

УДК 548.732

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФРАГИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ ADP ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

В.Н. АГАБЕКЯН, А.С. АКОПЯН*, П.А. ГРИГОРЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: aleksandr.akopjan@rambler.ru

(Поступила в редакцию 21 ноября 2016 г.)

Исследовано влияние температурного градиента на интенсивность рентгеновского излучения, отраженного от атомных плоскостей антисегнетоэлектрического кристалла дигидрофосфата аммония (ADP). Обнаружено, что под воздействием температурного градиента на кристалл ADP интенсивность пучка дифрагированного рентгеновского излучения сначала уменьшалась при малых значениях градиента, а затем монотонно увеличивалась по мере его увеличения. Предполагается, что в начальный период воздействия температурного градиента домены кристалла не успевают сориентироваться в одном направлении, и рентгеновское излучение, отражаясь от стенок границ доменов, рассеивается в разных направлениях, что обуславливает уменьшение интенсивности пучка. После упорядочения доменов – установки их в одном направлении, под воздействием температурного градиента в кристалле образуются отдельные области однополярных доменов и происходит увеличение интенсивности пучка дифрагированного рентгеновского излучения, что подтверждается данными эксперимента. Предполагается, что данный механизм имеет место также у других кристаллов с доменной структурой.

1. Введение

Исследование кристаллов с доменной структурой, к числу которых относятся кристаллы сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, представляет значительный интерес для физики твердого тела. Наименее изученной частью в данной области являются исследования условий формирования и перестройки полидоменных структур под действием внешних воздействий. В конце 80-х годов была разработана теория доменных и межфазных границ [1, 2], на основании которой были описаны динамические свойства доменных границ в сегнетоэлектрических кристаллах под влиянием внешних воздействий.

Значительный научный и практический интерес представляет исследование процессов распространения рентгеновского излучения (РИ) в кристаллах с

доменной структурой при наличии внешних воздействий. В первоначальных работах, проведенных в этой области, был замечен рост интенсивности дифракционных пятен на лауэграммах при исследовании монокристалла кварца, находящегося под воздействием пьезоколебаний и электрических полей [3, 4]. В дальнейших исследованиях можно выделить работу [5], в которой удалось получить полное отражение в обратном направлении прошедшего через монокристалл пучка РИ под воздействием на монокристалл температурного градиента (ТГ) и акустических колебаний.

В работах [6–8] наблюдалось изменение интенсивности пучка РИ, дифрагированного от монокристалла, находящегося под воздействием ТГ для атомных плоскостей (002), (100), (101), (220) кристалла: в начале воздействия происходило уменьшение интенсивности, а впоследствии, с одновременным ростом ТГ, увеличение интенсивности пучка.

Одним из важнейших материалов класса пьезоэлектриков является дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), представляющий большой интерес не только в кристаллографии и кристаллохимии, но и для практических применений в лазерной физике, квантовой радиофизике, нелинейной и акустооптике. Особый интерес представляет применение данного материала для исследований по влиянию внешних воздействий на интенсивность рентгеновского излучения, отраженного от разных атомных плоскостей.

Настоящая работа является продолжением работы [7] по исследованию явления перекачки проходящего через кристалл РИ от направления прохождения в направление отражения для ранее неисследованных атомных плоскостей (010), (101), (110), (002), (220) монокристалла ADP в зависимости от величины приложенного ТГ.

2. Методика эксперимента

Исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Для получения необходимых для исследования образцов при помощи гониометра ГУР-8 были определены линии x - и z -срезов цельного монокристалла ADP и вырезаны вдоль них пластины определенной толщины. При помощи дифрактометра определялись все те направления атомных плоскостей (hkl), для которых структурный фактор кристалла отличался от нуля. Параллельно этим направлениям были вырезаны прямоугольные пластинки так, чтобы широкие поверхности этих пластинок совпадали с x - и z -срезами, а боковые грани были бы параллельны определенным атомным плоскостям (hkl). Подготовленные таким образом образцы закреплялись к головке гониометра ГП-14, и с большой точностью определялись направления атомных плоскостей (hkl), необходимые для

исследований. Для проведения исследований с ТГ был изготовлен и отградуирован специальный нагреватель, который вместе с исследуемой пластинкой прикреплялся к гониометрической головке ГП-14, по возможности, близко и параллельно друг другу так, чтобы нагревание кристалла происходило бесконтактным методом. Падающий на исследуемый кристалл пучок РИ имел в поперечном сечении размеры 0.1×10 и 0.01×10 мм².

