

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

На правах рукописи



Аккуратов Валентин Иванович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ
КРИСТАЛЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ
МЕТОДАМИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МЕХАНИЧЕСКИХ
НАГРУЗОК**

Специальность 1.3.20. – «Кристаллография, физика кристаллов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Научный руководитель: **Благов Александр Евгеньевич**, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, вице-президент Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Официальные оппоненты: **Ильин Александр Сергеевич**, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры общей физики и молекулярной электроники физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Менушенков Алексей Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор отделения лазерных и плазменных технологий офиса образовательных программ Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научно-технологический центр уникального приборостроения Российской академии наук.

Защита состоится «__» _____ 2023 г. в __ часов __ минут на заседании диссертационного совета 24.1.245.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, а также на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <https://www.kif.ras.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.245.01
к. ф.-м. н.

К. В. Фролов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Кристаллические материалы играют решающую роль для развития микро- и оптоэлектронной промышленности, являясь основой разнообразных устройств микро- и нанoeлектроники, фотоники, сенсоров. В процессе изготовления и эксплуатации эти устройства подвергаются разнообразным механическим воздействиям: вибрациям, ударным нагрузкам, одноосному и гидростатическому сжатию, что может привести к возникновению дефектов и потере работоспособности. При этом, устойчивость к внешним воздействиям зависит от исходной дефектной структуры кристаллического элемента и обычно оценивается статистически. До настоящего времени не существовало методов высокого разрешения с возможностями дефектоскопии на атомном уровне для точного прогноза стойкости конкретного кристаллического элемента.

В связи с этим особый интерес приобретает разработка времяразрешающих методов изучения дефектной структуры и механических свойств в условиях внешних нагрузок. Для изучения механических характеристик кристаллов используются и макроскопические методы, и методы с высоким разрешением, к которым относится рентгеновская дифракция. Рентгеновская дифракция является бесконтактным, высокоточным и неразрушающим методом, который позволяет проводить непрерывные и быстрые измерения *in situ*.

Существует три основных направления развития методик для измерений рентгеновской дифракции с временным разрешением: создание быстрых детекторов, использование ярких источников рентгеновского излучения, таких как лазеры на свободных электронах (ЛСЭ), и использование устройств для быстрого управления пространственным и угловым положением рентгеновского пучка. К последнему пункту относятся изгибные адаптивные элементы рентгеновской оптики (АЭРО).

Ранее были определены характеристики и протестированы возможности применения АЭРО, использующих изгибную моду колебаний, в рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением [1–3]. Настоящая диссертационная работа фокусируется на разработке и апробации методик с использованием АЭРО для времяразрешающих исследований деформационного поведения монокристаллов в условиях внешних механических нагрузок. В перспективе апробированные методики двухкристалльной и трехкристалльной дифрактометрии планируется использовать на специализированной станции отечественного источника синхротронного излучения СИЛА (Синхротрон-лазер).

Цель работы

Развитие рентгенодифракционных методик для прецизионных структурных исследований кристаллических материалов, находящихся под действием внешних механических нагрузок, и изучение динамики деформационного поведения на примерах функциональных кристаллов кварца, фторида лития, парателлуриата и триглицинсульфата при помощи рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением и топографии.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

1. Разработка экспериментальной и методической базы на основе времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии с использованием изгибных адаптивных элементов рентгеновской оптики.
2. Изучение динамики формирования деформаций в кристаллах на примере кварца, фторида лития и парателлуриата в условиях воздействия вибрационной нагрузки и одноосного сжатия при помощи разработанного комплекса методик с временным разрешением.
3. Установление особенностей деформационного поведения в рентгенопрозрачных кристаллах триглицинсульфата при воздействии одноосного сжатия.

Научная новизна

1. Впервые продемонстрирована эффективность методики одновременного использования двух адаптивных элементов рентгеновской оптики в трехкристальной схеме дифракции при исследовании структурных процессов с временным разрешением в промышленно важных кристаллах. Проведено сравнение экспериментальных данных, полученных с помощью разработанной методики и традиционной рентгеновской дифрактометрии в идентичных условиях. Было установлено, что новая методика позволяет регистрировать карты обратного пространства быстрее и с большей точностью.
2. Предложены и экспериментально реализованы новые методики рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения на основе адаптивных элементов рентгеновской оптики для исследования кристаллических материалов в условиях механического одноосного сжатия и вибрационной нагрузки *in situ*.
3. Исследовано деформационное поведение монокристалла кварца при возбуждении ультразвуковых колебаний, распространяющихся в кристаллографическом направлении $[1\bar{1}00]$ при помощи трехкристальной дифрактометрии.
4. При помощи двухкристальной рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением зарегистрирована эволюция деформационных изменений в монокристалле кварца в условиях упругого одноосного сжатия.

5. Изучена динамика локальных деформаций кристаллов триглицинсульфата при одноосном сжатии до 3,5 МПа при помощи комбинации рентгеновской топографии и дифрактометрии. Выявлено образование аномально большой изгибной деформации при сжатии вдоль направления [100] при измерении рефлекса 400.

Практическая значимость

Разработанный аппаратно-программный комплекс позволяет в лабораторных условиях проводить прецизионную диагностику кристаллических материалов в условиях статических и динамических механических нагрузок.

Показанные высокочувствительные методики рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением и топографии могут использоваться для оценки надежности и сертификации опто- и микроэлектронных компонентов, используемых в электронных и аналоговых устройствах, а также для исследования свойств кристаллов в условиях механических нагрузок.

Продемонстрирована возможность изучения эволюции деформационных изменений в кристаллических материалах в условиях одноосного сжатия и ультразвуковых вибраций, что позволяет получить новые данные о физике и динамике происходящих структурных процессов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ прецизионного рентгенодифракционного картирования обратного пространства кристаллов с временным разрешением, реализованный при помощи одновременного использования двух адаптивных элементов рентгеновской оптики в трехкристальной дифрактометрии для изучения эволюции дефектной структуры в условиях внешних воздействий.

2. Методики для *in situ* исследований кристаллических материалов в условиях механического одноосного сжатия и ультразвуковой вибрационной нагрузки при помощи рентгеновской дифрактометрии с использованием адаптивных элементов рентгеновской оптики и рентгеновской топографии.

3. Динамика деформационного поведения кристаллов фторида лития и кварца под воздействием продольных ультразвуковых колебаний различной амплитуды на резонансной частоте, зарегистрированная при помощи методов двухкристальной и трехкристальной рентгеновской дифрактометрии.

4. Динамика дифракционных параметров деформированных монокристаллов кварца и парателлурита при воздействии одноосного механического сжатия, полученная

при помощи разработанной методики двухкristальной рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением.

5. Локальная динамика упругих деформаций монокристаллов триглицинсульфата в условиях одноосного механического сжатия до 3,5 МПа, зарегистрированная методами рентгеновской дифрактометрии и топографии.

Личный вклад автора

В основу диссертационной работы легли результаты исследований, проведенных автором в 2016-2023 гг. в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также в НИЦ «Курчатовской институт». Автором разработана система управления и модернизирован трехкristальный дифрактометр для проведения времяразрешающих исследований. Все исследования, представленные в данной работе, проводились автором лично или при его непосредственном участии. Планирование работ, подготовка образцов, обработка и обсуждение результатов, и их интерпретация проводились совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Автор принимал участие в международных и российских конференциях по результатам работы. Все публикации и тезисы также были написаны или автором лично, или при его непосредственном участии.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием современного экспериментального оборудования и современного программного обеспечения, а также наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях и докладами на различных национальных и международных конференциях.

Апробация результатов работы:

Результаты, приведенные в данной диссертационной работе, были представлены в 26 устных и стендовых докладах на профильных Российских и международных конференциях, в том числе: RACIRI (2016, Санкт-Петербург и 2019, Калининград, Россия), Первый Российский Кристаллографический Конгресс (2016, Москва), Школа ФКС (2017, 2018, 2019, Санкт-Петербург), Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов (2019 и 2021, Москва, Россия), XFEL User Meeting (2020, Гамбург, Германия), 25th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography (2021, Prague, Czech Republic), и других. Материалы работы представлены в четырех проектах РФФИ.

