

PACS numbers: 07.85.Jy, 61.05.cp, 61.72.Dd, 61.72.jd, 61.72.Lk, 61.72.Nn, 61.72.Qq

## Динамічна дифрактометрія структурних дефектів у монокристалі гранату $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

Т. П. Владімірова, В. М. Пилипів, Б. К. Остафійчук\*,  
Є. М. Кисловський, В. Б. Молодкін, С. Й. Оліховський,  
О. С. Скакунова, О. В. Решетник, С. В. Лізунова

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

*\*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57,  
76025 Івано-Франківськ, Україна*

Обчислено комплексні Фур'є-компоненти поляризованості досконалого кристалу неодим-галійового гранату (НГГ)  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  для набору рефлексів і двох характеристичних довжин хвиль Рентгенового випромінювання. Встановлено залежності узагальнених дифракційних параметрів реальних монокристалів НГГ від концентрацій антиструктурних дефектів і вакансій. Шляхом аналізу вимірених кривих дифракційного відбивання з використанням формул статистичної динамічної теорії дифракції в недосконалих кристалах встановлено характеристики мікроефектів у дослідженому монокристалі НГГ.

Fourier components of polarizability of the perfect neodymium–gallium garnet (NGG)  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  crystal are calculated for a set of reflections and two characteristic x-ray wavelengths. The dependences of the generalized diffraction parameters of real NGG single crystals on concentrations of antisite defects and vacancies are determined. The characteristics of microdefects in the investigated NGG single crystal are determined by analysing the measured reflection curves with using the formulas of the statistical dynamical theory of diffraction in imperfect crystals.

Вычислены фурье-компоненты поляризуемости совершенного кристалла неодим-галлиевого граната (НГГ)  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  для набора рефлексов и двух характеристических длин волн рентгеновского излучения. Установлены зависимости обобщённых дифракционных параметров реальных монокристаллов НГГ от концентраций антиструктурных дефектов и вакансий. Путём анализа измеренных кривых дифракционного отражения с использованием формул статистической динамической теории дифракции в

несовершенных кристаллах определены характеристики микродефектов в исследованном монокристалле НГГ.

**Ключові слова:** гранат, стехіометрія, антиструктурні дефекти, вакансії, мікродефекти, крива дифракційного відбивання, дифракційні параметри, дифузне розсіяння.

*(Отримано 1 червня 2011 р.)*

## 1. ВСТУП

Для дослідження дефектної структури реальних кристалічних матеріалів найбільш широко використовуються Рентгенові дифракційні методи, які ґрунтуються на кінематичній теорії розсіяння в недосконалих кристалах [1, 2]. Проте ці методи страждають від необхідності враховувати погано контрольований у полікристалічних матеріалах вплив первинної і вторинної екстинкцій.

Більш надійними і точними у структурній діагностиці кристалічних матеріалів є методи, які ґрунтуються на ефектах динамічної дифракції Рентгенових променів у монокристалах — досконалих [3–5] і недосконалих [6–9]. Щоправда, досягнення динамічних дифракційних метод пов'язано головним чином з високоточним визначенням структурних факторів і встановленням кількісних характеристик структурних дефектів відповідно в досконалих і недосконалих монокристалах з простим базисом. Проте багато з існуючих монокристалів мають складні базиси, а також містять ростові та технологічні дефекти структури, які суттєво впливають на картину динамічної дифракції і величину знайдених структурних характеристик. Для таких кристалів ефективне застосування метод динамічної дифракції неможливе без врахування впливу структурних дефектів на когерентне розсіяння, а також ефектів дифузного розсіяння (ДР) від цих дефектів.

Одним з актуальних об'єктів такого роду є кристал неодим-галійового гранату (НГГ)  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , елементарна комірка якого, як і інших гранатів, є найбільш складною з відомих кубічних і містить вісім формульних одиниць (160 атомів). Цей гранат є об'єктом численних наукових досліджень, яких присвячено вивченню його механічних, теплових, оптичних, магнетних і магнетооптичних властивостей [10–18]. В сучасній техніці монокристали НГГ використовуються переважно в оптичних приладах [19], а також в якості сцинтиляційного матеріалу в детекторах випромінень [20].

Метою даної роботи є дослідження структури синтетичного кристалу НГГ  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  з використанням створеного недавно теоретичного моделю сучасної динамічної кристалографії реальних монокристалів зі складним базисом [21]. Цей модель використовує результати узагальненої статистичної динамічної теорії дифракції в

недосконалих кристалах, який дозволяє самоузгодженим чином описувати когерентну і дифузну складові кривих дифракційного відбивання від кристалів [22, 23].

Дана стаття має наступну структуру. В розділі 2 наведено основні теоретичні співвідношення для опису відбивної здатності досконалого кристалу у випадку геометрії дифракції за Бреґгом. Тут же наведено результати розрахунків комплексних Фур'є-компонент поляризованості кристалу і відповідних дифракційних параметрів у випадку досконалого кристалу НГГ для набору рефлексів і двох характеристикних довжин хвиль Рентгенового випромінення.

В розділі 3 описано основні типи точкових дефектів у кристалах НГГ, а також чисельно досліджено та аналітично апроксимовано залежності дифракційних параметрів ґранату від концентрацій антиструктурних дефектів та вакансій катіонів в октаедричних позиціях. Продемонстровано також залежність вигляду дифракційних профілів від характеристик точкових дефектів.

В розділі 4 наведено основні співвідношення теоретичного моделю сучасної динамічної кристалографії реальних монокристалів зі складним базисом [21], які застосовуються для опису відбивної здатності досліджуваного недосконалого кристалу НГГ у випадку геометрії дифракції за Бреґгом.

В розділі 5 описано досліджуваний зразок монокристалу НГГ, а також схему рентгенодифракційних мірянь кривих дифракційного відбивання (КДВ), які виконувались на високорозрізняльному двокристалльному дифрактометрі (ДКД) з використанням характеристичного випромінення  $\text{CuK}_{\alpha_1}$ .

В розділі 6 шляхом аналізу вимірених КДВ з використанням формул статистичної динамічної теорії розсіяння в недосконалих кристалах встановлено основний тип мікродефектів, які присутні в досліджуваному монокристалі НГГ, і знайдено їх характеристики.