Схема эксперимента представлена на рис.1, где указаны размеры и расположение подвижных щелей, монохроматора и исследуемого кристалла.

В качестве излучателя РИ использовались рентгеновские трубки типа БСВ-29 с анодами из Ag, Mo и Cu. Измерения были выполнены с использованием монохроматического и полихроматического пучка РИ. Интегральная интенсивность пучка РИ измерялась с помощью сцинтилляционного счетчика ФЭУ-85 и блока регистрации БР-1.

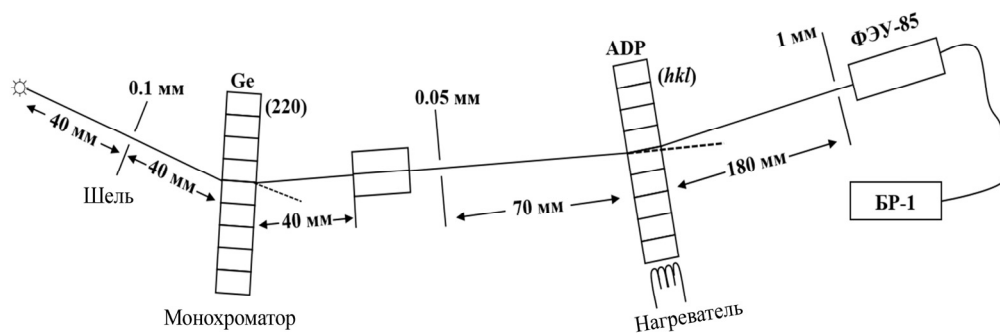


Рис.1. Схема эксперимента.

3. Результаты и их обсуждение

Кристаллизация ADP происходит при комнатной температуре в тетрагональной сингонии точечной группы $42m$ с постоянными решетки $a = b = 7.5 \text{ \AA}$ и $c = 7.58 \text{ \AA}$. Фазовый переход в кристалле происходит при температуре 190°C [9].

Частными случаями пьезоэлектриков являются сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, характеризующиеся наличием областей спонтанной поляризации (доменов) и создающие в окружающем пространстве деполяризующее поле [10–12]. Антисегнетоэлектрики можно рассматривать как совокупность двух или более вставленных одна в другую подрешеток, в каждой из которых дипольные моменты направлены параллельно, а их суммарный дипольный момент равен нулю.

Направления электрических моментов у разных доменов различны, поэтому суммарная поляризация кристалла в целом может быть равна нулю. Особенность антисегнетоэлектриков состоит в том, что они имеют в соседних

элементарных ячейках антипараллельную ориентацию диполей, т. е. размеры доменов низводятся до размеров элементарной ячейки. У кристаллов антисегнетоэлектриков, к которым принадлежит АДР, вектор спонтанной поляризации (ВСП) в границах одной элементарной ячейки имеет одно направление, а в границах соседней – противоположное (рис.2а). У некоторой части антисегнетоэлектрических кристаллов во время фазовых переходов наблюдается наличие остаточных механических напряжений, приводящих к образованию во время фазовых переходов сверхструктурных ячеек, представляющих собой совокупность ячеек с антипараллельным расположением доменов. В этом случае в кристалле образуется домен (домены), направление ВСП которого не совпадает с направлением ВСП остальных ячеек. Амплитуды отраженных волн РИ, рассеянных упорядоченными доменами, окажутся сдвинутыми по фазе относительно друг друга, вследствие чего такие домены называются антифазными. Границу антифазных доменов можно представить как дефект кристаллической структуры, который может привести к совпадению решеток соседних антифазных доменов [11, 13].

