Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 8, с. 492 – 497 © 2022 г. 25 апреля

Возможность контролируемого влияния на атомно-кристаллическую структуру парателлурита с помощью возбуждения стоячей ультразвуковой волны

Я. А. Элиович[+*1)], *Е. Н. Овчинникова*[×], *К. А. Козловская*[×], *М. Жорнак*[○2)], *Т. Вайгель*[○2)], *К. Лудт*[○2)], *А. Е. Благов*[+*], *В. Е. Дмитриенко*[+], *Ю. В. Писаревский*[+*], *М. В. Ковальчук*[+*]

[+] *Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия*

[*] *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия*

[×] *МГУ им. М. В. Ломоносова, 119234 Москва, Россия*

[○] *Технический Университет Горная Академия г. Фрайберга, Институт экспериментальной физики, 09599 Фрайберг, Германия*

Поступила в редакцию 7 марта 2022 г.
После переработки 11 марта 2022 г.
Принята к публикации 11 марта 2022 г.

В работе изучается возможность контролируемого изменения атомно-кристаллической и электронной структуры кристалла парателлурита при возбуждении интенсивных ультразвуковых колебаний. Впервые для этого применен метод резонансной дифракции синхротронного излучения. Экспериментально показано влияние ультразвуковой модуляции, реализованной с помощью стоячей акустической волны, возбуждаемой в высококачественном резонаторе TeO_2, на структуру запрещенного рентгеновского рефлекса 100.

DOI: 10.31857/S1234567822080055

1. Введение. Напряжения, возникающие в материалах при внешних воздействиях, могут влиять на их структуру и физические свойства [1, 2], в том числе: приводить к фазовым переходам [3–5] или стабилизировать структуру [6], влиять на электронную структуру [7–9] или электронную подвижность [10]. Акустические волны дают возможность создания переменной и контролируемой деформации в материалах [11], и, следовательно, управления электронной структурой и оптическими свойствами [12]. Кристаллические материалы являются ключевым элементом для производства компонент микроэлектроники, радиотехники и акустооптики, при этом соответствующие приборы зачастую работают в условиях различных внешних воздействий, влияющих на их функциональные характеристики [13–19]. Это делает изучение таких материалов и их характеристик в условиях различных внешних воздействий одной из актуальных задач современного материаловедения. Одним из распространенных кристаллических материалов, используемых в том числе в акустооптике, является парателлурит (TeO_2), исследуемый в настоящей работе [17–20].

Внешние воздействия могут не только выступать как инструмент нагрузки для изучения происходящих в кристалле изменений, но и создавать новые уникальные свойства или даже использоваться для управления различными вторичными параметрами. Пример таких исследований – появление полярной фазы в титанате стронция при воздействии электрического поля [21–24]. В других работах [25, 26] было показано, что стоячие акустические (ультразвуковые) волны в кристаллах не только изменяют параметр решетки кристалла, но также и вызывают перераспределение дефектов в нем. При этом зависимости наблюдаемых структурных изменений от амплитуды ультразвукового сигнала и релаксация наблюдаемых изменений при его отключении могут демонстрировать сложный характер [27]. Для эффективного возбуждения ультразвуковых колебаний используются специальные кристаллы-резонаторы [26], которые позволяют эффективно управлять параметрами дифрагированного рентгеновского пучка, осуществляя как угловую [28], так и спектральную [29] перестройку последнего.

В проведенных ранее работах при изучении новых материалов для изготовления эффективных резонаторов был обнаружен эффект аномального изменения полуширины исследуемого кристалла фто-

1)e-mail: yan.eliovich@gmail.com
2)M. Zschornak, T. Weigel, L. Christian.