## 2. Дифракційні параметри досконалого кристалу НГГ

У двохвильовому випадку дифракції за Бреґгом коефіцієнт відбивання досконалого кристалу в наближенні товстого кристалу має вигляд [3–5, 22]:

$$R_{\text{coh}}(y) = |r_B(y)|^2, \quad r_B(y) = \zeta^{1/2} \left[ y - \text{sgn}(y_r y_i) \sqrt{y^2 - 1} \right], \quad (1)$$

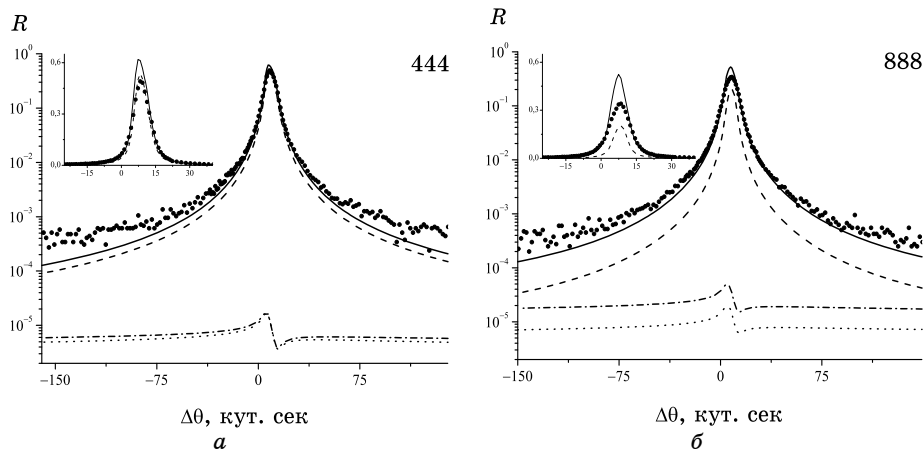
де  $\zeta = \chi_{\text{H}} / \chi_{-\text{H}}$ ,  $y$  — нормований кутовий відхил кристалу від точного Бреґгового положення, а величини  $y_r = \text{Re}(y)$  та  $y_i = \text{Im}(y)$  позначають відповідно його дійсну та уявну частини.

Для врахування вбирної здатності кристалу, яка зумовлена процесами непружного розсіяння Рентгенових променів, використовують методу оптичного потенціалу, згідно з якою поляризованість кристалу

**ТАБЛИЦЯ 1.** Параметри теплових факторів Дебая–Валлера для іонів у кристали НГГ  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  згідно з даними порошкової дифрактометрії.

Йон*	$\beta_1 \cdot 10^2$	$\beta_2 \cdot 10^2$	$\beta_3 \cdot 10^2$	$\beta_4 \cdot 10^2$	$\beta_5 \cdot 10^2$	$\beta_6 \cdot 10^2$
Nd (c)	2,22	3,45	3,45	0	0	0,43
Nd (a)	2,05	2,05	2,05	-0,15	-0,15	-0,15
Ga (c)	4,51	7,14	7,14	0	0	0,89
Ga (a)	4,41	4,41	4,41	-0,32	-0,32	-0,32
Ga (d)	3,28	4,97	4,97	0,0	0,0	0,0
O	6,10	8,30	5,50	-0,10	0,90	0,30

\* (c), (a) і (d) відповідають додека-, окта- і тетраедричним позиціям йонів.

**Рис. 1.** Виміряні (маркери) і теоретичні КДВ для рефлексів (444) і (888) досконалого кристалу НГГ з тепловим фактором Дебая–Валлера згідно даних монокристалічної та порошкової дифрактометрії (відповідно суцільна і штрихова лінії). На вставках — центральні частини КДВ. Безпосередні внески ДР від точкових дефектів і теплового ДР зображено відповідно пунктирною і штрих-пунктирною лініями.

представляють комплексною величиною  $\chi(r) = \chi_r(r) + i\chi_i(r)$ , де  $\chi_r$  і  $\chi_i$  — відповідно дійсна і уявна частини поляризованості [3–5]. Фур'є-компоненти поляризованості в такому випадку мають вигляд  $\chi_H = \chi_{rH} + i\chi_{iH}$ . В свою чергу, Фур'є-компоненти  $\chi_{rH}$  і  $\chi_{iH}$  в загальному випадку нецентросиметричного кристалу теж є комплексними величинами, які пропорційні відповідним структурним факторам і коефіцієнтам фотоелектричного вбирання [5].

На величину Фур'є-компонент поляризованості кристалу, через які визначаються його дифракційні параметри, істотний вплив справляє тепловий фактор Дебая–Валлера. Його показник обчислювався в даній роботі за формулою, що враховує анізотропію пружних

властивостей кристалу:

$$M = \beta_1 h^2 + \beta_2 k^2 + \beta_3 l^2 + \beta_4 hk + \beta_5 hl + \beta_6 kl. \quad (2)$$

Константи  $\beta_i$  ( $i = \bar{1}, \bar{6}$ ) було взято з роботи [24], в якій їх знайдено експериментально методом порошкової нейтронної дифрактометрії для залізо-ітріювого гранату, а в даній роботі перераховано для кристалу НГГ відповідно до одноатомового наближення [25] (табл. 1).

Рентгенові дифракційні параметри досконалого кристалу НГГ, які було обчислено згідно відомих формул [5, 21, 25] для рефлексів (444) і (888) характеристичного випромінення  $\text{CuK}\alpha_1$ , в подальшому було використано для побудови відповідних теоретичних КДВ згідно з формулою (1) (див. рис. 1). Порівняння цих кривих, при обчисленні яких враховувався ефект згортання з інструментальною функцією ДКД, з вимірними КДВ показує існування значних розходжень між ними (звичайний  $R$ -фактор надійності підгонки становить приблизно 20% і 60% відповідно для рефлексів (444) і (888), а зважений  $R_w$ -фактор — відповідно 50% і 80%). Як показала аналіза теоретичних КДВ, виконана з використанням формул для КДВ недосконалого кристалу [21], ці криві неможливо жодним чином узгодити з експериментальними КДВ, які лежать значно вище від них, ні за рахунок ефектів ДР від точкових дефектів, ні від будь-яких мікрodefektів.