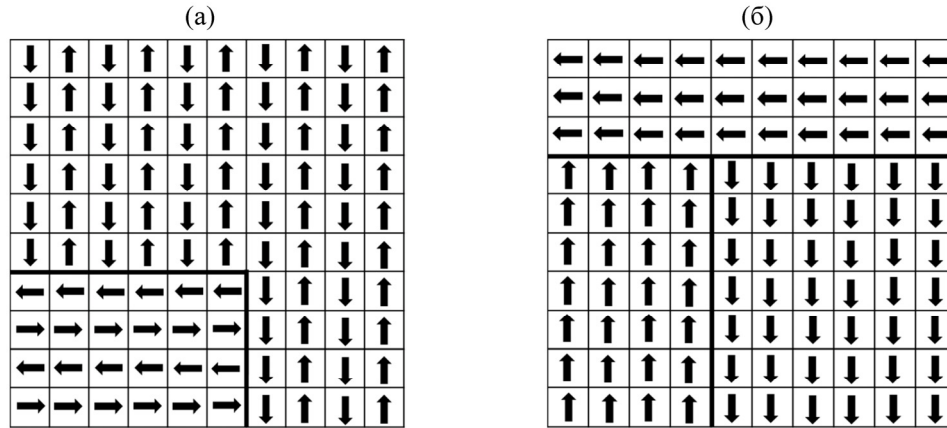


Рис.2. Направления векторов спонтанной поляризации в элементарных ячейках кристалла (а) в начале воздействия ТГ и (б) в дальнейшем с увеличением ТГ.

При воздействии ТГ на кристалл происходит сглаживание границ доменных областей. Дальнейшее увеличение ТГ приводит к изгибу отражающих атомных плоскостей, перпендикулярных направлению ТГ, что создает электрическое поле внутри кристалла [14], приводящее к перемещению доменных стенок по всему объему кристалла. Перемещение доменных границ в кристалле в значительной мере определяется структурой дефектов кристалла. Движение доменных стенок приводит к переключению доменов из одного ориентированного состояния в другое. Домены, поляризация которых направлена вдоль внутреннего электрического поля, будут расти за счет других энергетически менее выгодно

ориентированных доменов, что приводит к образованию структурных доменных блоков, имеющих домены только одной конфигурации (рис.2б). Установившаяся новая доменная структура в кристалле при некоторых достаточно больших значениях ТГ переходит в монокристаллическое состояние. Доменные границы исчезают и весь кристалл представляет собой один домен. На возможность сохранения устойчивого монокристаллического состояния определяющим образом влияют дефекты кристаллической решетки.

Табл.1. Интенсивность РИ, отраженного от атомных плоскостей (hkl) кристалла ADP, при разных толщинах кристалла t , величинах приложенного ТГ и соответствующих коэффициентах усиления K

$\frac{\Delta T}{\Delta x}$, $\frac{\text{град}}{\text{см}}$	$t = 2.5 \text{ мм}$				$t = 2.3 \text{ мм}$			$t = 1.33 \text{ мм}$	
	(010)	(101)	(110)	(002)	(220)	(002)	(110)	(002)	(220)
0	4400	4500	7000	7000	3000	6900	1000	2400	11000
0.1	3900								
0.5									8800
0.6		2500							
0.8		3200							
1	4000	3600					1100	6600	
1.5							1450	7200	
2	6700	4900	8700	10000	4500	7900		9500	9400
3	9700								
4	12000	5500	13000	15000	5900		2260		9800
5	15000								
6	17000	8000	17500	21000	7000		2300	11000	
8	22000		21500	25000	8500		3500	12500	18000
10	24000		25500	30000	11000	90000	4100	14900	
12	26000	14000	32500	35000	12500		4500	15400	
14	30000	17000	40000	39000	14000	103000	5100	16000	20000
16	33000	20000	46000	44000	14800		5600	16000	24000
18	38000	21000	52600	48000	16200	117000	5900		28000
20			60000	67000	17500		6500		36000
22			65000	71000	18300		6500		
24			70000	80000	19000				40000
26			75000	81000	20000				
28			78000	86500	20800	130000			
30			83000	88500	21500	144000			
K	8.6	4.7	11.9	12.6	7.2	20.9	6.5	6.7	3.6

Поскольку ячейки и домен (домены) кристалла ориентированы в различных направлениях в начальный период воздействия ТГ, то падающий на исследуемый кристалл пучок РИ рассеивается в разных направлениях. Вследствие этого интенсивность пучка дифрагированного РИ уменьшается. Когда ячейка и домен (домены) под влиянием ТГ ориентируются в одном направлении, образуя отдельные доменные области (рис.2б), интенсивность пучка начинает увеличиваться одновременно с увеличением ТГ.

В табл.1 приведены значения интенсивностей и соответствующие коэффициенты усиления отраженного от кристалла ADP РИ в зависимости от толщины кристалла и величины приложенного ТГ. Коэффициент усиления интенсивности РИ, отраженного от соответствующих атомных плоскостей монокристалла, определяется как отношение интенсивности отраженного пучка РИ в присутствии ТГ в точке начала насыщения интенсивности излучения к той же интенсивности без температурного градиента [6].

