.

#### 5. Результаты и обсуждение

Эксперимент по изучению динамики кристаллической структуры лантан-галлиевого силиката в условиях внешнего постоянного электрического поля высокой напряжённости проводился в трёхкristальной квазибездисперсионной схеме в геометрии "на отражении". Величина площади области засветки образца рентгеновским пучком, ограниченной апертурой щели  $0,2 \times 8$  мм, выбиралась из оптимального соотношения интенсивности падающего излучения и его расходимости.

Для получения информации с разной толщины приповерхностного слоя эксперимент проводился на двух порядках симметричного отражения: рефлексе 220 (угол Брэгга  $\theta_B = 10,0^\circ$ , глубина экстинкции  $L_{\text{ext}} = 4,59$  мкм для излучения линии  $\text{MoK}\alpha_1$ ) и рефлексе 440 ( $\theta_B = 20,3^\circ$ ,  $L_{\text{ext}} = 15,34$  мкм). Для каждого из вышеуказанных порядков отражения использовались соответствующие порядки отражения кремниевых кристаллов монохрома-

тора и анализатора 220 ( $\theta_{M1} = 10,6^\circ$ ) и 440 ( $\theta_{M2} = 21,2^\circ$ ), чтобы минимизировать величину дисперсии в квазипараллельной схеме дифракции. Полуширина предварительно измеренных методом двухкристальной дифрактометрии кривых дифракционного отражения рефлексов 220 и 440 составила  $3,7''$  и  $3,1''$  соответственно. Хорошее их совпадение с расчётными значениями ( $3,2''$  и  $3,0''$ ) говорит о высоком структурном совершенстве образца и практически отсутствующем нарушенном слое на поверхности.

При проведении времяразрешающего эксперимента по измерению карты обратного пространства кристалла лангасита измерения проводились посредством механического поворота образца с шагом  $0,5''$  и системы анализатор – детектор с удвоенным шагом  $1''$  в таких угловых диапазонах, чтобы размер двумерной сетки составлял  $21 \times 21$  точку.

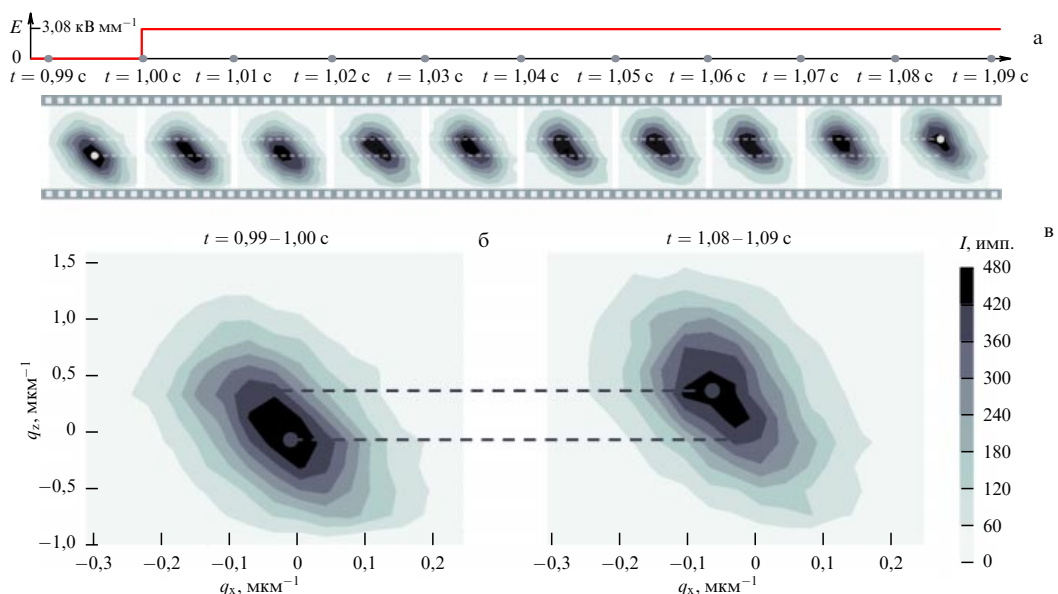
Для каждой комбинации углового положения образца и системы анализатор – детектор, соответствующей отдельной точке обратного пространства, производилось измерение временной зависимости дифрагированной образцом интенсивности излучения в процессе воздействия на него внешним электрическим полем фиксированной величины и длительности. Электрическое поле прикладывалось к кристаллу на первой секунде относительно начала записи интенсивности многоканальным анализатором. Выключалось поле через  $2,5$  с, после чего ещё  $2,5$  с отводилось на релаксацию перед переходом в следующую координату обратного пространства. Величина прикладываемого напряжения составляла  $2,00$  кВ, что с учётом толщины исследуемого образца эквивалентно напряжённости поля  $3,08$  кВ  $\text{мм}^{-1}$  в его объёме.