Публикации

В диссертацию включены результаты, представленные в 32 публикациях, из которых 6 статей в рецензируемых научных изданиях из списка Scopus, WoS и РИНЦ (см. [А1-А6] в списке авторских работ).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 140 страниц, включая 51 рисунок, 5 таблиц и список литературы из 149 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** содержится обоснование актуальности проводимых исследований, и излагаются цели диссертационной работы. Обоснована новизна и практическая значимость работы, представлены сведения об апробации результатов работы и публикациях.

В **Главе 1** представлены обзорные сведения по тематике работы о методах рентгеновской дифрактометрии, в том числе с использованием адаптивной рентгеновской оптики, и механических свойствах кристаллов.

Механические свойства определяются реакцией на механические нагрузки, такие как сжатие, растяжение, сдвиг или разрушение. Для описания механических свойств кристаллов используются три главные характеристики: упругость, пластичность и прочность. Для измерения этих характеристик широко используются макроскопические и микроскопические методы. К используемым микроскопическим (высокоразрешающим) методам относятся методы электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифракции.

Ключевыми преимуществами рентгеновской дифракции является возможность бесконтактно и без разрушения проводить *in situ* измерения образцов непосредственно во время внешних воздействий. Методы рентгеновской дифракции с временным разрешением для структурных исследований кристаллов непосредственно во время механических испытаний позволили бы получать детальную информацию о деформационном поведении в условиях статических и динамических нагрузок.

Методы высокоразрешающей дифрактометрии и топографии применяются для исследования монокристаллов в условиях внешних воздействий, таких как электрические поля [4–6] и механические нагрузки [7–9]. Рассмотрены возможности этих методов для исследования образцов в условиях статических и динамических нагрузок. Описана конструкция изгибного адаптивного элемента рентгеновской оптики, показаны

возможности его применения для рентгенодифракционных исследований с временным разрешением [1–3].

Глава 2 посвящена разработке аппаратно-методической базы для высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением с использованием АЭРО. Представлена методика картирования обратного пространства кристаллов с помощью синхронизированного сканирования двумя изгибными адаптивными элементами рентгеновской оптики. Представлены результаты апробации методики и их сравнение с результатами классической трехкристальной дифрактометрии, полученными в одинаковых условиях.

Методика картирования обратного пространства с помощью синхронизированного сканирования двумя адаптивными элементами рентгеновской оптики

Ранее была разработана методика картирования обратного пространства в трехкристальной рентгенооптической схеме при помощи одного изгибного элемента, что лимитировало временное разрешение измерений. Усовершенствовать данную методику можно путем применения для измерений двух синхронизированных АЭРО, и полностью исключив использование гониометрических систем [A1, A4].

Испытания усовершенствованной методики проводились на трехкристальном дифрактометре с модульной конструкцией [10], который был модернизирован для проведения измерений с АЭРО. Для дифрактометра была разработана новая система управления на базе SCADA (Supervisory Control And Data Acquisition – диспетчерское управление и сбор данных) программной платформы TANGO (TAcO Next Generation Objects), позволяющей проводить автоматизированные эксперименты [11]. Платформа TANGO является свободным программным обеспечением с открытым исходным кодом и используется для автоматизации экспериментов на синхротронных станциях.

В эксперименте использовалась схема трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (рис. 1). В качестве источника рентгеновского излучения применялась трубка с молибденовым анодом, энергия характеристического излучения которого $E(\text{MoK}\alpha_1) = 17,4798 \text{ кэВ}$, а длина волны $0,709 \text{ \AA}$. В качестве монохроматора и анализатора были выбраны кристаллы кремния с поверхностью (110) высокого качества, закрепленные на адаптивных изгибных элементах. Образцом являлся совершенный кристалл кремния, расположенный в геометрии Брэгга, с отражающими плоскостями (110). Таким образом, эксперименты проводили в бездисперсионной схеме (+n,-n,+n). Изгибные элементы и образец были настроены на рефлекс 220, угол Брэгга которого составляет $10,67^\circ$.

Были получены карты обратного пространства (КОП) кристалла кремния для квазистатического и резонансного режимов работы адаптивных элементов. Режимы работы задаются частотой управляющего электрического сигнала, которая для квазистатического режима составляла 0,2 Гц, а для резонансного 94 Гц. Сравнение полученных данных с результатами обычного гониометрического сканирования показало хорошее соответствие (рис. 2).

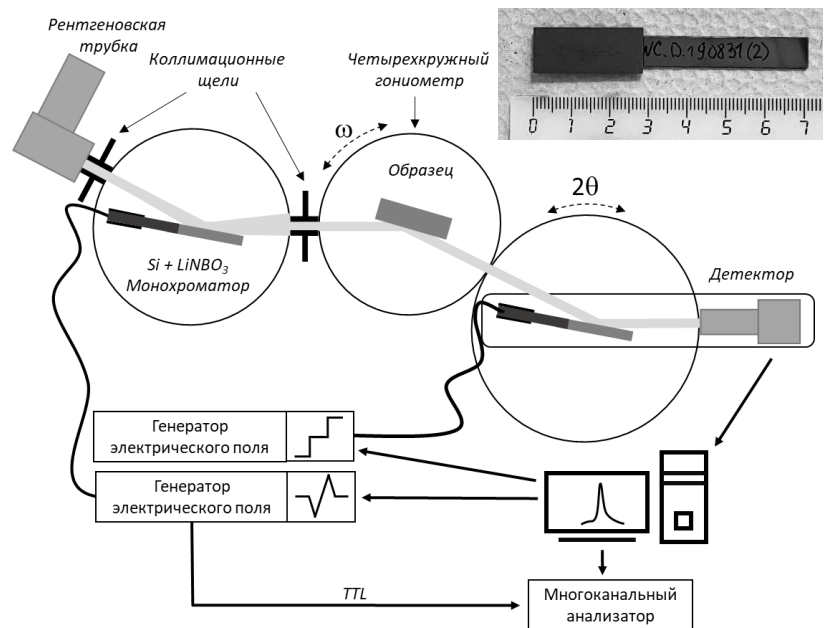


Рисунок 1. Трехкристальная рентгенооптическая схема с двумя АЭРО на изгибных колебаниях, установленных в позициях монохроматора и кристалла-анализатора. В верхнем правом углу фотография изгибного элемента из пьезокристалла ниобата лития (узкий кристалл) и кристалла кремния (широкая пластина).

Использование предложенной методики обеспечивает выигрыш по скорости до 30 раз даже на лабораторном маломощном источнике: для регистрации КОП вместо 2,5 часов в случае гониометрического сканирования потребовалось 17 минут в квазистатическом режиме работы АЭРО (рис. 2 б) и 5 минут в резонансном режиме (рис. 2 в).

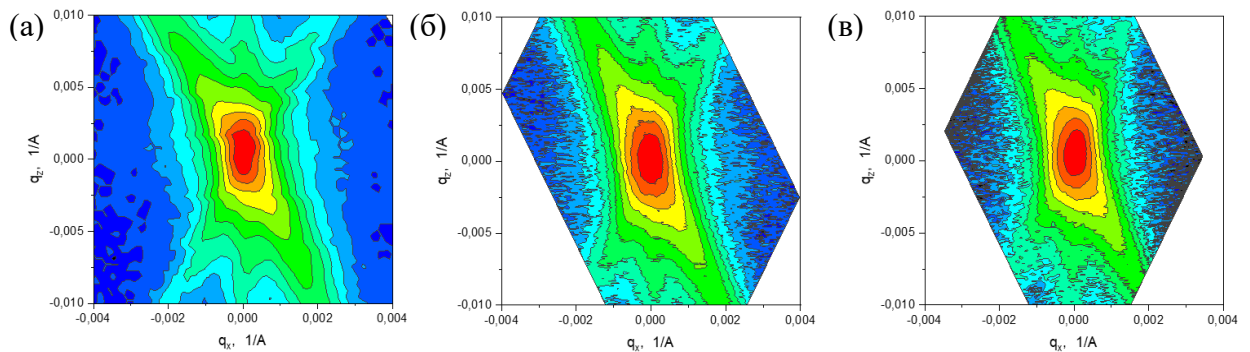


Рисунок 2. Карты обратного пространства в окрестности рефлекса 220 кристалла кремния. (а) КОП зарегистрированные с помощью гониометра, (б) с помощью АЭРО в квазистатическом режиме, (в) в резонансном режиме.