На цій підставі можна стверджувати, що єдиним джерелом таких істотних розбіжностей можуть бути тільки завищені значення показника теплового фактора Дебая–Валлера, які призводять до заниження величин дифракційних параметрів, що описують розсіювальну здатність кристалу. Дійсно, після обчислення дифракційних параметрів з використанням даних для теплового фактора Дебая–Валлера, які були визначені в дифракційному експерименті з монокристалом залізо-ітріювого гранату [26] ( $B = 0,16, 0,63$  і  $2,05 \text{ \AA}^2$  для Y, Fe і O та відповідні їм  $\beta = B/(4a^2) = 0,00026, 0,00103$  і  $0,00335$ , де  $a$  — стала ґратниці), і перераховані для НГГ в рамках одноатомового наближення [27] (див. табл. 2), теоретичні КДВ значно піднялись і наблизились до експериментальних (для рефлексів (444) і (888) звичайний  $R$ -фактор надійності підгонки набув значень відповідно 20% і 30%, а зважений  $R_w$ -фактор зменшився до 35% і 30%).

Результати розрахунків Рентгенових дифракційних параметрів досконалого кристалу НГГ з використанням теплових факторів Дебая–Валлера, які були визначені в дифракційному експерименті з монокристалом залізо-ітріювого гранату, наведено в табл. 3 для набору рефлексів і двох характеристичних довжин хвиль. Їх використання дозволило виконувати детальну кількісну діагностику дефектної структури досліджуваного монокристалу НГГ шляхом підгонки теоретичних КДВ до експериментальних при варіюванні характеристик дефектів із застосуванням відомих формул [21].

**ТАБЛИЦЯ 2.** Параметри і показники теплових факторів Дебая–Валлера для йонів у монокристалі НГТ  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $a = 12,506 \text{ \AA}$ ,  $m$  — атомова маса) згідно з даними монокристалічної дифрактометрії.

Атом	$B, \text{ \AA}^2$	$m, \text{ а.о.м.}$	$\beta \cdot 10^3$	$M_{444} \cdot 10^3$	$M_{888} \cdot 10^3$
Nd	0,099	144,24	0,16	8	30
Ga	0,505	69,723	0,81	39	155
O	2,05	15,9994	3,28	157	629

**ТАБЛИЦЯ 3.** Рентгенодифракційні параметри досконалого кристалу  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $a = 12,506 \text{ \AA}$ ).

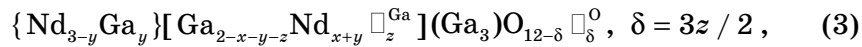
$\lambda, \text{ \AA}$	$hkl$	$ \chi_{\text{H}}^{\sigma}  \cdot 10^6$	$ \chi_{\text{H}}^{\pi}  \cdot 10^6$	$ \chi_{\text{H}}^{\pi}  \cdot 10^6$	$\theta_{\text{B}}, \text{ град}$
0,7092 MoK $_{\alpha_1}$	0 0 0	8,108	0,334		
	4 0 0	2,508	0,152	0,148	6,58
	8 0 0	4,068	0,322	0,288	13,25
	12 0 0	1,328	0,141	0,107	20,11
	16 0 0	2,348	0,294	0,17	27,29
	4 4 4	2,945	0,202	0,186	11,45
	8 8 8	2,779	0,303	0,206	23,39
	12 12 12	1,285	0,183	0,054	36,55
	2 4 6	2,062	0,149	0,135	12,38
	6 4 2	2,062	0,149	0,135	12,38
1,5405 CuK $_{\alpha_1}$	0 0 0	36,828	3,33		
	4 0 0	11,17	1,188	1,041	14,41
	8 0 0	17,765	3,243	1,635	29,86
	12 0 0	5,642	1,139	0,133	48,32
	4 4 4	12,991	2,995	1,881	25,54
	8 8 8	11,768	3,154	1,538	59,59
	2 4 6	9,082	1,177	0,666	27,76
	6 4 2	9,082	1,177	0,666	27,76

### 3. УЗАГАЛЬНЕНІ ДИФРАКЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ

В рамках узагальненої статистичної динамічної теорії дифракції Рентгенових променів у недосконалих кристалах можна ввести поняття узагальнених дифракційних параметрів [21]. У випадку кристалів з однорідно розподіленими дефектами ці параметри виражаються через дифракційні параметри досконалого кристалу  $\chi_{\text{G}}$  і характеристики мікрodefektів. При цьому самі компоненти Фур'є  $\chi_{\text{G}}$  за наявності в кристалі точкових дефектів теж слід модифікувати. Відповідні зміни цих параметрів залежать від конкретних конфігурацій точкових дефектів [1].

У кристалах ґранатів найпоширенішими типами точкових дефектів є антиструктурні дефекти та вакансії [28–31]. Зокрема, утворення антиструктурних дефектів в НГГ, вирощеного методомю Чохральського, відбувається внаслідок випаровування ґалію, яке викликає зміну стехіометричного співвідношення 3:5 на користь збільшення долі катіонів неодиму. З термодинамічної точки зору при цьому є можливим також утворення вакансій катіонів ґалію Ga<sup>3+</sup> в октаедричних позиціях та аніонів кисню O<sup>2-</sup>. Крім того, у спостереженнях за допомогою методи Мессбаверової спектроскопії для ряду ґранатів включно з НГГ було встановлено, що до їх іманентних властивостей можна віднести обмін місцями приблизно 10% катіонів у додекаедричних і октаедричних позиціях [32].

Отже, відповідно з літературними даними загальну структурну формулу вирощеного монокристалу НГГ з точковими дефектами можна записати у вигляді:



де фігурними, квадратними і круглими дужками позначено відповідно додека- {c}, окта- [a] і тетраедричні (d) позиції катіонів, які характеризуються своєю координацією з аніонами кисню (відповідно 8-, 6- і 4-кратною). Величини *x* і *y* — це концентрації відповідно антиструктурних дефектів Nd<sup>3+</sup> в октаедричних позиціях і антиструктурних дефектів Ga<sup>3+</sup> в додекаедричних позиціях, значки □ позначають вакансії, *z* і  $\delta$  — концентрації відповідно вакансій катіонів Ga<sup>3+</sup> в октаедричних позиціях і вакансій аніонів O<sup>2-</sup>.

Компоненти Фур'є  $\chi_G$  виражаються не тільки через структурні фактори кристалу, які змінюються при введенні точкових дефектів, але й через об'єм елементарної комірки, тобто, через параметри кристалічної ґратниці, які теж залежать від характеристик точкових дефектів. Відповідно з кристалохемічними розрахунками сталу кубічної ґратниці рідкісноземельних ґранатів, зокрема, НГГ, можна обчислювати згідно з емпіричним аналітичним виразом [33, 34, 21], який зв'язує цю сталу з концентраціями дефектів і ефективними радіусами катіонів [35] (радіуси катіонів див. у табл. 4).