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 аналитиче-

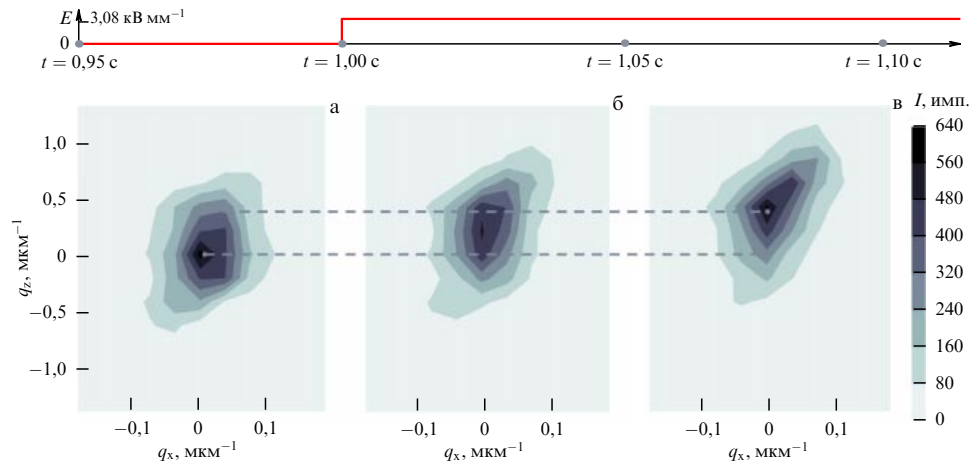
ской функцией. Для рефлекса 440 временное разрешение составляло  $50$  мс, а для рефлекса 220, имеющего больший коэффициент отражения (в том числе и от кристаллов монохроматора и анализатора), удалось добиться временного разрешения  $10$  мс. С учётом диапазонов двумерной угловой сетки сканирования и времени накопления в каждой точке общая длительность эксперимента для одного порядка отражения составила около  $45$  мин. Крайне важным условием успешного эксперимента в такой схеме является хорошее термостатирование окружающей среды.

Из полученных временных зависимостей интенсивности формировался четырёхмерный массив данных, который затем пересчитывался в соответствии с соотношениями (1) и (2) в координаты обратного пространства  $q_x$  и  $q_z$  для получения дифракционного "кино" — набора кадров-карт обратного пространства, изображающих узел обратной решётки в каждый момент времени. На рисунке 4 представлены карты обратного пространства рефлекса 220 в момент подачи электрического воздействия на кристалл. Рисунок 5 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 решётки в обратном пространстве для кристалла до включения поля (рис. 6а, б) и временные зависимости положения пика во время подачи электрического поля на образец (рис. 6в, г).