При этом точность получаемых результатов при использовании данной методики увеличивается на порядок: при механическом сканировании шаг составил 1 угл. с., а при немеханическом сканировании 0,1 угл. с. Повышение углового разрешения данных достигается за счет использования системы сбора данных с многоканальным анализатором, что позволяет регистрировать интенсивность рентгеновского излучения в зависимости от

фазы колебания АЭРО. Таким образом, методика одновременного использования двух адаптивных элементов повышает быстродействие и угловое разрешение измерений, и может использоваться на лабораторных и синхротронных источниках.

Глава 3 посвящена разработке и апробации методики исследования кристаллических материалов при помощи рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки. Описана электромеханическая система для ультразвуковой вибрационной нагрузки монокристаллов. Представлены результаты апробации методики двухкристальной дифрактометрии на примере кристалла фторида лития и методики трехкристальной дифрактометрии на примере кристалла кварца.

Электромеханическая система ультразвуковой вибрационной нагрузки монокристаллов для рентгенодифракционных исследований

Вибрационные нагрузки – частое явление в технике, влияющее на свойства полупроводниковых кристаллов, из которых изготовлены компоненты электроники, фотоники и сенсоров [12]. Эффективным методом приложения вибрационной нагрузки является возбуждение ультразвуковой стоячей акустической волны. Такой подход позволяет селективно возбуждать колебания кристаллической решетки с большой амплитудой в заданном кристаллографическом направлении. С помощью рентгеновской дифрактометрии можно исследовать воздействие этих ультразвуковых вибраций на кристаллическую структуру.

Для исследований кристаллов в условиях вибрационной нагрузки использовалась электромеханическая система, состоящая из кристалла-резонатора и кристаллодержателя с контактами. Конструкция резонаторов может быть составной или монолитной. Составной резонатор состоит из кристалла-образца и прикрепленного к нему кристалла-преобразователя, обладающего сильным пьезоэффектом (обычно кварц), геометрические размеры которых подобраны таким образом, чтобы у обоих кристаллов совпадали собственные частоты колебаний. Если к кристаллу-преобразователю приложить электрическое поле резонансной частоты, можно возбудить стоячую продольную волну, под действием которой начнет периодически изменяться межплоскостное расстояние в заданном направлении [13]. Монолитный резонатор представляет собой пьезоэлектрический кристалл, одна половина которого покрывается токопроводящим покрытием и является преобразователем, а вторая половина является образцом.

Исследование деформационного поведения монокристалла фторида лития (LiF) в условиях вибрационной нагрузки в двухкристальной схеме

В двухкристальной схеме было проведено исследование деформационного поведения кристалла фторида лития в условиях вибрационной нагрузки в геометрии «на просвет» (рис. 3 а) [А3]. Кристаллы фторида лития относятся к кубической сингонии. При помощи АЭРО записано «дифракционное кино» – во время приложения нагрузки к кристаллу непрерывно записывались кривые дифракционного отражения (КДО) с временным разрешением в 9,5 секунд, измерялся рефлекс 020. Изгибный элемент сканирует

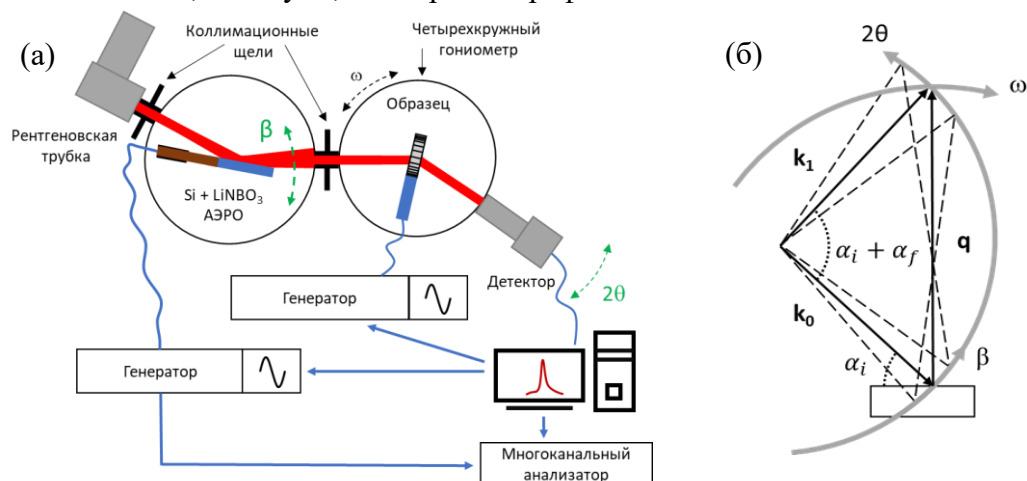


Рисунок 3. (а) Двухкристальная рентгенооптическая схема с изгибным монохроматором. Вибрационная нагрузка подается на кристалл при помощи генератора. (б) Направления сканирования ω , 2θ , β (изгибный элемент на позиции монохроматора) в обратном пространстве. Угол (α_i) изменяется, поскольку элемент АЭРО колеблется, и "треугольник" векторов k_0 , k_1 и q скользит вдоль сферы Эвальда (k_0 и k_1 – волновые векторы падающего и дифрагированного лучей, q – вектор рассеяния).

фиксированный угловой диапазон, что позволяет определить относительную деформацию по угловому сдвигу дифракционного пика.

Для эксперимента был выбран кристалл с несовершенной структурой и шириной КДО около 450 угловых секунд. Нагрузка прикладывалась в направлении [010]. Серия КДО из пятнадцати измерений представлена в зависимости от времени и номера измерения (рис. 4 а). Каждая кривая состоит из 500 точек измерений. Временное разрешение методики позволило выявить четыре фазы деформации монокристалла.

1. До приложения нагрузки. КДО №1–5 показывают несовершенную двойниковую структуру до начала воздействия.

2. Деформация кристалла при включении нагрузки. Электрический сигнал частотой 130 кГц с амплитудой 75 В, воздействующий на образец, был подан после измерения №5. КДО №6–7 показывают начало структурных изменений под внешней нагрузкой. Достигается максимальная наблюдаемая деформация в направлении [010], которая была рассчитана по смещению центра масс пика, $\Delta d/d = 0,0021$.

3. Стабилизация. На КДО №8–12 система приходит в равновесие.

4. Релаксация напряжений после нагрузки. После КДО №12 электрический сигнал был выключен, и на КДО №13–14 можно наблюдать процесс релаксации системы в исходное состояние, КДО №15. Зарегистрированные перед началом и после окончания механического воздействия КДО №1 и №15 (рис. 4 б) совпадают по форме и угловому положению пика, что свидетельствует об упругой обратимой деформации.

Использование времяразрешающей двухкристальной дифрактометрии позволило выявить структурные изменения кристалла фторида лития в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки, выделить фазы этого процесса и определить относительную деформацию.