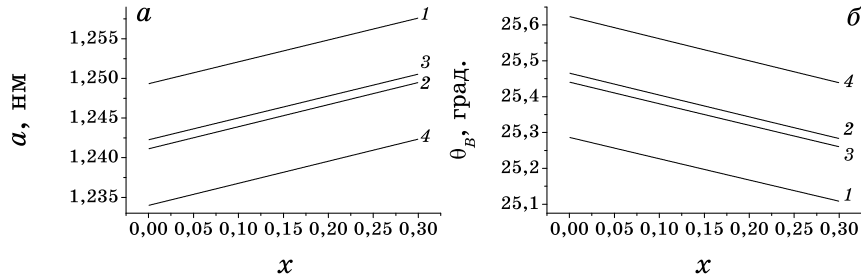
Розрахункові залежності сталої ґратниці і Бреґґового кута для рефлексу НГГ (444), випромінення  $\text{CuK}_\alpha$ , від концентрації точкових дефектів показано на рис. 2. Оскільки ці концентрації, як правило, малі, то сталу ґратниці можна приблизно представити в лінеаризованому відносно концентрацій вигляді:

$$\begin{aligned} a(x, y, z) &= a_0 \Phi_a(x, y, z), \quad \Phi_a(x, y, z) = 1 + a_a x + b_a y + c_a z, \\ \theta_B(x, y, z) &= \theta_B^0 \Phi_\theta(x, y, z), \quad \Phi_\theta(x, y, z) = 1 + a_\theta x + b_\theta y + c_\theta z, \end{aligned} \quad (4)$$

де константи  $a_a, b_a, c_a$  і  $a_\theta, b_\theta, c_\theta$  знаходяться шляхом апроксимуван-

**ТАБЛИЦЯ 4.** Ефективні йонні радіуси катіонів у кристалі НГТ  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (у дужках вказано координаційне число).

Катіон	Радіус, Å
$\text{Nd}^{3+}$	0,983 (6), 1,109 (8)
$\text{Ga}^{3+}$	0,47 (4), 0,620 (6)

**Рис. 2.** Залежності сталої ґратниці (*a*) і кута Брегга (*б*) для рефлексу НГТ (444), випромінення  $\text{CuK}_{\alpha_1}$ , від концентрації антиструктурних дефектів  $\text{Nd}^{3+}$  в октаедричних позиціях (*x*) при різних концентраціях антиструктурних дефектів  $\text{Ga}^{3+}$  в додекаедричних позиціях (*y*) і вакансій  $\text{Ga}^{3+}$  в октаедричних позиціях (*z*): 1 — (*y* = 0, *z* = 0); 2 — (*y* = 0,1, *z* = 0); 3 — (*y* = 0, *z* = 0,1), 4 — (*y* = 0,1, *z* = 0,1).**ТАБЛИЦЯ 5.** Константи апроксимаційних формул для залежностей сталої ґратниці *a* і дифракційних параметрів  $\chi_G$  від концентрацій точкових дефектів.

$\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$		$a_G$	$b_G$	$c_G$
	<i>a</i>	0,0539	-0,0354	-0,0255
000	$\chi_{\text{го}}$	-0,0942	-0,0264	-0,0583
	$\chi_{\text{іо}}$	0,1043	-0,1960	0,0441
	$\chi_{\text{гн}}$	-0,2618	0,0972	0,2734
444	$\chi_{\text{ін}}^{\sigma}$	-0,4456	-0,1813	0,1118
	$\chi_{\text{ін}}^{\pi}$	-0,3916	-0,2217	0,0802
	$\chi_{\text{гн}}$	0,0003	-0,1272	-0,0688
888	$\chi_{\text{ін}}^{\sigma}$	0,1130	-0,2033	0,0488
	$\chi_{\text{ін}}^{\pi}$	-0,2189	0,0025	0,2080

ня чисельно розрахованих залежностей  $a(x, y, z)$  і  $\theta_B(x, y, z)$  (див. табл. 5). Як видно з рис. 2, збільшення концентрації будь-якого типу точкових дефектів у кристалі ГТГ призводить до збільшення сталої ґратниці і відповідного зменшення Брегґового кута, причому для різних типів дефектів ця зміна має різну величину.



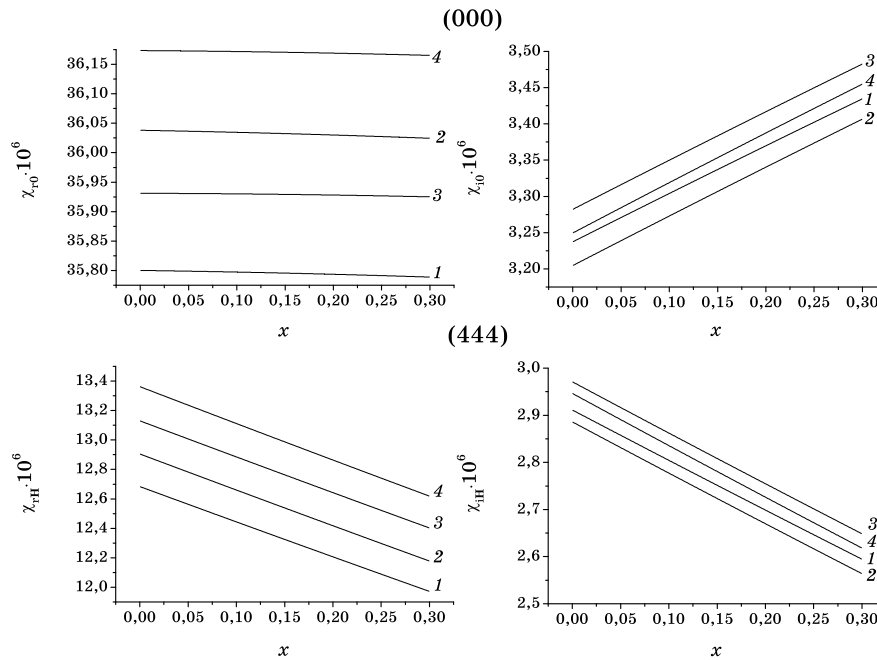
Дифракційні параметри  $\chi_G$  при наявності в кристалі НГГ описаних вище точкових дефектів з врахуванням малости їх концентрацій можна також представити у вигляді лінійних залежностей відносно концентрацій:

$$\chi_G(x, y, z) = \chi_G^0 \Phi_G(x, y, z), \quad \Phi_G(x, y, z) = 1 + a_G x + b_G y + c_G z, \quad (5)$$