Как видно из табл.1, для отражений от плоскостей (010), (101), (220) и толщин кристалла 2.5 и 1.33 мм при малых значениях ТГ интенсивность пучка дифрагированного рентгеновского излучения (ДРИ) уменьшается до 0.1, 0.1 и 0.2 от их максимального значения, соответственно. Для остальных плоскостей данное явление почти не наблюдается. Из кривой зависимости (рис.3) интенсивности ДРИ, отраженного атомными плоскостями (101) от величины ТГ, построенной на основании данных табл.1, видно, что в области малых изменений приложенного ТГ наблюдается значительный спад интенсивности пучка ДРИ.

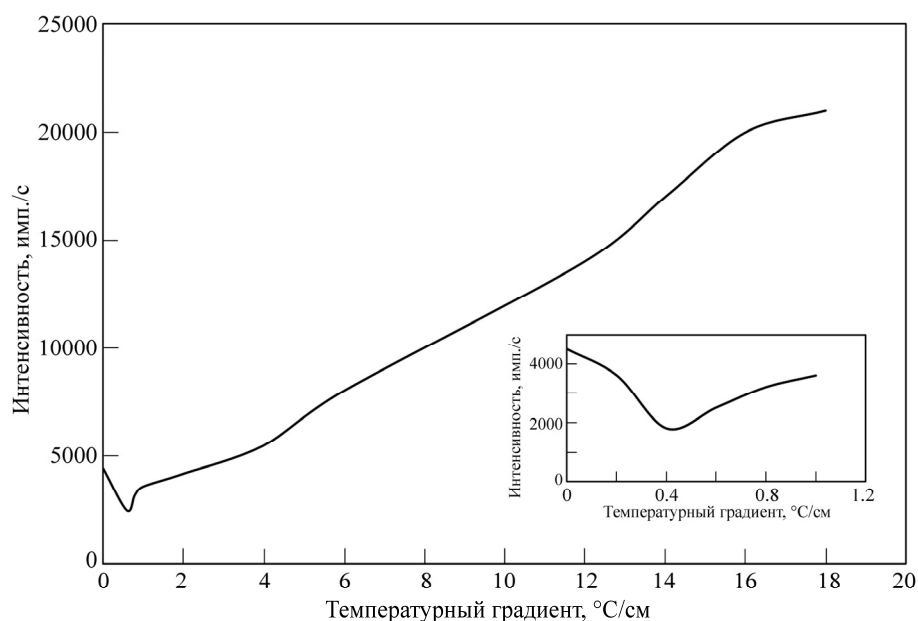


Рис.3. Зависимость интенсивности ДРИ от величины ТГ для плоскости (101) кристалла ADP толщиной 2.5 мм.

Для большей наглядности зависимость интенсивности в области малых значений ТГ, используемых в эксперименте, показана на вставке.

Максимальное усиление под воздействием ТГ, т. е. полное отражение в обратном направлении прошедшего через монокристалл пучка РИ, было получено в случае атомных плоскостей (110) кристалла при толщине образца 1.3 мм. Обратим внимание на то, что у кристалла ADP не происходит насыщения интенсивности отраженного пучка, поскольку фазовые переходы в кристаллах происходят при низких температурах.