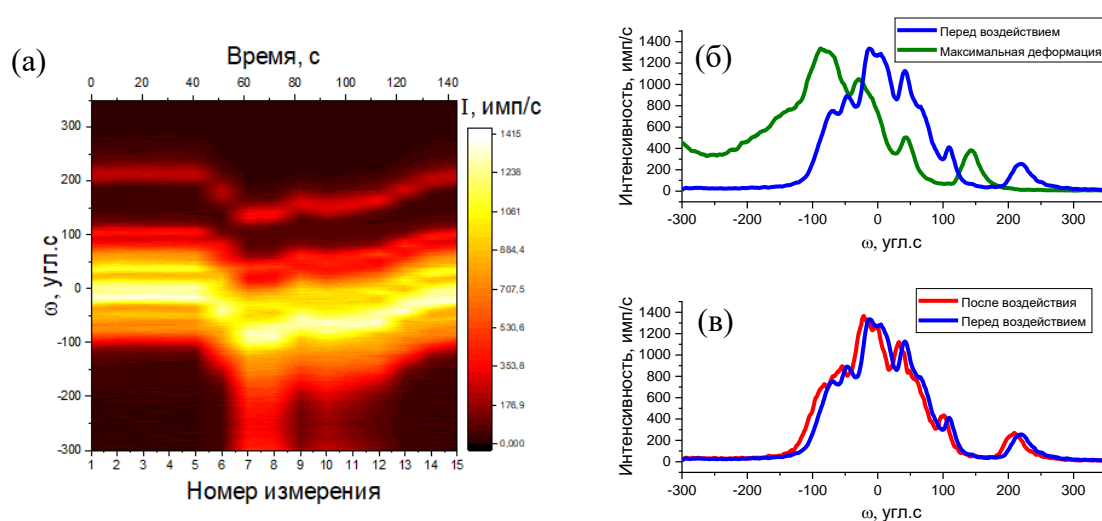


Рисунок 4. (а) Эволюция КДО кристалла фторида лития при воздействии вибрационной нагрузки в зависимости от времени и номера измерения, временное разрешение составило 9,5 с. (б) КДО перед нагрузкой (синий цвет), в момент максимальной деформации (зеленый цвет). (в) КДО перед вибрационной нагрузкой (синий цвет) и после нее (красный цвет).

Исследование деформационного поведения монокристалла кварца (SiO_2) в условиях вибрационной нагрузки в трехкристальной схеме

При помощи АЭРО зарегистрированы карты обратного пространства в окрестности рефлекса $2\bar{2}00$ кристалла кварца под действием ультразвуковой вибрационной нагрузки в направлении $[1\bar{1}00]$ $[A_3]$. Кристаллы кварца относятся к гексагональной сингонии. Измерения проводились в трехкристальной рентгенооптической схеме в геометрии Лауэ (рис. 5). КОП были получены как без нагрузки, так и под действием ультразвуковой нагрузки с амплитудой электрического сигнала 30 и 45 В. Каждая КОП была зарегистрирована за время порядка 30 минут.

В случае резонансного режима работы АЭРО (рис. 6 а,в) данные представляют собой двумерную матрицу из 71 сканирования адаптивным монохроматором (250 точек

измерений в каждом) при разных угловых отстройках анализатора, которая охватывает область размером $157,5 \times 70,0$ угловых секунд в реальном пространстве (по осям β и 2θ , рис. 3 б).

В случае квазистатического режима (рис. 6 б) данные представляют собой двумерную матрицу из 45 сканирований, в каждом из которых 500 точек измерений, и охватывают область $46,2 \times 44,0$ угловых секунды.

Образцом являлся монокристалл кварца толщиной 1 мм. Приложение ультразвуковой нагрузки вызвало периодическое изменение межплоскостного расстояния кристалла кварца в направлении $[1\bar{1}00]$ с частотой управляющего сигнала 130 кГц.

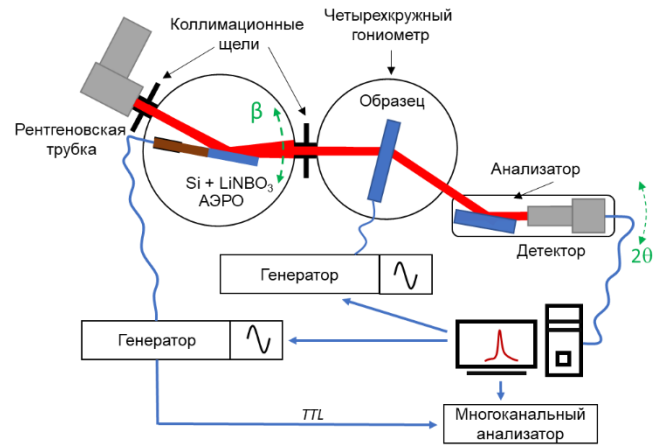


Рисунок 5. Трехкристальная рентгенооптическая схема с изгибным монохроматором. Вибрационная нагрузка подается на кристалл при помощи генератора.

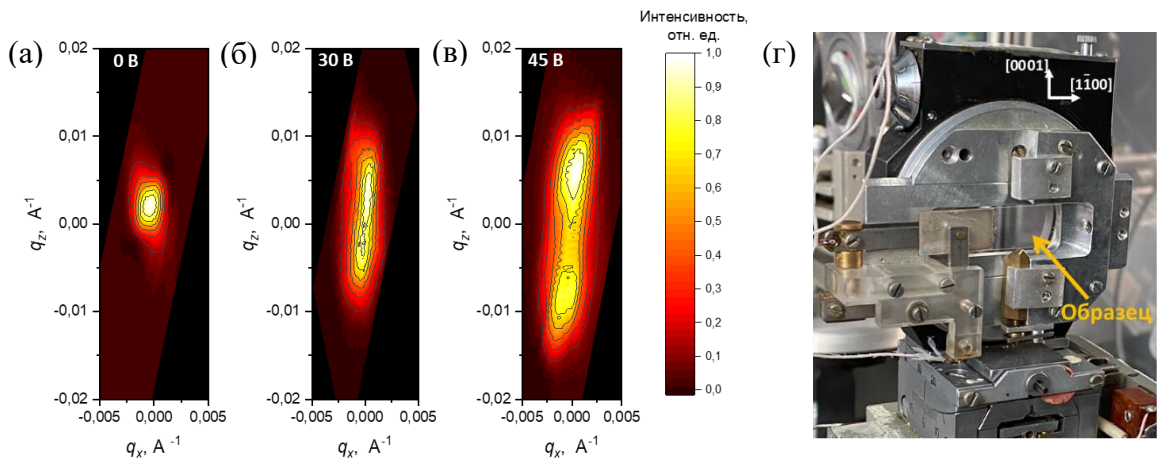


Рисунок 6. Карты обратного пространства в окрестности рефлекса $2\bar{2}00$ кристалла кварца. (а) Без вибрационной нагрузки, под вибрационной нагрузкой с амплитудой 30 (б) и 45 В. КОП (а) и (в) получены в резонансном режиме, (б) в квазистатическом. (г) Монолитный кварцевый резонатор, установленный в кристаллодержатель для экспериментов в условиях вибрационной нагрузки.

На картах обратного пространства влияние нагрузки выражено в уширении рефлекса вдоль оси q_z , что означает возникновение продольной безизгибной деформации растяжения-сжатия кварцевого резонатора. При увеличении амплитуды управляющего сигнала увеличиваются относительное изменение межплоскостного расстояния, $\Delta d/d_{30В} = 0,0075$, $\Delta d/d_{45В} = 0,0135$. Наклон дифракционного пятна вправо (рис. 6 б,в) обусловлен направлением сканирования АЭРО вдоль сферы Эвальда в обратном пространстве. Разница

в интенсивности верхнего и нижнего пиков рефлекса под нагрузкой объясняется разной прочностью материала при процессах растяжения и сжатия.

Таким образом, при помощи трехкристальной дифрактометрии с использованием АЭРО были определены амплитуда и продольный характер деформаций растяжения-сжатия кварцевого резонатора в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки различной силы.

Глава 4 посвящена разработке и апробации методики исследования кристаллических материалов при помощи рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением в условиях одноосного сжатия. Описан способ одноосного сжатия монокристаллов при помощи компактного гидравлического пресса. Показаны результаты апробации методики двухкристальной дифрактометрии на примере кристаллов кварца и парателлурита и методики трехкристальной дифрактометрии на примере кристалла фторида лития.