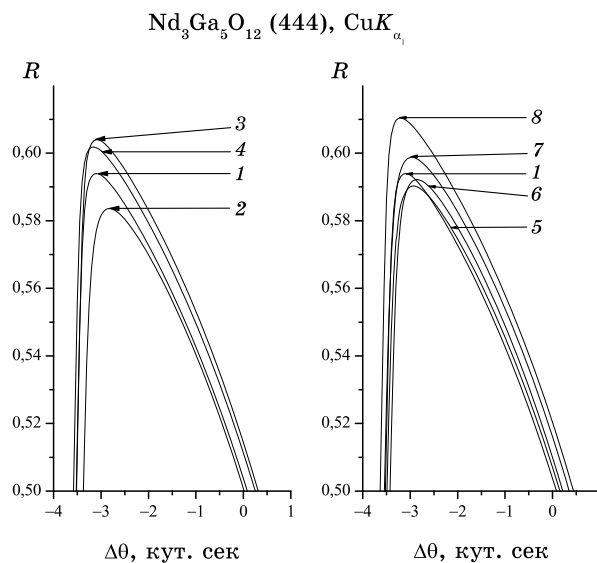
де константи  $a_G$ ,  $b_G$ ,  $c_G$  знаходяться шляхом апроксимування чисельно розрахованих залежностей  $\chi_G(x, y, z)$  [21] (див. табл. 5).

У залежностях дифракційних параметрів від концентрацій точкових дефектів (рис. 3) завдяки розмаїттю інтерференційних ефектів у структурно складній ґратниці НГГ спостерігаються характерні відмінності їх поведінки для рефлексів (444) і (888). Вони виявляються в одночасному збільшенні одних і зменшенні інших параметрів при зростанні концентрації точкових дефектів, що сприяє однозначності характеристики цих дефектів.

Дійсно, описана вище особливість залежностей дифракційних па-



**Рис. 3.** Залежності дифракційних параметрів кристалу НГГ для рефлексів (000) і (444), випромінювання  $\text{CuK}_{\alpha_1}$ , від концентрації антиструктурних дефектів  $\text{Nd}^{3+}$  в октаедричних позиціях ( $x$ ) при різних концентраціях антиструктурних дефектів  $\text{Ga}^{3+}$  в додекаедричних позиціях ( $y$ ) і вакансій  $\text{Ga}^{3+}$  в октаедричних позиціях ( $z$ ): 1 — ( $y = 0, z = 0$ ); 2 — ( $y = 0, 1, z = 0$ ); 3 — ( $y = 0, z = 0, 1$ ); 4 — ( $y = 0, 1, z = 0, 1$ ).



**Рис. 4.** Коефіцієнт відбивання кристалу  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  для рефлексу (444),  $\square$ -поляризація випромінювання  $\text{CuK}_\alpha$ , при різних концентраціях антиструктурних дефектів  $\text{Nd}^{3+}$  в октаедричних позиціях ( $x$ ) і  $\text{Ga}^{3+}$  в додекаедричних позиціях ( $y$ ), та вакансій  $\text{Ga}^{3+}$  в октаедричних позиціях ( $z$ ): 1 — ( $x=0, y=0, z=0$ ), 2 — ( $x=0,1, y=0, z=0$ ); 3 — ( $x=0, y=0,1, z=0$ ), 4 — ( $x=0, y=0, z=0,1$ ); 5 — ( $x=0,1, y=0, z=0,1$ ); 6 — ( $x=0,1, y=0,1, z=0$ ); 7 — ( $x=0, y=0,1, z=0,1$ ); 8 — ( $x=0,1, y=0,1, z=0,1$ ).

раметрів від концентрацій точкових дефектів призводить до відповідних змін когерентних компонент коефіцієнтів відбивання (див. рис. 4). В принципі, ці зміни можуть бути зареєстровані при прецизійних вимірюваннях на високорозрізняльному ДКД, що дозволить одержати надійні кількісні оцінки концентрацій точкових дефектів.

#### 4. ДИФРАКЦІЙНІ КРИВІ МОНОКРИСТАЛУ З ВИПАДКОВО РОЗПОДІЛЕНИМИ ДЕФЕКТАМИ

В реальних кристалах завжди присутні точкові дефекти і різного роду мікродофекти, які спричиняють ДР. Внаслідок цього коректне вирішення проблеми структурної характеристики монокристалів вимагає явного врахування впливу ефектів ДР на вимірювану інтенсивність дифракції Рентгенових променів. Таке врахування можна здійснити з використанням результатів узагальненої статистичної динамічної теорії розсіяння Рентгенових променів в монокристалах з однорідно розподіленими дефектами [22, 23]. Зокрема, на основі цієї теорії створено теоретичний модель сучасної динамічної кристалографії реальних монокристалів зі складним базисом [21],

який і буде використано в даному дослідженні для характеристики дефектної структури реального монокристалу НГГ.

Згідно з положеннями цього теоретичного моделю у випадку геометрії дифракції за Бреггом дифракційні профілі, які вимірюються на ДКД з широко відкритим вікном детектора, є сумою когерентної ( $R_{\text{coh}}$ ) і дифузної ( $R_{\text{diff}}$ ) компонент:

$$R(\Delta\theta) = R_{\text{coh}}(\Delta\theta) + R_{\text{diff}}(\Delta\theta). \quad (6)$$

Кожна з цих компонент є результатом інтегрування нормованої інтенсивності відповідно когерентного і дифузного розсіяння за кутами виходу при фіксованому відхилі кристалу  $\Delta\theta$  від точного відбивального положення.

Врахування впливу ефектів ДР на когерентну компоненту інтенсивності дифракції (1) зводиться [21] до модифікації дійсної та уявної частин Фур'є-компонент поляризованості кристалу, а саме, до збільшення абсолютної величини параметра  $\chi_0$  за рахунок дисперсійних поправок внаслідок ДР  $\Delta\chi_{\text{HH}}$  і  $\Delta\chi_{00}$  та до зменшення абсолютних величин параметрів  $\chi_{\text{H}}$  і  $\chi_{-\text{H}}$  за рахунок статичного фактора Дебая–Валлера. Цей вплив виявляється відповідно в зменшенні висоти і ширини когерентної компоненти КДВ.