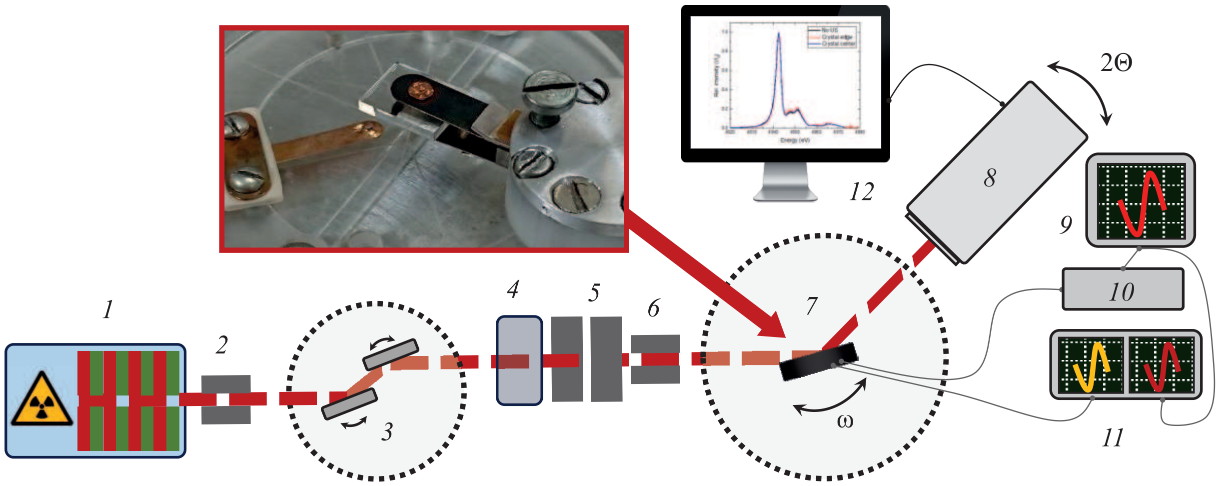

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема эксперимента на станции P23: *1* – источник излучения; *2*, *6* – коллимационные щели; *3* – монохроматор; *4* – фокусировка; *5* – зеркала; *7* – исследуемый резонатор; *8* – детектор; *9* – генератор; *10* – усилитель; *11* – осциллограф; *12* – управляющий ПК

рида лития и парателлурита [27], который свидетельствует о возможности эффективного изменения атомно-кристаллической структуры кристалла с помощью внешнего ультразвукового воздействия, что может быть использовано для придания исследуемому материалу новых свойств и возможностей.

Для рассмотрения этого вопроса были изучены структурные изменения в пьезоэлектрическом кристалле-резонаторе парателлурита при возбуждении ультразвуковых колебаний с помощью рентгеновской дифракции при энергиях, близких к краю поглощения. Особое внимание уделялось влиянию ультразвуковых воздействий на запрещенные рентгеновские рефлексы: изменение спектральных особенностей последних в условиях ультразвуковой нагрузки свидетельствовало бы об изменении локального окружения атомов и плотности электронных состояний [30].

Ранее при проведении экспериментов с аналогичными кристаллами парателлурита в условиях воздействия электрических полей было показано, что энергетический спектр запрещенных рентгеновских рефлексов при воздействии электрического поля изменяется незначительно [31]. В свою очередь, ультразвуковые воздействия могут быть более эффективным инструментом для решения поставленной задачи, так как позволяют достигать существенных относительных вариаций параметра решетки $\Delta d/d$, как это было показано в [27].

2. Методика проведения исследований. В качестве образцов для исследований в данной работе были выбраны монолитные высококачественные рентгеноакустические резонаторы, изготовленные из кристаллов парателуррита. Эксперименты проводились на станции P23 источника синхротронного излучения Petra III (DESY, Гамбург, Германия) при энергиях падающего излучения вблизи L_1 края поглощения теллура 4.94 кэВ. После монохроматора подготовленный рентгеновский пучок попадал на исследуемый образец, закрепленный на специальном рентгеноакустическом держателе, установленном на основном многокружном (5 + 2) гониометре Huber. Отраженный сигнал регистрировался с помощью двухкоординатного детектора Lambda (X-Spectrum Lambda 750K). В детекторе был предусмотрен режим интегрирования регистрируемой интенсивности по определенному угловому диапазону, что позволяло использовать его как обычный сцинтилляционный 0D-детектор для измерения кривых дифракционного отражения (КДО) и оценки степени совершенства структуры исследуемых кристаллов-резонаторов. Принципиальная схема эксперимента представлена на рис. 1.