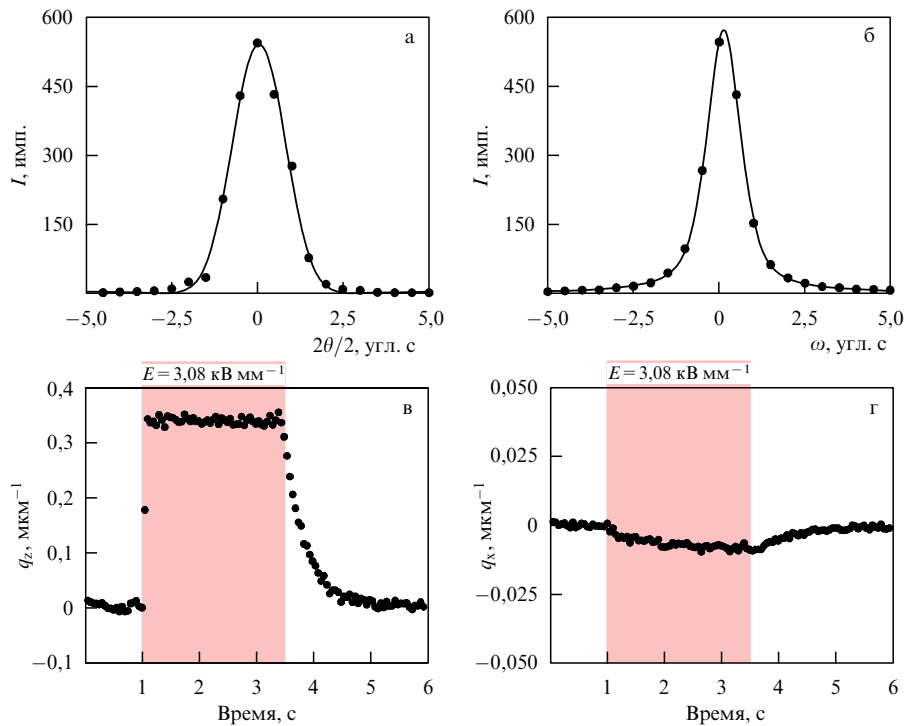
Полученные результаты позволяют наглядно проследить динамику поведения узла обратной решётки при воздействии на кристалл постоянным электрическим полем. При значении напряжённости электрического поля  $3,08$  кВ  $\text{мм}^{-1}$ , близкой к пробойному значению, лантан-галлиевый силикат проявляет себя как пьезоэлектрик с высоким удельным сопротивлением. В про-



**Рис. 4.** Картирование обратного пространства в окрестности рефлекса 220 кристалла лангасита. (а) Динамика изменения узла обратной решётки в момент подачи электрического поля. Указанная временная координата соответствует началу экспозиции, длительность которой определяет временное разрешение и для каждого кадра составляет  $10$  мс. (б) Изображение узла обратной решётки до подачи, (в) после установления в объёме кристалла электрического поля  $3,08$  кВ  $\text{мм}^{-1}$ . Высоковольтный источник напряжения включается на первой секунде.



**Рис. 5.** Карта обратного пространства в окрестности рефлекса 440 ланганита: (а) положение узла обратной решётки до подачи, (б, в) после подачи на кристалл электрического поля напряжённостью  $3,08 \text{ кВ мм}^{-1}$ . Электрическое поле включается на первой секунде. Экспозиция каждого кадра (временное разрешение) составляет 50 мс.



**Рис. 6.** Сечения рефлекса 440 ланганита в координатах  $q_z$  (а) и  $q_x$  (б) до включения поля, а также соответствующая динамика изменения положения узла обратной решётки (в, г), измеренная в трёхкристальной схеме дифракции при подаче электрического поля  $3,08 \text{ кВ мм}^{-1}$  на кристалл. Электрическое поле включается на первой секунде, выключается на 3,5-й. Временное разрешение составляет 50 мс.

цессе 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 [5, 6] и изменения интегральной интенсивности пятна рефлексов, характерные для процессов движения заряженных макродефектов в приповерхностную область, что говорит о

совершенстве структуры кристаллического элемента. Эффект короткой (несколько микросекунд) инерционности при угловом сдвиге кривых дифракционного отражения 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 объёме образца носителей заря-

дов, которые, неравномерно перераспределяясь в объёме, частично компенсируют внешнее поле и вызывают изгиб исследуемого образца.