Дифузна компонента КДВ кристалу з випадково розподіленими дефектами, яка вимірюється на ДКД з широко відкритим вікном детектора, може бути виражена через уявну частину дисперсійної поправки внаслідок ДР до хвильового вектора когерентних хвиль:

$$R_{\text{diff}}(\Delta\theta) \cong F_{\text{dyn}}(\Delta\theta)\mu_{\text{HH}}(\Delta\theta)/2\gamma_0\mu(\Delta\theta), \quad (7)$$

де  $F_{\text{dyn}}(\Delta\theta)$  — інтерференційний множник;  $\mu(\Delta\theta)$  — інтерференційний коефіцієнт вбирання.

Уявна частина дисперсійної поправки  $\mu_{\text{HH}}(\Delta\theta)$  по суті є коефіцієнтом екстинкції внаслідок ДР і при наявності в кристалі випадково розташованих дефектів декількох типів  $\alpha$  з розподілами за розмірами  $i$  цей коефіцієнт описується виразом:

$$\mu_{\text{HH}}(\Delta\theta) = \mu_{ds}(k_0) = \sum_{\alpha} \sum_i \mu_{ds}^{\alpha i}(k_0), \quad (8)$$

де  $k_0 = K\Delta\theta \sin(2\theta_B)$ ,  $\mu_{ds}^{\alpha i}$  — коефіцієнт вбирання внаслідок ДР від дефектів типу  $\alpha$  з  $i$ -м розміром.

Аналогічно, показник статичного фактора Дебая–Валлера  $E = \exp(-L_{\text{H}})$  у когерентній та дифузній компонентах КДВ за відсутності кореляцій в розташуванні дефектів складається з суми внесків кожної популяції дефектів  $\{\alpha i\}$ :

$$L_{\text{H}} = \sum_{\alpha} \sum_i L_{\text{H}}^{\alpha i}. \quad (9)$$

Слід також відмітити, що дисперсійні поправки  $\Delta\chi_{\text{HH}}$  і  $\Delta\chi_{00}$  у виразах для узагальнених дифракційних параметрів, які враховують додаткове вбирання внаслідок ДР як від точкових, так і мікрodefектів, обчислюються через коефіцієнт вбирання внаслідок ДР від дефектів  $\mu_{\text{HH}}(\Delta\theta)$ .

## 5. ЕКСПЕРИМЕНТ

Досліджуваний зразок НГГ  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  було одержано зі зливка, вирощеного за методом Чохральського, з віссю росту [111]. Його оброблення включало в себе механічне шліфування, механічне, хеміко-механічне та хемічне полірування; поверхня відповідала 14 класу чистоти. Вирощування виконувалось на спеціальному обладнанні НВП «Карат» (м. Львів) — у п'ятизонній печі для рідинно-фазової епітаксії Garnet-3. Температура тигля під час росту кристалу контролювалась з точністю, не гіршою за  $0,1^\circ$ .

У дифракційних дослідженнях використовувалось характеристичне випромінення  $\text{CuK}_{\alpha_1}$  Рентгенової рурки типу БСВ-29, на яку подавалась потужність 0,625 кВт (25 кВ×25 мА). Для високороздільних вимірювань КДВ досліджуваного зразка в симетричній геометрії дифракції за Бреґгом було застосовано Рентгенову оптичну схему ДКД з двома плоскими монохроматорами Ge (333) у взаємно дисперсійному розташуванні.

## 6. АНАЛІЗА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

При статистичному обробленні виміряних КДВ методом найменших квадратів в якості параметрів надійності підгонки використовувались звичайний ( $R$ ) і зважений ( $R_w$ ) фактори:

$$R = \sum_j |R_j^{\text{calc}} - R_j^{\text{meas}}| / \sum_j R_j^{\text{meas}}, \quad R_w = (N - p)^{-1} \sum_j |R_j^{\text{calc}} - R_j^{\text{meas}}| / R_j^{\text{meas}}, \quad (10)$$

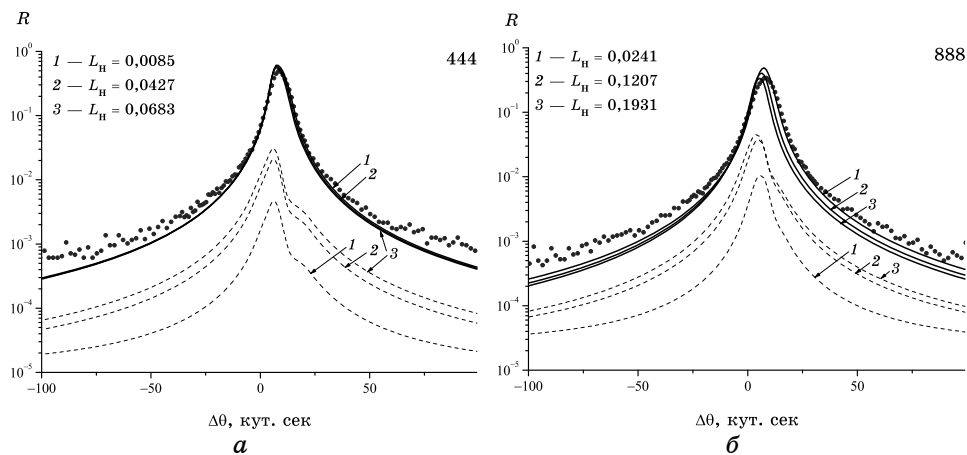
де  $j = \overline{1, N}$ ,  $N$  — кількість виміряних точок КДВ;  $R_j^{\text{calc}}$  і  $R_j^{\text{meas}}$  — відповідно розраховане і виміряне значення КДВ в точці  $\Delta\theta_j$ ,  $p$  — кількість параметрів підгонки. Перший з цих  $R$ -факторів відображає якість підгонки в центральній частині КДВ, а другий дає рівномірну оцінку якості підгонки в усьому кутовому діапазоні виміряної КДВ. Теоретичні значення  $R_j^{\text{calc}}$  знаходилися з врахуванням згортання коефіцієнта відбивання досліджуваного зразка з інструментальною функцією ДКД.

При Рентгеновій дифракційній діагностиці дефектної структури монокристалів важливим є вибір адекватного моделю цієї структури. Монокристали ґранатів в цілому мають майже досконалу кристалічну структуру, але разом з тим в них завжди присутні різномані-

тні точкові дефекти і ростові мікроефекти [10, 11, 36–39]. Інформація про точкові дефекти в монокристалах гранатів, яку одержують за допомогою різних хемічних [30, 31, 34], спектроскопічних [13, 18–20, 29, 32] та інших фізичних [36–39] метод, є досить повною. У той же час відомості про мікроефекти в кристалах гранатів значно бідніші. Методами оптичної та електронної спектроскопії встановлено, що після вирощування в них залишаються ростові дефекти у вигляді включень, пор і дислокаційних петель [10, 30, 36]. Цю якісну інформацію можна істотно доповнити кількісною діагностикою статистичних характеристик мікроефектів за допомогою методи високороздільної Рентгенової дифрактометрії [21, 40].