4. Заключение

Исследованы особенности отражения рентгеновских лучей в монокристаллах ADP при воздействии на них ТГ. Измерены зависимости интегральной интенсивности и рассчитаны коэффициенты усиления пучков ДРИ в зависимости от ТГ для различных толщин образцов. Обнаружено, что для кристаллов ADP толщиной 2.5 мм и отражения (101) при малых величинах ТГ интенсивность отраженного излучения сначала уменьшается, а затем монотонно увеличивается с повышением величины ТГ. Дана интерпретация спада интенсивности отражения РИ, а также роста этой зависимости вплоть до насыщения в большом интервале изменения ТГ на основании процессов передвижения стенок доменов под воздействием электрического поля, образованного в результате деформационных процессов, происходящих в структуре монокристалла под воздействием ТГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н. Нечаев, А.М. Рощупкин. Изв. АН СССР. Сер. физ., **54**, 637 (1990).
2. В.Н. Нечаев, А.М. Рощупкин. Изв. АН СССР. Сер. физ., **53**, 1267 (1989).
3. A.W. Fox, P.H. Corr. Phys. Rev., **37**, 1622 (1931).
4. S. Nishikawa, I. Sakisaka, I. Sumoto. Phys. Rev., **38**, 1078 (1931).
5. А.Р. Мкртчян, М.А. Навасардян, В.К. Мирзоян. Письма в ЖТФ, **8**, 677 (1982).
6. В.К. Мирзоян, С.Н. Нореян. Изв. АН Арм. ССР, Физика, **26**, 151 (1991).
7. В.К. Мирзоян, К.Г. Труни, П.А. Григорян, К.М. Геворкян, М.Г. Дезфули. Изв. НАН Армении, Физика, **49**, 121 (2014).
8. М.А. Навасардян, П.А. Безирганян. Изв. АН Арм. ССР, Физика, **8**, 108 (1973).
9. Акустические кристаллы. Под ред. М.О. Шаскольской, Москва, Наука, 1982.
10. А.С. Сидоркин. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. Москва, Физматлит, 2000.
11. С.А. Гриднев. Электрические кристаллы. Соросовский образовательный журнал, **7**, 99 (1996).
12. Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Москва, Физматлит, 1995.
13. Я.С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Москва, Металлургия, 1982.
14. В.И. Ивернова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. Московского университета, 1978.

ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ԴԻՖՐԱԿՏԻԱՑԻ ԵՐԵՎՈՒՅԹԻ
ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ADP ԲՅՈՒՐԵՂՈՒՄ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՑԻՆ
ԳՐԱԴԻԵՆՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊԶՈՒՄ

Վ.Ն. ԱՂԱԲԵԿՅԱՆ, Ա.Ս. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Պ.Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է անտիսեգնետոէլեկտրիկ ամոնիակի դիհիդրոֆոսֆատի (ADP) բյուրեղից անդրադարձված ռենտգենյան ճառագայթման փնջի կախվածությունը ջերմաստիճանային գրադիենտից: Հայտնաբերված է, որ ADP բյուրեղի վրա ջերմաստիճանային գրադիենտի ազդեցությամբ դիֆրակցված ռենտգենյան ճառագայթման փնջի ինտենսիվությունը սկզբում նվազում է գրադիենտի փոքր արժեքների դեպքում, իսկ հետո սահուն կերպով աճում է գրադիենտի աճին զուգընթաց: Ենթադրվում է, որ բյուրեղի դոմենները ջերմաստիճանային գրադիենտի ազդեցության նախնական փուլում չեն կողմնորոշված, և ռենտգենյան ճառագայթումը անդրադառնում է դոմենների պատերից, ցրվելով զանազան ուղղություններով, ինչը հանգեցնում է փնջի ինտենսիվության նվազման: Դոմենների նույն ուղղությամբ դասավորվելուց հետո ջերմաստիճանային գրադիենտի ազդեցության հետևանքով բյուրեղում ձևավորվում են միաբևեռ դոմենների առանձին շրջաններ, և տեղի է ունենում դիֆրակցված ռենտգենյան ճառագայթի ինտենսիվության աճ, որն ապացուցվում է փորձի արդյունքներով: Վերը նշվածի հիման վրա պետք է ենթադրել, որ այս մեխանիզմը ճիշտ է նաև դոմենային կառուցվածքով այլ բյուրեղների համար:

THE STUDY OF PROCESSES OF X-RAY DIFFRACTION IN ADP CRYSTALS
UNDER THE INFLUENCE OF TEMPERATURE GRADIENT

V.N. AGHABEKYAN, A.S. HAKOBYAN, P.A. GRIGORYAN

The influence of temperature gradient upon the intensity of X-ray beam reflected from the atomic planes of anti-ferroelectric crystal of ammonium dihydro-phosphate (ADP) was studied. It was found that under the influence of temperature gradient upon the crystal of ADP, the intensity of the diffracted X-ray beam initially decreases at small values of gradient and then it monotonously increases with its increasing. By assuming that the crystal domains in the initial period of influence of the temperature gradient have no time to orient in the same direction, and the X-ray radiation reflects from the domain walls and scatters in various directions, which determines the decrease in the beam intensity. After the domains putting in order, putting them in the same direction, under the influence of the temperature gradient in the crystal the separate areas of unipolar domains are formed and the intensity of the diffracted X-ray beam increases, which is proved by the data of the experiment. It is supposed that the given mechanism is valid for the other crystals with the domain structure.