Устройство одноосного сжатия монокристаллов для рентгенодифракционных исследований

Для *in situ* исследований деформационного поведения кристаллических материалов был изготовлен компактный гидравлический пресс, который устанавливался на гониометр дифрактометра (рис. 7 а). В прессе можно исследовать кристаллы размерами до $20 \times 12 \times 12 \text{ мм}^3$. Максимальная одноосная нагрузка пресса составляет 5 тонн. Одноосность нагрузки обеспечивается шарнирным основанием. Нагрузка, прикладываемая к образцу, измеряется электронным тензодатчиком в режиме реального времени. Конструкцией предусмотрена возможность использования пресса для экспериментов и в геометрии Брэгга, и в геометрии Лауэ.

Исследование эволюции деформационных изменений монокристалла кварца (SiO_2) в условиях одноосного сжатия в двухкристальной схеме

Получено «дифракционное кино» – серия двухкристальных КДО кварца под действием постепенно увеличивающейся до 68 МПа квазистатической одноосной нагрузки с временным разрешением 3,5 секунды в геометрии Лауэ [A2]. Рентгенооптическая схема была идентична представленной на (рис. 3). В качестве рентгенооптического кристалла изгибного элемента был использован совершенный кристалл кремния с отражением 220. Исследуемый образец представлял собой монокристалл кварца (размером $15 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$) с отражением $02\bar{2}0$ (угол Брэгга $\theta_{\text{Брэгга}} = 9,59^\circ$). АЭРО работал в резонансном режиме, что позволяло сканировать угловой диапазон в 700 угл. с.

В начале эксперимента кристалл был закреплен в прессе под удерживающей нагрузкой вдоль оси $[01\bar{1}0]$. Затем нагрузка постепенно увеличивалась до значения в 68 МПа (рис. 7 б). Дискретные «ступенчатые» изменения величины нагрузки связаны с

ручным управлением гидравлического пресса, которое не позволяет плавно увеличивать и уменьшать нагрузку. После достижения величины нагрузки в 68 МПа кристалл оставался под статичной нагрузкой в течение 35 с. Затем нагрузку постепенно снижали до начального значения в 20 МПа. Предел упругости кварца при квазистатическом сжатии составляет ~2 ГПа.

При приложении нагрузки дифракционный пик смещался в сторону больших углов, что происходит при уменьшении межплоскостного расстояния, и раздваивался, что свидетельствует о возникновении комбинации из изгибной и продольной деформации (рис. 7 г,д). Несимметричность КДО, которая увеличивалась при росте нагрузки, связана с изгибом кристаллической пластины. При уменьшении нагрузки дифракционный пик возвращался в начальное угловое положение, но оставался уширенным, что вероятно вызвано остаточной деформацией. КДО, измеренная через 24 часа после нагружения кристалла, восстановила свою изначальную форму (рис. 7 з), что может быть вызвано релаксацией полей напряжений, к которым чувствительна рентгеновская дифрактометрия, вокруг дефектов кристаллической структуры.

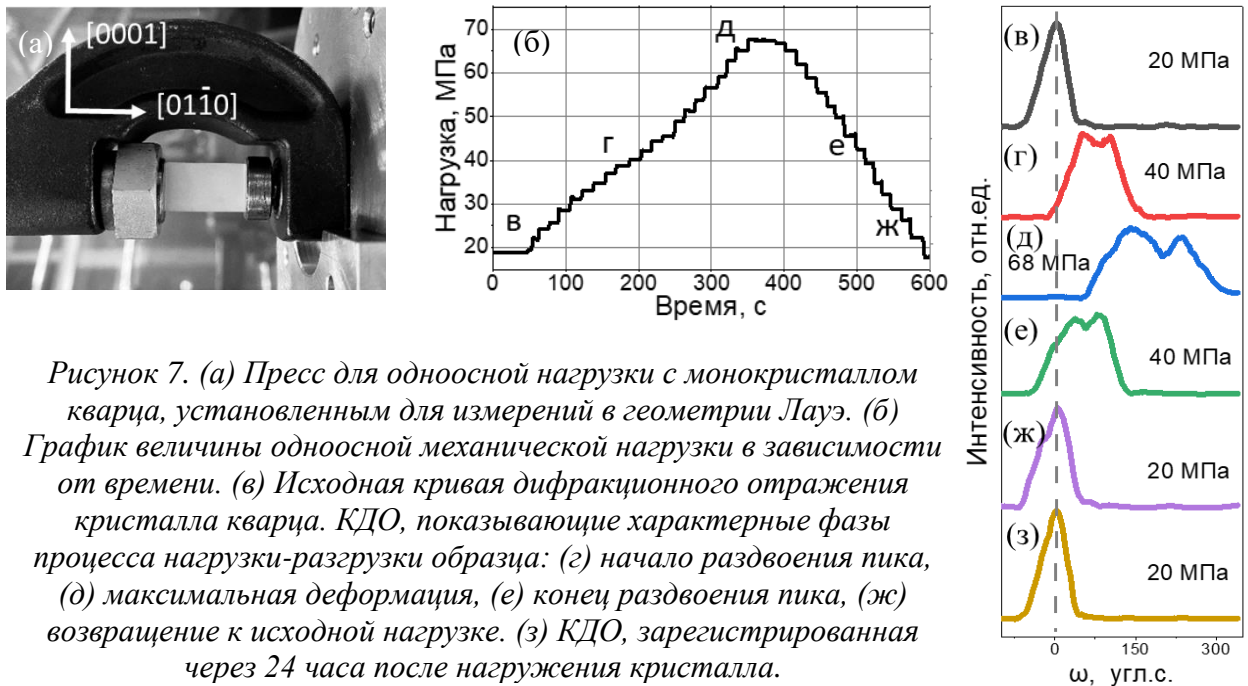


Рисунок 7. (а) Пресс для одноосной нагрузки с монокристаллом кварца, установленным для измерений в геометрии Лауэ. (б) График величины одноосной механической нагрузки в зависимости от времени. (в) Исходная кривая дифракционного отражения кристалла кварца. КДО, показывающие характерные фазы процесса нагрузки-разгрузки образца: (г) начало раздвоения пика, (д) максимальная деформация, (е) конец раздвоения пика, (ж) возвращение к исходной нагрузке. (з) КДО, зарегистрированная через 24 часа после нагружения кристалла.

Показано, что изменения межплоскостного расстояния d и ширины на полувысоте КДО (FWHM, Full width at half maximum), отражающие одноосную деформацию и совершенство кристаллической структуры, прямо зависят от величины механической нагрузки. Изменение межплоскостного расстояния d рассчитано из углового смещения центра масс дифракционного пика относительно изначального положения (Ω) (Таблица 1).

Основываясь на данных о форме и угловом смещении КДО, полученных при помощи предложенной методики, можно получать информацию о структуре кристаллов в условиях

одноосного сжатия в режиме реального времени, отслеживая динамику структурных изменений непосредственно в процессе проведения эксперимента. Таким образом, при помощи АЭРО возможно наблюдать за деформационными изменениями в кристаллах в геометрии Лауэ (на просвет). Следующий раздел посвящен измерениям в геометрии Брэгга.

Таблица 1. Численные параметры отдельных КДО при различной нагрузке

| Параметры | Нагрузка, МПа | | | | | |
|------------------|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 19,6 | 19,6 | 19,6 | 19,6 | 19,6 | 19,6 |
| FWHM, угл.с | 57,1 | 112,4 | 147,3 | 180,8 | 163,5 | 67,8 |
| Ω , угл.с | 0 | 42,3 | 90,2 | 141,1 | 112,8 | 5,6 |
| $\Delta d/d$ | 0 | 0,00121 | 0,00258 | 0,00403 | 0,00322 | 0,00016 |

Исследование эволюции деформационных изменений монокристалла парателлуриата (TeO_2) в условиях одноосного сжатия в двухкристальной схеме

При исследовании кристаллов с низкой рентгеновской прозрачностью, таких как парателлуриат, измерения возможно проводить только в геометрии Брэгга. В такой геометрии можно наблюдать за деформациями только в приповерхностном слое толщиной в несколько десятков микрон. Кристаллы парателлуриата относятся к тетрагональной сингонии.