Виміряні КДВ монокристалу НГГ істотно відрізняються від теоретичних КДВ для досконалого кристалу навіть попри коректне врахування теплового фактора Дебая–Валлера (див. рис. 1). Першим кроком при їх обробленні було виконання аналізу безпосередніх внесків теплового ДР і ДР від точкових дефектів. При цьому у випадку теплового ДР використовувались відомі з акустичних вимірювань пружні константи ГГГ [12], а у випадку ДР від точкових дефектів — експериментально визначені типові концентрації точкових дефектів [28–32], які у монокристалах НГГ складають приблизно  $x \approx 0,2$ ,  $y \approx 0,3$  і  $z \approx 0,1$  (концентрації відповідно антиструктурних дефектів  $\text{Nd}^{3+}$  в октаедричних позиціях, антиструктурних дефектів  $\text{Ga}^{3+}$  в додекаедричних позиціях і вакансій катіонів  $\text{Ga}^{3+}$  в октаедричних позиціях). Як видно з рис. 1, внесок теплового ДР, так само, як і сумарний внесок ДР від точкових дефектів для обох рефлексів навіть на хвостах КДВ набагато менший від експериментальної КДВ, і ними обома можна знехтувати при аналізі КДВ у виміряних кутових діапазонах. При цьому очевидно, що ані внесок теплового ДР, ані внески ДР від точкових дефектів не забезпечують кількісного опису експериментальних КДВ. Це вказує на присутність в кристалі, крім точкових дефектів, також і хаотично розподілених мікроефектів (кластерів, включень частинок нової фази або дислокаційних петель).

Тому наступним кроком була спроба опису виміряних КДВ в припущенні, що в кристалі присутні мікроефекти одного типу, а саме, дислокаційні петлі [10, 11]. Ця спроба не була успішною, оскільки при виборі радіуса петель, який забезпечує правильний опис закону спадання хвостів КДВ, здійснюване необхідне збільшення їх концентрації призводить до такого значного росту показника статичного фактора Дебая–Валлера (до критичних значень  $L_H \cong 1$ ), що він гальмує подальше зростання інтенсивності ДР від петель (див. рис. 5). Внаслідок цього не вдається належним чином підняти сумарну теоретичну КДВ і досягнуті значення  $R$ -факторів не є істотно кращими від тих, що були одержані для кристалу без дефектів (рис. 1). Тут слід зауважити, що така поведінка показника статичного фактора

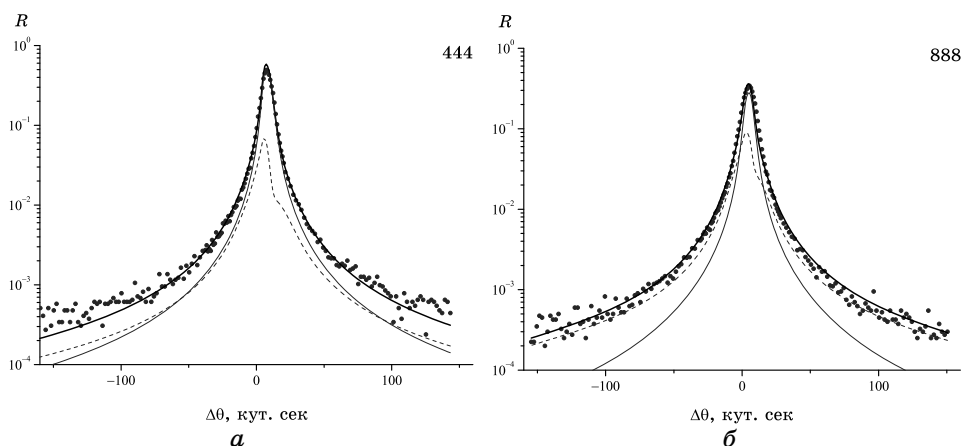


**Рис. 5.** Теоретичні сумарні КДВ та їх дифузні компоненти (відповідно суцільні і штрихові лінії), які розраховано при критичних значеннях параметра  $L_n$  для дислокаційних петель з радіусом  $R_L = 100$  нм для рефлексів кристалу НГГ (444) і (888), випромінення  $\text{CuK}_{\alpha_1}$ . Виміряні КДВ зображено маркерами.

Дебая–Валлера обумовлена існуванням сильних деформаційних полів від дислокаційних петель, що при високих індексах рефлексів призводить до більш швидкого досягнення ним критичних значень.

З огляду на цю причину було зроблено припущення про наявність в кристалі, крім дислокаційних петель, ще одного типу мікродофектів, а саме сферичних кластерів (включень частинок іншої фази). Статистичне оброблення експериментальних КДВ з врахуванням одночасної наявності в кристалі дислокаційних петель і кластерів виявилась значно успішнішою (див. рис. 6). Щоправда, одночасна підгонка обох КДВ при завданні дислокаційних петель ( $R_L = 100$  нм,  $n_L = 8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) і тільки одного радіуса кластерів була задовільною тільки на окремих ділянках виміряних кутових діапазонів. Але вже завдання двох радіусів кластерів ( $R_C = 10$  і  $50$  нм), при незалежному варіюванні концентрацій кластерів (відповідно  $n_C = 5 \cdot 10^{13}$  і  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) і при фіксованому значенні параметра деформації на межі кластера ( $\epsilon = 0,03$ ) дозволило досягти практично максимальної якості підгонки при наявному статистичному розкиді вимірювань, а саме, значення двох  $R$ -факторів склали  $R = 14\%$ ,  $R_w = 18\%$ .

В остаточному підсумку слід відзначити добру якість підгонки для обох виміряних КДВ як в їх центральних частинах, так і на хвостах. Вона досягається завдяки адекватному і самоузгодженому опису інтенсивності когерентного і дифузного розсіяння з використанням узагальненої статистичної динамічної теорії дифракції Рентгенових променів в монокристалах з однорідно розподіленими мі-



**Рис. 6.** Виміряні і теоретичні КДВ (відповідно маркери і товсті суцільні лінії) для рефлексів НГГ (444) і (888), випромінення  $\text{CuK}_{\alpha_1}$ . Тонкі суцільні та штрихові лінії описують відповідно когерентні компоненти КДВ та внески ДР від кластерів і дислокаційних петель.