На основании сдвига дифракционных пиков рефлексов была рассчитана средняя величина относительной деформации кристаллической решётки  $\varepsilon = 1,4 \times 10^{-5}$ , что соответствует значению пьезоэлектрического коэффициента  $d_{11} = 4,5 \pm 0,2 \times 10^{-12}$  Кл Н<sup>-1</sup>. Для проверки результата пьезомодуль также определялся прямым квазистатическим методом, который заключается в измерении индуцированного заряда в зависимости от прилагаемой силы. Значение  $d_{11} = 4,62 \times 10^{-12}$  Кл Н<sup>-1</sup>, полученным данным методом, хорошо согласуется с результатами рентгеновских измерений. Величина пьезомодуля, приведённая в работе [24], составляет  $6,16 \times 10^{-12}$  Кл Н<sup>-1</sup>. Данное различие может быть вызвано условиями выращивания кристаллов, в частности кислородной атмосферой роста, которая может существенно влиять на реальную структуру кристалла и его свойства.

## 6. Выводы и заключение

В рамках настоящей работы была разработана и впервые реализована методика картирования обратного пространства с временным разрешением при использовании быстродействующего временного многоканального анализатора интенсивности на лабораторном источнике рентгеновского излучения. Продемонстрирована возможность применения данного метода для исследования влияния воздействия на пьезоэлектрический кристалл лантан-галлиевого силиката электрическим полем высокой (до  $3,08$  кВ мм<sup>-1</sup>) напряжённости. Временное разрешение, которого удалось добиться на лабораторном источнике излучения, составило  $10$  мс для отражения  $220$  и  $50$  мс для отражения  $440$  кристалла лангасита. Изменение положения узла решётки в направлении  $q_z$  обратного пространства соответствует деформации кристаллической решётки, вызываемой пьезоэффектом в лантан-галлиевом силикате при приложении электрического поля вдоль направления [110]. Небольшое изменение положения узла в направлении  $q_x$ , соответствующее возможному изгибу или повороту атомных плоскостей, может быть результатом перераспределения носителей зарядов в объёме кристалла, неоднородно компенсирующего внешнее поле. Подобное разделение разных типов деформаций невозможно при использовании классической двухкристалльной дифрактометрии.

Совершенствование предлагаемого в работе подхода возможно в дальнейшем для получения более высокого качества экспериментальных данных за счёт модернизации экспериментального оборудования. Во-первых, использование синхротронного источника значительно увеличит интенсивность падающего излучения, что позволит существенно сократить общее время эксперимента. Во-вторых, улучшение соотношения сигнал–шум благодаря вакуумным каналам позволяет работать с более слабыми рефлексами. Кроме того, использование лавинных фотодиодов увеличивает динамический диапазон интенсивности, что позволяет с учётом вышеназванных усовершенствований увеличить временное разрешение до нескольких наносекунд. К сожалению, изучение

необратимых процессов при помощи данной методики не представляется возможным, так как в таком случае в каждый момент времени необходимо записывать полную карту обратного пространства, что может быть осуществлено лишь при использовании яркого источника синхротронного излучения и двумерного детектора, скорость съёма которых на сегодняшний день ограничена лишь единицами миллисекунд.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) в части "компьютерного моделирования и обработки данных" и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-32-00410 мол\_а) в части "разработка методики и проведение эксперимента в условиях электрического поля".