Была зарегистрирована серия двухкристальных КДО с временным разрешением 0,4 секунды [А3]. Рентгенооптическая схема была идентична представленной на (рис. 3), кроме образца, который находился в геометрии Брэгга. Образец представлял собой монокристалл TeO_2 размером $16 \times 10 \times 11$ мм³. Исследовалась грань с ориентацией поверхности (110). Все измерения проводились в отражающей геометрии, в квазидисперсионной (+n, -m) двухкристальной схеме с отражениями 220 от кремния, закрепленного на изгибном элементе, ($\theta_{\text{Брэгга}} = 10,644^\circ$) и монокристалла парателлуриата ($\theta_{\text{Брэгга}} = 12,037^\circ$).

Перед измерениями образец устанавливался в гидравлический пресс под удерживающую нагрузку 0,9 МПа, приложенную вдоль направления [001].

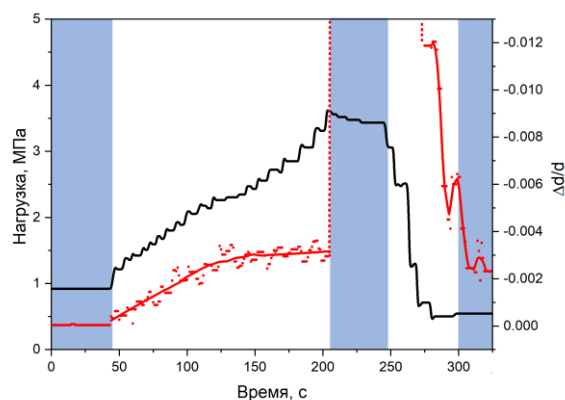


Рисунок 8. Нагрузка и относительная деформация $\Delta d/d$ (красным цветом) в зависимости от времени. Синие области обозначают статическую нагрузку. Красным пунктиром отмечена область углового смещения дифракционного пика больше сканируемого диапазона (нельзя посчитать деформацию) (рис. 9 г).

Механические свойства кристаллов парателлурита обладают большой анизотропией, и направление [001] является наиболее прочным, с пределом упругости ~150 МПа. Начальная нагрузка была необходима для фиксации образца перед измерениями. Процесс нагрузки и разгрузки кристалла-образца длился около 6 минут, нагрузка увеличивалась и уменьшалась квазистатически (рис. 8 а). При сжатии образца дифракционный пик сдвигался в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении межплоскостного расстояния, и раздваивался, что свидетельствует о комбинации из изгибной и продольной деформации. Появление изгибной деформации обусловлено возникновением бочкообразной формы образца в условиях одноосного сжатия, и подтверждался результатами рентгеновской топографии.

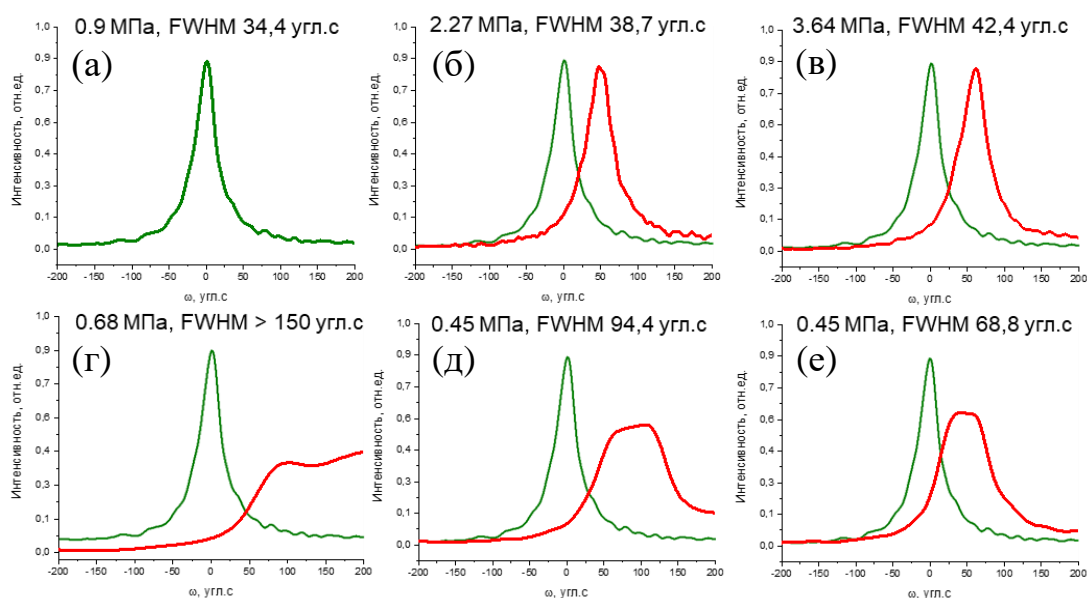


Рисунок 9. (а) КДО кристалла, измеренная при нагрузке 0,9 МПа. КДО, измеренные при нагрузке 2,27 (б), 3,64 (в), 0,68 (г), 0,45 (д), 0,45 (е) МПа в сравнении с (а).

Представлен график относительной деформации, рассчитанной из смещения дифракционного пика (рис. 8 а) и КДО, зарегистрированные при разной силе нагрузки (рис. 9 а-е). При достижении нагрузки в 3,6 МПа в результате деформации качество кристаллической структуры резко ухудшилось. В этот момент увеличение нагрузки было остановлено, и нагрузка оставалась постоянной в течение 40 секунд. После этого нагрузка постепенно уменьшалась до начального значения. В результате угловое положение и ширина на полувысоте дифракционного пика начали возвращаться к исходным значениям. Разница параметров и положения пика в начале и конце цикла нагрузки-разгрузки вызвана остаточной деформацией кристалла.

Методика двухкристальной дифрактометрии с временным разрешением, реализованная с использованием АЭРО, была использована для прецизионных

исследований одноосной деформации кристалла парателлурита в отражающей геометрии. В такой геометрии наблюдалась деформация приповерхностной области кристалла, вызванная эффектом Пуассона. Несмотря на небольшую максимальную величину прикладываемой одноосной нагрузки (до 3,6 МПа) относительно предела упругости парателлурита, разработанная методика позволила увидеть остаточные деформации образца в приповерхностном слое.

Регистрация эволюции деформационных изменений монокристалла фторида лития (LiF) в условиях одноосного сжатия в трехкристальной схеме

Проведена апробация методики быстрого картирования обратного пространства несовершенных кристаллов при искажении кристаллической решетки под одноосной нагрузкой с применением АЭРО [А3]. Измерения проводились в трехкристальной рентгенооптической схеме в геометрии Лауэ, которая была идентична представленной (рис. 5). В качестве образца был выбран кристалл фторида лития с несовершенной структурой, который представлял собой прямоугольную пластину X-среза толщиной 1 мм. Нагрузка прикладывалась в направлении [010]. Фторид лития обладает пределом упругости ~11 МПа.

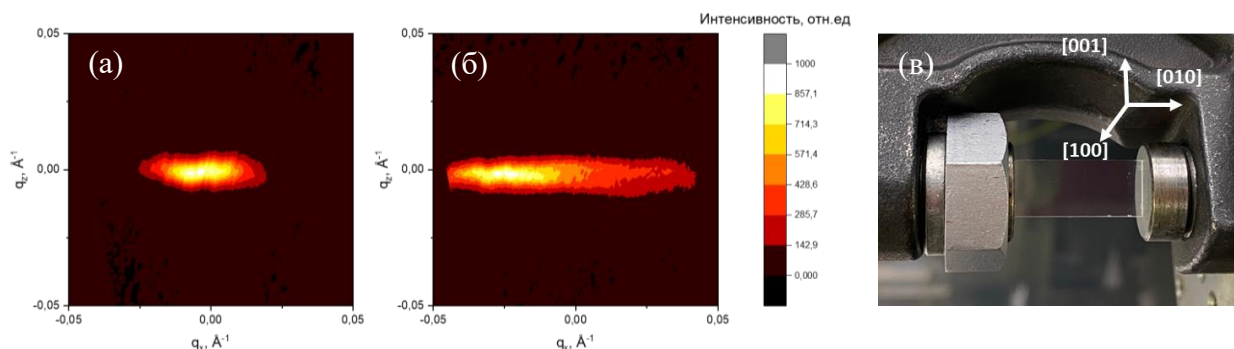


Рисунок 10. Карты обратного пространства в окрестности рефлекса 020 кристалла фторида лития. (а) Без нагрузки, (б) в условиях одноосного сжатия 7 МПа. (в) Фотография монокристалла LiF в прессе в геометрии «на просвет».