Исследуемые кристаллы-резонаторы закреплялись на основном гониометре Huber в специальном держателе, обеспечивающим минимальное перекрытие пучка в широком диапазоне настроек экспериментальной схемы, разработанном специально для экспериментов с запрещенными рентгеновскими рефлексами. Держатель, в свою очередь, располагался на аттачменте, оборудованном X- и Y-подвижками, позволяющими проводить измерения в определенной точке поверхности исследуемого резонатора, что было важным для оценки распределения ультразвуковых деформаций и точного позиционирования образца. Через токопроводящие контакты держателя и систему проводов на кристалл с системы возбуждения и контроля ультразвуковых колебаний подавался электрический сигнал резонансной частоты (165.7 кГц). Система состояла из генератора (Rigol DG1011) и многоканального осциллографа (Voltcraft DSO-1202D), позволяющего отслеживать как исходный контрольный сигнал, так и отклик с исследуемого резонатора, осуществляя тем самым точную подстройку значения резонансной частоты. По результатам предварительных измерений, включающих оценку их амплитудно-частотных характеристик (АЧХ), для дальнейших экспериментов было отобрано два кристалла-резонатора, отличающихся наибольшей эффективностью возбуждения ультразвуковых колебаний. Для этих образцов измерялись зависимости распределения ультразвуковых деформаций вдоль поверхности исследуемого кристалла, а также оценивалось предельное уширение интегральных кривых дифракционного отражения, полученных при воздействии ультразвукового сигнала (пример показан на рис. 2). Их уширение затем можно было пересчитать в относительное изменение параметра решетки $\Delta d/d$, которое использовалось при дальнейших расчетах.

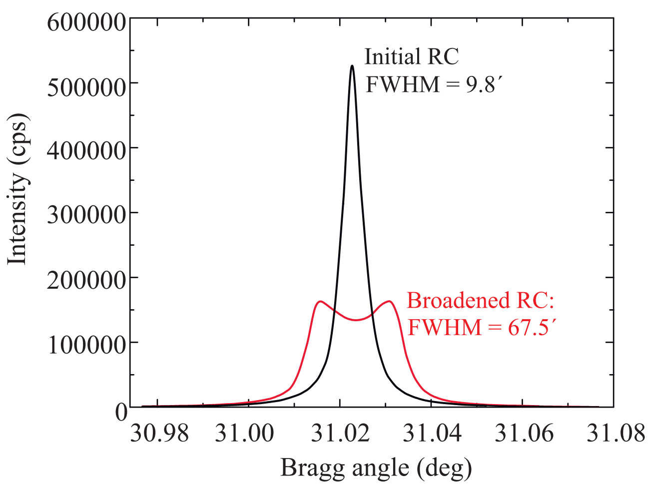

Рис. 2. (Цветной онлайн) Демонстрация уширения КДО разрешенного рентгеновского рефлекса 200 для одного из отобранных резонаторов при воздействии ультразвукового сигнала, напряжение на кристалле 30 В, уширение примерно в 7 раз относительно исходной КДО

Из рисунка 2 хорошо видно, что в результате ультразвукового воздействия наблюдается значительное уширение исходной КДО (вплоть до 70 угл. с).

Ключевой задачей работы было изучение влияния ультразвуковой модуляции, реализованной с помощью стоячей акустической волны, на кристаллическую структуру исследуемого резонатора TeO_2 на примере запрещенного рентгеновского рефлекса 100. Проявление указанного рефлекса возможно в случае резонансной рентгеновской дифракции близ края поглощения теллура (4.9397 кэВ) благодаря появлению диполь-дипольного резонансного вклада в атомный фактор теллура.