## Список литературы

1. Ren Z et al. *J. Synchrotron Rad.* **6** 891 (1999)
2. Blagov A E et al. *Exp. Tech.* **41** 517 (2017)
3. Gorfman S et al. *Z. Kristallogr.* **222** 396 (2007)
4. Gorfman S et al. *J. Appl. Phys.* **108** 064911 (2010)
5. Marchenkov N V et al. *Rev. Sci. Instrum.* **89** 095105 (2018)
6. Hanzig J et al. *Phys. Rev. B* **88** 024104 (2013)
7. Ковальчук М В и др. *Кристаллография* **59** 950 (2014); Kovalchuk M V et al. *Crystallogr. Rep.* **59** 862 (2014)
8. Куликов А Г и др. *Акуст. журн.* **62** 675 (2016); Kulikov A G et al. *Acoust. Phys.* **62** 694 (2016)
9. Chahine G A et al. *J. Appl. Cryst.* **47** 762 (2014)
10. Bowen D K, Tanner B K *High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography* (London: Taylor and Francis, 1998); Пер. на русск. яз.: Боуэн Д К, Таннер Б К *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография* (СПб.: Наука, 2002)
11. Fewster P F *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **22** 69 (1997)
12. Holý V et al. *J. Appl. Phys.* **78** 5013 (1995)
13. Kaganer V M et al. *Phys. Rev. B* **55** 1793 (1997)
14. Nesterets Y I, Punegov V I *Acta Cryst. A* **56** 540 (2000)
15. Holý V et al. *J. Appl. Cryst.* **27** 551 (1994)
16. Афанасьев А М, Александров П А, Имамов Р М *Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев* (М.: Наука, 1989)
17. Ломов А А и др. *Кристаллография* **48** 362 (2003); Lomov A A et al. *Crystallogr. Rep.* **48** 326 (2003)
18. Ковальчук М В и др. *Приборы и техника эксперимента* (1) 194 (1976)
19. Ковальчук М В, Кон В Г *УФН* **149** 69 (1986); Kovalchuk M V, Kohn V G *Sov. Phys. Usp.* **29** 426 (1986)
20. Bjørheim T S, Haugrud R, Norby T *Solid State Ionics* **264** 76 (2014)
21. Mill B V, Pisarevsky Y V, in *Proc. of the 2000 IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp. and Exhibition, 9 June 2000, Kansas City, MO, USA* (Piscataway, NJ: IEEE, 2000) p. 133
22. Кузьмичева Г М *Некоторые аспекты прикладной кристаллохимии* (М.: Московский технологический ун-т, 2014)
23. Seh H, Tuller H L *J. Electroceramics* **15** 193 (2005)
24. Kaminskii A A et al. *Phys. Status Solidi A* **80** 607 (1983)

### Time-resolved X-ray reciprocal space mapping of the crystal under external electric field

**N.V. Marchenkov, A.G. Kulikov, I.I. Atknin, A.A. Petrenko, A.E. Blagov, M.V. Kovalchuk**

*Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics",  
Russian Academy of Sciences,  
Leninskii prosp. 59, 119333 Moscow, Russian Federation;  
National Research Centre "Kurchatov Institute",  
pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation  
E-mail: marchenkov\_nv@mail.ru*

A reciprocal space mapping technique with the use of three-crystal X-ray diffractometry with a time resolution was developed and implemented on a laboratory X-ray source for the first time. This technique makes it possible to study the fast processes that occur in the sample under external actions that cause reversible deformations of its crystal lattice and to distinguish these processes in time, as well as to distinguish different kinds of crystal deformations caused by these actions. The essence of the technique is to measure the time dependences of the intensity for each point of the reciprocal space in the vicinity of the diffraction maximum in three-axis diffraction geometry by subjecting the sample to repeated and structurally identical action of a high-intensity electric field, with the subsequent construction of the time evolution of the two-dimensional reciprocal space map. The time resolution is achieved with use of a high-speed multichannel intensity analyzer synchronized with a high-voltage source. The results of the reciprocal space mapping with a laboratory radiation source with a time resolution of up to 10 ns are demonstrated for a piezoelectric crystal of lanthanum gallium silicate subjected to external electric field of intensity  $3.08 \text{ kV mm}^{-1}$ , which is close to the breakdown of the sample.

**Keywords:** time-resolved technique, reciprocal space map, triple-crystal X-ray diffractometry, external electric field, piezoelectric effect, langasite

PACS number: 06.60.Jn

Bibliography — 24 references

*Received 15 January 2018, revised 6 May 2018*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **189** (2) 187–194 (2019)

*Physics – Uspekhi* **62** (2) (2019)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038348>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.06.038348>