кродфектами.

## 7. РЕЗЮМЕ І ВИСНОВКИ

Виконано розрахунок комплексних Фур'є-компонент поляризованості досконалого кристалу неодим-галійового гранату  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  для набору рефлексів і двох характеристичних довжин хвиль Рентгенового випромінення. Досліджено залежності цих дифракційних параметрів і когерентних компонент КДВ від концентрацій антиструктурних дефектів і вакансій.

Шляхом комбінованої аналізи виміряних КДВ для двох рефлексів з використанням формул статистичної динамічної теорії дифракції в недосконалих кристалах зі складним базисом встановлено кількісні характеристики дефектної структури в досліджуваному монокристалі НГГ, а саме, розміри і концентрації дислокаційних петель і сферичних кластерів.

На підставі одержаних результатів можна стверджувати про ефективність нової методи діагностики дефектної структури реальних монокристалів зі складним базисом, який, зокрема, дозволяє визначати розподіли дефектів за розмірами.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України (договори № 3.6.3.13-6/11-Д, № 3.6.3.13-7/11-Д) та Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (договір № М/217-2011).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. А. Кривоглаз, *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах* (Київ: Наукова думка: 1983).
2. *Diffuse Scattering and the Fundamental Properties of Materials* (Eds. R. I. Barabash, G. E. Ice, and P. E. A. Turchi) (New Jersey: Momentum Press: 2009).
3. R. W. James, *Solid State Phys.*, **15**: 55 (1963).
4. B. W. Batterman and H. Cole, *Rev. Mod. Phys.*, **36**: 681 (1964).
5. З. Г. Пинскер, *Рентгеновская кристаллооптика* (Москва: Наука: 1982).
6. V. Holý, U. Pietch, and T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers* (Berlin: Springer: 1998).
7. P. F. Fewster, *X-Ray Scattering from Semiconductors* (London: Imperial College Press: 2000).
8. P. H. Dederichs, *Solid State Phys.*, **27**: 135 (1972).
9. Л. И. Даценко, В. Б. Молодкин, М. Е. Осиновский, *Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами* (Київ: Наукова думка: 1988).
10. J. W. Matthews and T. S. Plaskett, *J. Mater. Sci.*, **13**, No. 9: 2029 (1978).
11. J. Rabier, P. Veyssière, and J. Grilhé, *phys. status solidi a*, **35**, No. 1: 259 (1976).
12. S. Haussühl, D. Mateika, and W. Tolksdorf, *Z. Naturforsch. A*, **31**: 390 (1976).
13. E. Antic-Fidancev, J. Hölsä, M. Lastusaari, and A. Lupei, *Phys. Rev. B*, **64**, No. 19: 195108 (2001).
14. P. A. Giesting and A. M. Hofmeister, *Phys. Rev. B*, **65**, No. 14: 144305 (2002).
15. Z. Jia, A. Arcangeli, X. Tao et al., *J. Appl. Phys.*, **105**, No. 8: 083113 (2009).
16. M. Guillot, X. Wei, D. Hall et al., *J. Appl. Phys.*, **93**, No. 10: 8005 (2003).
17. H. Hua, S. Mirov, and Y. K. Vohra, *Phys. Rev. B*, **54**, No. 9: 6200 (1996).
18. Y. Zorenko, *phys. stat. sol. c*, **2**, No. 1: 375 (2005).
19. T. Lukasiewicz, A. Majchrowski, and Z. Mierczyk, *Opto-Electronics Rev.*, **9**, No. 1: 49 (2002).
20. M. Nikl, V. V. Laguta, and A. Vedda, *phys. stat. sol. b*, **245**, No. 9: 1701 (2008).
21. В. М. Пилипів, С. Й. Оліховський, Т. П. Владімірова, О. С. Скакунова, В. Б. Молодкин, Б. К. Остафійчук, Є. М. Кисловський, О. В. Решетник, С. В. Лізунова, О. З. Гарпуль, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 9: 1147 (2011).
22. V. B. Molodkin, S. I. Olikhovskii, E. N. Kislovskii et al., *Phys. Rev. B*, **78**, No. 22: 224109 (2008).
23. Т. П. Владімірова, Р. Ф. Середенко, В. Б. Молодкин та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 6: 711 (2007).
24. M. Bonnet, A. Delapalme, H. Fuess, and M. Thomas, *Acta Crystallogr. B*, **31**: 2233 (1975).
25. О. М. Луговская, С. А. Степанов, *Кристаллография*, **36**, вып. 4: 856 (1991).
26. S. Geller and M. A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, No. 1–2: 30 (1957).
27. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов* (Москва: Гос. изд-во физ.-мат. лит: 1961).
28. C. D. Brandle and R. L. Barns, *J. Cryst. Growth*, **26**, No. 1: 169 (1974).
29. A. Lupei, C. Stoicescu, and V. Lupei, *J. Cryst. Growth*, **177**, No. 3–4: 207 (1997).
30. Ю. П. Воробьев, О. В. Карбань, *Журн. неорган. химии*, **47**, № 5: 738 (2002).
31. Ю. П. Воробьев, *Дефекты лазерных кристаллов и магнитной керамики*



- (Екатеринбург: УрО РАН: 2006).
32. J. Dong and K. Lu, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 11: 8808 (1990).
  33. B. Strooka, P. Holst, and W. Tolksdorf, *Philips J. Res.*, **33**, No. 3–4: 186 (1978).
  34. Ю. П. Воробьев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 1: 27 (2004).
  35. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, No. 5: 751 (1976).
  36. А. М. Балбашов, Ф. В. Лисовский, В. К. Раев и др. *Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах: Справочник* (Ред. Н. Н. Евтихийев, Б. Н. Наумов) (Москва: Радио и связь: 1987).
  37. Б. К. Остафійчук, В. М. Пилипів, *Модифікація структурних і магнітних властивостей поверхневих шарів плівок залізо-ітрієвого гранату* (Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатськ. нац. ун-ту ім. В. Стефаника: 2007).
  38. M. Nikl, V. V. Laguta, and A. Vedda, *phys. stat. sol. b*, **245**, No. 9: 1701 (2008).
  39. Ю. П. Воробьев, *Дефекты лазерных кристаллов и магнитной керамики* (Екатеринбург: УрО РАН: 2006).
  40. С. М. Кисловський, С. Й. Оліховський, В. Б. Молодкін та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 2: 217 (2005).