Измерения проводились следующим образом. После предварительной настройки экспериментальной схемы и тестирования резонаторов на разрешенном рентгеновском рефлексе 200 экспериментальная схема юстировалась на запрещенный рефлекс 100, при этом из-за особенностей синхротронного пучка проводилось ослабление гармоники более высокого порядка, вносящей существенный вклад в наблюдаемую картину. Для этого оптический стол монохроматора был поднят относительно своего нормального положения на 0.6 мм, что дало возможность "вырезать" из спектра падающего на образец излучения гармонику с помощью системы коллиматоров, установленных после монохроматора. Это позволило проводить измерения на существенно более слабом запрещенном рентгеновском рефлексе.

В такой конфигурации измерялись энергетические спектры запрещенного рентгеновского рефлекса – зависимости интегральной интенсивности от энергии излучения в районе края поглощения теллура. Для большей наглядности спектры измерялись в различных точках поверхности кристалла – с минимальной и максимальной ультразвуковой деформацией, в соответствии с распределением, полученным при первичном тестировании резонаторов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение. После проведения подготовительных измерений с отобранными кристаллами резонаторами парателлурита на разрешенном рентгеновском рефлексе 200 (угол Брэгга 31.083°) экспериментальная схема была настроена на запрещенное рентгеновское отражение 100 (угол Брэгга 15.123°), где проводились финальные измерения.

В процессе измерений энергетического спектра запрещенного рефлекса 100 было показано, что ультразвук действительно оказывает влияние на тонкую структуру спектра (рис. 3), причем степень этого влияния существенно отличается при измерениях в различных точках кристалла, промодулированного стоячей акустической волной – с минимальной (на краю кристалла) и максимальной ультразвуковой деформацией (в центре рентгенооптической части).

Из рисунка 3 видно, что акустическая волна сильно влияет как на интенсивность, так и на форму энергетического спектра запрещенного отраже-