Были получены КОП в окрестности рефлекса 020 ($\theta_{\text{Брэгга}} = 10,143^\circ$) без нагрузки и в условиях одноосного механического сжатия в 7 МПа (рис. 10). Каждая КОП была зарегистрирована за ~1 час, и представляла собой двумерную матрицу из 60 сканирований адаптивным монохроматором, в каждом из которых было 500 точек измерений, которая охватывала область размером порядка 700×300 угловых секунд в реальном пространстве. При нагружении наблюдалось увеличение размеров рефлекса вдоль оси q_x , что означает возникновение изгибной деформации. После снятия нагрузки изменения остались, что свидетельствует о появлении объемной пластической деформации.

Глава 5 посвящена исследованию динамики деформаций кристаллов триглицинсульфата (TGS) при воздействии одноосного сжатия при помощи дифрактометрии и топографии в геометрии «на просвет». Изучена локальная динамика

деформаций кристаллов TGS при одноосном сжатии до 3,5 МПа. Выявлено образование аномальной изгибной деформации при сжатии вдоль направления [100], которая наблюдалась при измерении рефлекса 400.

Исследование деформационного поведения монокристалла триглицинсульфата (TGS) в условиях одноосного сжатия

Объектом исследования были выбраны кристаллы триглицинсульфата (TGS) с сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами. Кристаллы TGS принадлежат к моноклинной сингонии, и угол между кристаллографическими направлениями [100] и [010] составляет 90 градусов. Для эксперимента были подготовлены образцы в виде параллелепипедов $7 \times 8 \times 2,5 \text{ мм}^3$.

Измерения дифрактометрии и топографии проводились в двухкristальной схеме [А6] (рис. 11). Для исследований использовался асимметрично

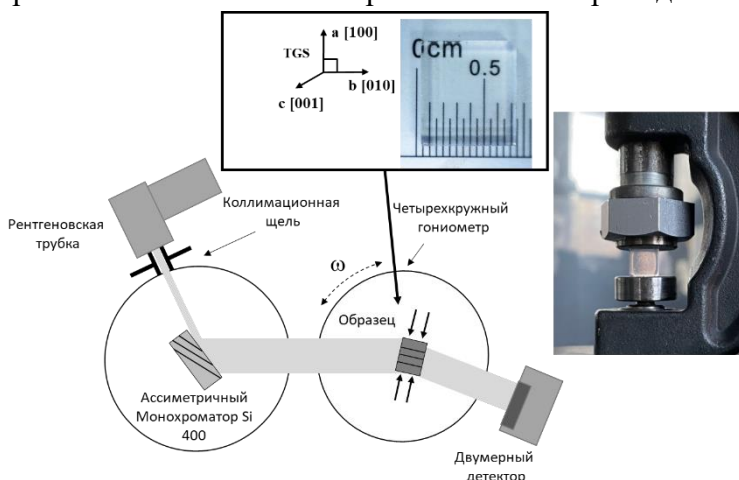


Рисунок 11. Рентгенооптическая схема экспериментов с двухкristальной топографией и изображения монокристалла триглицинсульфата с указанными кристаллографическими направлениями.

вырезанный монохроматор Si 400, который позволяет убрать $K_{\alpha 2}$ линию и уширить рентгеновский пучок для исследования образцов размером до 8 мм. Для получения топографических изображений, использовался полупроводниковый двумерный детектор с размером пикселя 55 мкм.

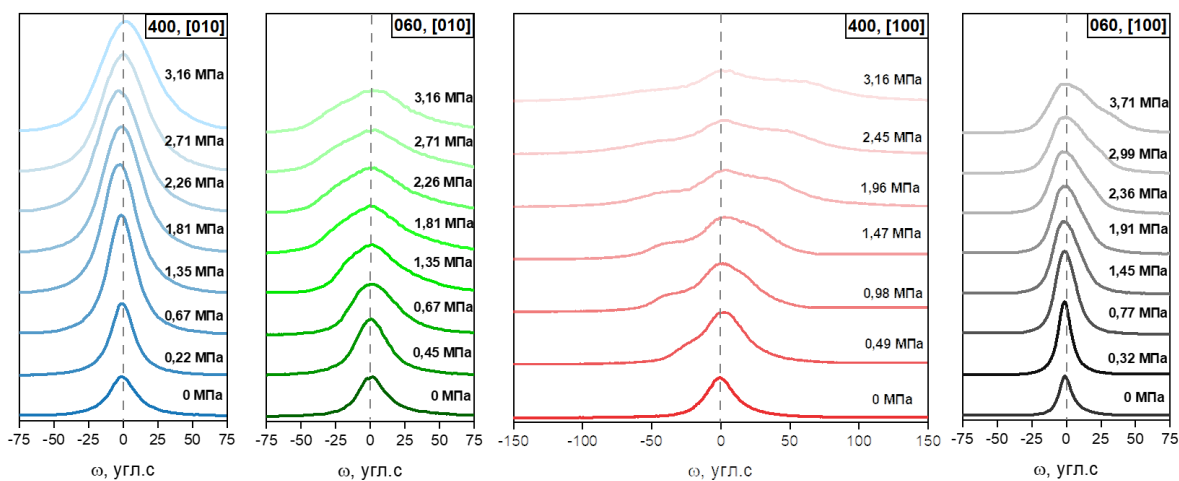


Рисунок 12. Двухкristальные кривые качания рефлексов 400 и 060 при сжатии от 0 до 3,5 МПа кристалла TGS при воздействии одноосной нагрузки вдоль [100] и [010]. Величина нагрузки подписана около каждой КДО.

Для измерений кристалл устанавливался в пресс, где на него подавалась ступенчатая нагрузка, при разных значениях которой регистрировались КДО и топограммы.

Измерения рефлексов 400 и 060 проходили таким образом, что вектор одноосной нагрузки и полярное направление [010] были ориентированы взаимно параллельно и перпендикулярно. Всего получилось 4 серии измерений КДО (рис. 12). При сжатии в направлении [100] наблюдалось аномальное раздвоение дифракционного пика рефлекса 400.

По данным дифрактометрии, полученным в используемой двухкристальной схеме с точечным детектором, нельзя разделить изгибную и продольную деформацию кристалла и локализовать деформационные изменения. Для этих целей можно использовать топографию с угловой разверткой. В процессе измерений, при разных угловых отстройках образца по оси ω происходит регистрация топограмм при помощи двумерного детектора. Ниже представлены отдельные топограммы, показывающие динамику пространственного распределения КДО для рефлексов 060 и 400 (рис. 13).

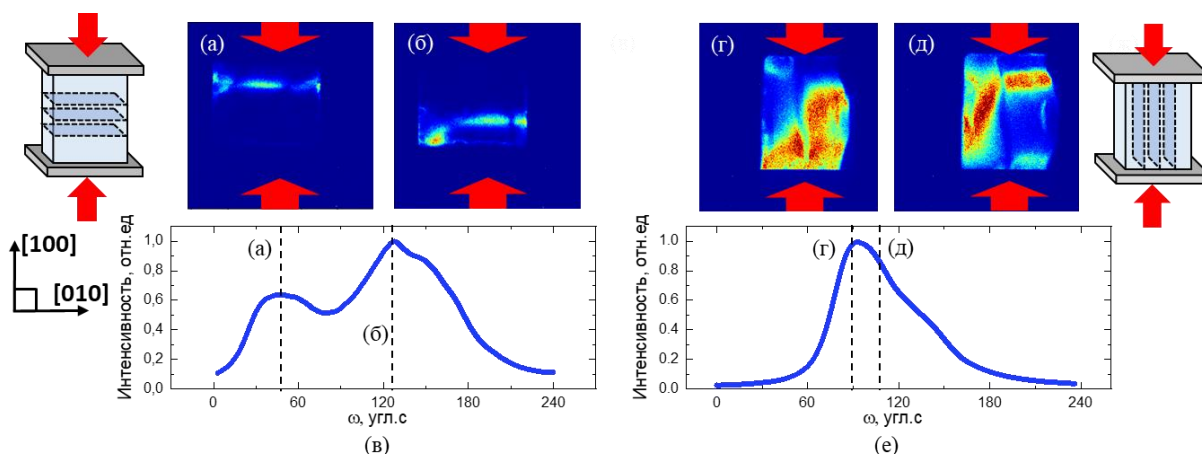


Рисунок 13. Динамика пространственного распределения КДО при нагрузке 3 МПа при сжатии вдоль [100], показанная при помощи топографии с угловой разверткой.