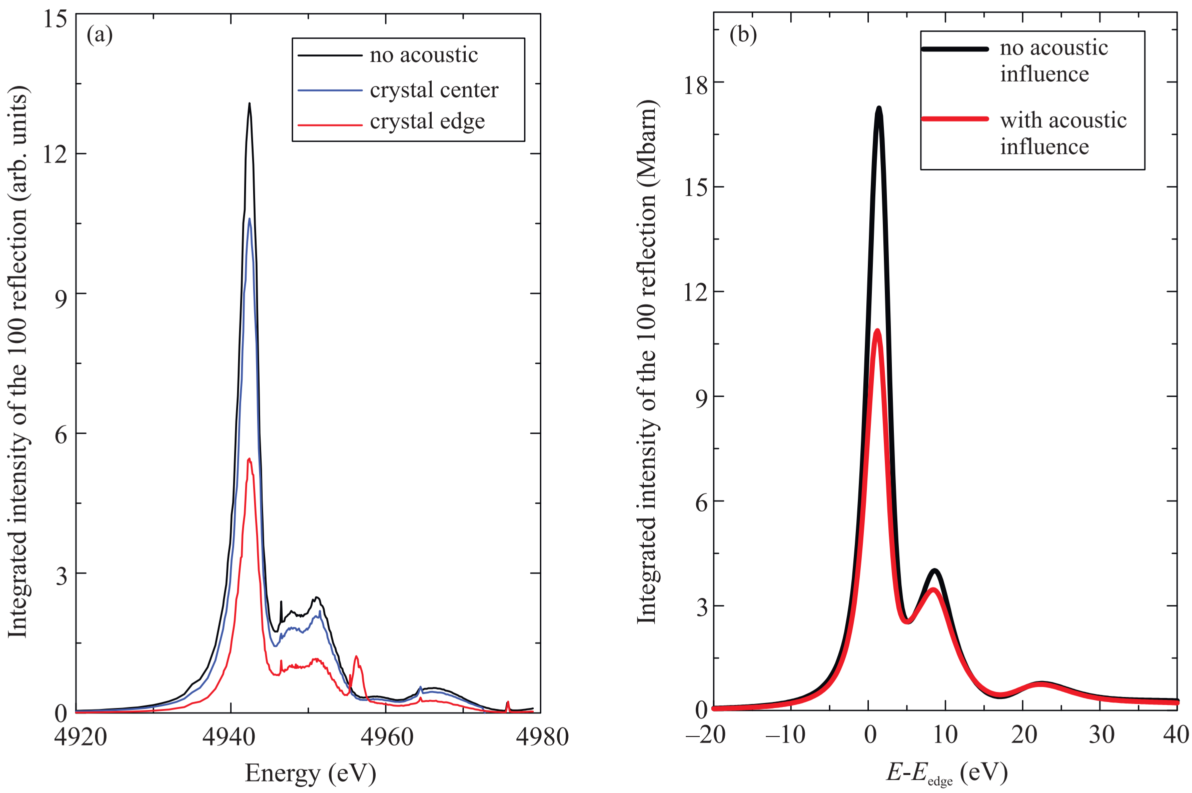

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Энергетический спектр запрещенного рентгеновского рефлекса 100 в районе края поглощения теллура: без звука (черная кривая), на краю кристалла (красная кривая) и в центре кристалла (синяя кривая); (b) – пример рассчитанного спектра отражения 100 без акустического воздействия и с учетом деформации вследствие акустического воздействия

ния. Кроме того, возникает небольшой сдвиг всей кривой. Для того, чтобы этот сдвиг, а также изменение спектральной формы стало более заметным, на рис. 4 представлены центральная и правая части спектра, нормированные на величину максимальной интенсивности.

Хорошо видно, что тонкая структура спектра, а также возникающий энергетический сдвиг не только изменяются при включении ультразвукового сигнала, но и зависят от выбранной точки поверхности кристалла – то есть от градиента ультразвуковой деформации в исследуемом резонаторе. Наблюдаемое изменение спектра зависит от относительных смещений атомов. Хотя в центре кристалла возникающая ультразвуковая деформация максимальна, но она однородна, тогда как на краях ее градиент, наоборот, максимален. Это приводит к тому, что влияние ультразвука становится даже более выраженным на краю кристалла, как это показано на рис. 3 и 4. Выполненные квантовомеханические расчеты атомных смещений, возникающих вследствие деформации, связанной с акустическим воздействием, и последующие расчеты энергетической структуры спектров запрещенного отражения хорошо описывают наблюдаемый эффект и свидетельствуют о том, что меняется также электронная структура, в том числе, плотность электронных состояний, что может проявляться в изменении оптических характеристик. Пример такого расчета приведен на рис. 3b. Детальное описание таких расчетов составит предмет отдельной публикации.

Наблюдаемый при ультразвуковой деформации эффект существенно превосходит эффект от влияния электрических полей, который изучался в аналогичных экспериментах [31]. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ультразвуковое воздействие на кристалл парателлурита, действительно, может выступать в качестве эффективного инструмента для контролируемого изменения атомно-кристаллической и электронной структуры. Исследования в данном направлении продолжаются, в частности, изучается влияние ультразвуковой деформации на энергетические спектры других рентгеновских рефлексов, в том числе разрешенных. Также проводится работа по выделению зависимости изменений энергетических спектров отражений от фазы

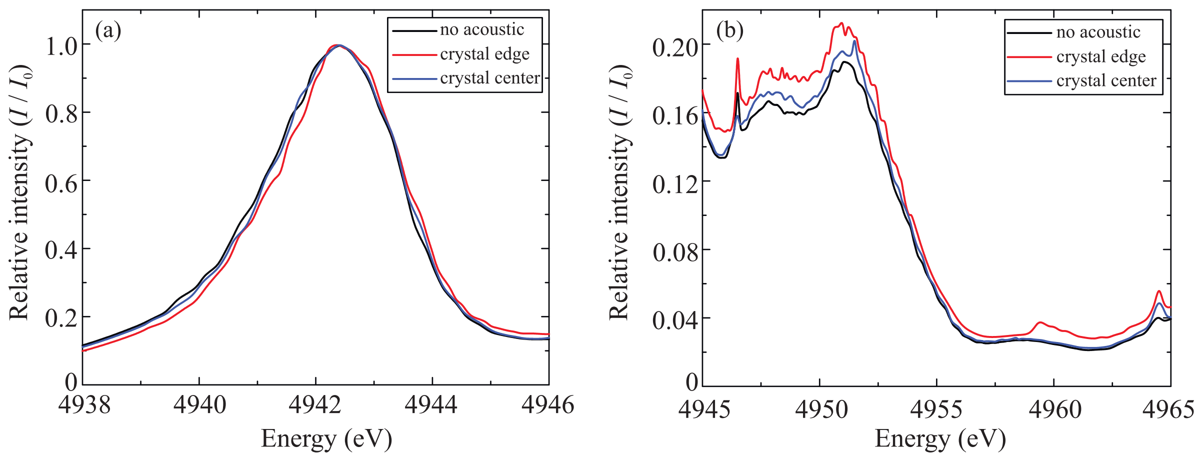

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Центральная часть энергетического спектра отражения 100 в парателлурите; (b) – тонкая структура в правой части спектра отражения 100. Черные кривые соответствуют спектрам без звука, красные – спектрам на краю кристалла, синие – в центре кристалла

ультразвукового сигнала с помощью системы стробоскопической регистрации.

4. Заключение. В эксперименте, выполненном на станции P23 синхротрона PETRA III, были измерены энергетические спектры запрещенного рентгеновского рефлекса 100 в кристалле-резонаторе парателлурита TeO_2 при энергиях падающего излучения вблизи L_1 края поглощения теллура. Измерения проводились в различных точках поверхности исследуемых резонаторов, отличающихся величиной ультразвуковой деформации.

Показано, что: 1) ультразвуковое воздействие, реализованное в виде стоячей акустической волны, существенно влияет на интенсивность и тонкую структуру энергетического спектра запрещенного рефлекса, а также приводит к небольшому энергетическому сдвигу; 2) наблюдаемые изменения существенно зависят от выбора точки на поверхности исследуемого резонатора в соответствии с градиентом возникающей в кристалле ультразвуковой деформации; 3) возникающие изменения являются обратимыми. Таким образом, можно говорить об управляемых изменениях атомной, кристаллической и электронной структуры кристалла парателлурита.

Авторы работы выражают благодарность DESY (Гамбург, Германия), члену Ассоциации Гельмгольца HGF, в частности, лично Д. В. Новикову и М. Нентвич, за предоставление экспериментального оборудования и помощь при проведении измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части разработки методик проведения экспериментов, а также при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 19-52-12029 ННИО_а в сотрудничестве с DFG (грант DFG 409743569, ZS 120/1-1) в части изучения особенностей исследуемых резонаторов и их подготовки к проведению экспериментов.

1. H.-W. Chen, C. Li, C.-H. Ma, Y.-H. Chuand, and H.-L. Liu, Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 8908 (2021).
2. Y. Kim, R. Sangkyun, and J. Hyoungjeen, RSC Advances **9**, 2645 (2019).
3. M. C. Weber, M. Guennou, N. Dix, D. Pesquera, F. Sánchez, G. Herranz, J. Fontcuberta, L. López-Conesa, S. Estradé, F. Peiró, J. Iñiguez, and J. Kreisel, Phys. Rev. B **94**, 014118 (2016).
4. J. Schwarzkopf, M. Schmidbauer, T. Remmele, A. Duk, A. Kwasniewski, S. Bin Anooz, A. Devi, and R. Fornari, J. Appl. Crystallogr. **45**, 1015 (2012).
5. S.-Q. Wu, S. C. Lu Lu, M. Liu, X.-W. Jin, S.-D. Cheng, S.-B. Mi, Sci. Rep. **8**, 1 (2018).
6. N. F. Quackenbush, H. Paik, M. J. Wahila et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **94**, 085105 (2016).
7. J. Hwang, Z. Feng, N. Charle, X. R. Wang, D. Lee, K. A. Stoerzinger, S. Muy, R. R. Rao, D. Lee, R. Jacobs, D. Morgan, and Y. Shao-Horn, Mater. Today **31**, 100 (2019).
8. A. Visibile, R. B. Wang, A. Vertova, S. Rondinini, A. Minguzzi, E. Ahlberg, and M. Busch, Chem. Mater. **31**, 4787 (2019).