Топограммы с угловой разверткой для рефлексов 400(а,б) и 060 (г,д). Угловые положения топограмм отмечены на КДО рефлексов 400 (в) и 060 (е). Отмечены исследуемые плоскости и ориентация образца.

В условиях одноосной нагрузки 3 МПа вдоль оси [100] в случае измерения рефлекса 400 (аномальное раздвоение пика), условие дифракции при вращении образца выполняется только для небольшой области кристалла (рис. 13 а,б), в отличие от случая измерения рефлекса 060. При повороте кристалла эта узкая область перемещается по поверхности кристалла, что характерно для изгибной деформации образца. Таким образом, нестандартное деформационное поведение кристаллов TGS, наблюдаемое при помощи дифрактометрии, можно объяснить изгибной деформацией.

ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.

1. Разработан аппаратно-программный комплекс для проведения рентгенодифракционных исследований монокристаллов в условиях внешних механических воздействий. Спроектированы устройства для проведения рентгеновских экспериментов с кристаллами в условиях воздействия одноосного механического сжатия или ультразвуковых вибраций.

2. Разработана методика картирования обратного пространства с помощью синхронизированного сканирования двумя АЭРО на изгибных колебаниях. Проведен эксперимент по картированию обратного пространства в окрестности отражения 220 кристалла кремния с использованием АЭРО в квазистатическом и резонансном режимах работы.

3. Изучена динамика деформаций при воздействии ультразвуковых вибраций на кристаллы фторида лития и кварца при помощи времяразрешающей двухкристальной и быстрой трехкристальной дифрактометрии с использованием АЭРО.

4. Изучена эволюция деформационных изменений в условиях одноосного сжатия кристаллов фторида лития, кварца и парателлуриата при помощи времяразрешающей двухкристальной и быстрой трехкристальной дифрактометрии с использованием АЭРО.

5. Изучена локальная динамика деформаций кристаллов TGS при одноосном сжатии до 3,5 МПа при помощи комбинации рентгеновской топографии и дифрактометрии. Выявлено образование аномальной изгибной деформации при сжатии вдоль направления [100] при измерении рефлекса 400.

СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Элиович Я.А., Аккуратов, В.И., Таргонский, А.В., Просеков, П.А., Благов, А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук, М.В. Методика регистрации карт обратного пространства с временным разрешением с применением адаптивных элементов рентгеновской оптики // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – №. 8. – С. 3-9.

A2. Аккуратов, В.И., Благов, А.Е., Писаревский, Ю.В., Таргонский, А.В., Элиович, Я.А., Моисеева, Н.А., Ковальчук, М.В. Времяразрешающая рентгеноакустическая дифрактометрия перспективных кристаллических материалов в условиях одноосных механических нагрузок // Радиотехника и электроника. – 2021. – Т. 66. – №. 10. – С. 1011-1016.

A3. Akkuratov V. I., Blagov A.E., Eliovich Ya.A., Targonskii A.V., Pisarevsky Yu.V., Protsenko A.I., Shishkov V.A. and Kovalchuk M.V. Laboratory time-resolved X-ray diffractometry for in situ studies of crystalline materials under uniaxial compression and vibration // *Journal of Applied Crystallography*. – 2022. – Т. 55. – №. 1. – P. 80-89.

A4. Eliovich Ya.A., Akkuratov V.I., Targonskii A.V., Blagov A.E, Pisarevsky Yu.V., Petrov I.I. and Kovalchuk M.V. Rapid non-mechanical reciprocal space mapping using LiNbO₃ -based bimorph piezoactuator // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2022. – Т. 343. – С. 113674.

A5. Eliovich Ya.A., Blagov A.E., Kulikov A.G., Targonskii A.V., Pisarevsky Yu.V., Protsenko A.I., Akkuratov V.I., Korzhov V.A., Petrov I.I., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N., Salikhov S.V., Machixin A.S. and Kovalchuk M.V. Adaptive X-Ray Optical Elements Based on Bending Piezoactuators: Possibilities and Prospects of Practical Application // *Crystallography Reports*. – 2022. – Т. 67. – №. 7. – С. 1041-1060.

A6. Akkuratov V.I., Kulikov A.G., Pisarevsky Yu.V., Blagov A.E., Kovalchuk M.V. In-situ X-ray diffraction studies of ferroelectric triglycine sulfate elastic deformation behavior under uniaxial compression // *Journal of Applied Crystallography*. – 2023. – Т. 56. – №. 1.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ РАБОТ

[1] Методика регистрации КДО при внешнем механическом воздействии с использованием адаптивного рентгенооптического изгибного монохроматора / Я. А. Элиович, В. И. Аккуратов, А. В. Таргонский, А. Е. Благов // *Кристаллография*. – 2018. – Т. 63. – № 5. – P. 708-712.

[2] LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Static and quasistatic modes / A. Kulikov, A. Blagov, N. Marchenkov [и др.] // *Sensors and Actuators, A: Physical*. – 2019. – Т. 291. – P. 68-74.

[3] LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Resonant mode / N. Marchenkov, A. Kulikov, A. Targonsky [и др.] // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2019. – Vol. 293. – P. 48-55.

[4] The anisotropy of oxygen vacancy migration in SrTiO₃ / J. Hanzig, M. Zschornak, E. Mehner [и др.] // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2016. – Т. 28. – № 22. – P. 225001.

[5] Anisotropy and kinetics of the migration-induced layer formation in TeO₂ / A. G. Kulikov, A. E. Blagov, A. S. Пин [и др.] // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – Т. 127. – № 6. – P. 065106.

- [6] Laboratory time-resolved X-ray diffractometry for investigation of reversible structural changes induced in single crystals by external electric field / N. V. Marchenkov, A. G. Kulikov, A. A. Petrenko [и др.] // Review of Scientific Instruments. – 2018. – Т. 89. – № 9. – P. 095105.
- [7] Dynamic deformation and fracture of single crystal silicon: fracture modes, damage laws, and anisotropy / J. Y. Huang, E. JC, J. W. Huang [и др.] // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 114. – P. 136-145.
- [8] Shock-induced lattice deformation of CdS single crystal by nanosecond time-resolved Laue diffraction / K. Ichiyanagi, S. I. Adachi, S. Nozawa // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91. – №. 23. – P. 231918.
- [9] Rigg, P. A. Real-time x-ray diffraction to examine elastic–plastic deformation in shocked lithium fluoride crystals / P. A. Rigg, Y. M. Gupta // Applied physics letters. – 1998. – Vol. 73. – №. 12. – P. 1655-1657.
- [10] А.с. 463045 (СССР) Рентгеновский спектрометр / ИК АН. Пинскер З.Г., Ковьев Э.К., Миренский А.В. и др. // 05.03.1975. Бюл. № 9.
- [11] <https://www.tango-controls.org/>
- [12] Steinberg, B. D. S. Vibration Analysis for Electronic Equipment (3Rd Ed .) / B. D. S. Steinberg, J. Wiley. – 2001. – P. 2000-2001.
- [13] Эволюция кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей в кристаллах парателлурита и фторида лития при воздействии интенсивным ультразвуком / А. Е. Благов, Ю. В. Писаревский, А. В. Таргонский [и др.] // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – № 5. – С. 947.