9. P. Schley, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Feneberg, K. Thonke, X. Wang, and A. Yoshikawa, Phys. Status Solidi (B) **246**, 1177 (2009).
10. B. Jalan, S. J. Allen, G. E. Beltz, P. Moetakef, and S. Stemmer, Appl. Phys. Lett. **98**, 132102 (2011).
11. S. Uday and S. Adenwalla, Nanotechnology **26**, 255707 (2015).
12. Q. Ma, G. Ren, K. Xu, and J. Z. Ou, Advanced Opt. Mater. **9**, 2001313 (2021).
13. J. Ward and S. Valle, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications **10683**, 1068327 (2018).
14. C. Zhang, H. Wang, Z. Zhang, J. Yuan, L. Shi, Z. Sheng, and X. Zhang, Opt. Express **26**, 1049 (2018).
15. A. Machikhin, A. Gorevoy, V. Batshev, and V. Pozhar, J. Opt. **23**, 125607 (2021).
16. O. I. Korablev, D. A. Belyaev, Y. S. Dobrolenskiy, A. Y. Trokhimovskiy, and Y. K. Kalinnikov, Appl. Opt. **57**, 103 (2018).
17. S. N. Antonov, Instruments and Experimental Techniques **62**, 823 (2019).
18. S. N. Antonov, Instruments and Experimental Techniques **62**, 386 (2019).
19. G. Komandin, V. Nozdrin, S. Chuchupal, V. Lomonov, Y. Pisarevskii, O. Porodinkov, and I. Spektor, J. Phys. D: Appl. Phys. **53**, 49 (2020).
20. V. M. Epikhin, M. M. Mazur, A. V. Ryabinin, P. V. Kamaushkin, and L. I. Mazur, J. Phys. Conf. Ser. **2127**, 012037 (2021).
21. J. Hanzig, M. Zschornak, F. Hanzig, E. Mehner, H. Stöcker, B. Abendroth, C. Röder, A. Talkenberger, G. Schreiber, D. Rafaja, S. Gemming, and D. C. Meyer, Phys. Rev. B **88**, 024104 (2013).
22. H. Stöcker, M. Zschornak, T. Leisegang, I. Shakhverdova, S. Gemming, and D. C. Meyer, Cryst. Res. Technol **45**, 13 (2010).
23. C. Richter, M. Zschornak, D. Novikov, E. Mehner, M. Nentwich, J. Hanzig, S. Gorfman, and D. C. Meyer, Nat. Commun. **9**, 178 (2018).
24. C. Ludt, E. Ovchinnikova, A. Kulikov, D. Novikov, S. Gemming, D. C. Meyer, and M. Zschornak, Crystals **11**, 693 (2021).
25. A. E. Blagov, M. V. Kovalchuk, V. G. Kohn, V. V. Lider, and Yu. V. Pisarevskii, JETP **101**, 770 (2005).
26. А. Е. Благов, А. Н. Даринский, М. В. Ковальчук, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков, А. В. Таргонский, Акустический журнал **59**, 561 (2013).
27. А. Е. Благов, Ю. В. Писаревский, А. В. Таргонский, Я. А. Элиович, М. В. Ковальчук, Физика твердого тела **59**, 947 (2017).
28. А. Е. Благов, П. А. Просеков, А. В. Таргонский, Я. А. Элиович, Кристаллография **60**, 189 (2015).
29. А. Е. Благов, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков, А. В. Таргонский, Я. А. Элиович, А. И. Проценко, М. В. Ковальчук, Кристаллография **62**, 870 (2017).
30. Г. Т. Мулявко, Е. Н. Овчинникова, А. П. Орешко, В. Е. Дмитриенко, Э. Х. Мухамеджанов, Кристаллография **57**, 22 (2012).
31. E. Ovchinnikova, D. Novikov, M. Zschornak, A. Kulikov, K. Kozlovskaya, V. Dmitrienko, A. Oreshko, A. E. Blagov, E. Mukhamedzhanov, N. Marchenkov, M. Borisov, A. Khadiev, A. Petrenko, and Y. Pisarevsky, Crystals **10**, 719 (2020).