

Федеральное государственное учреждение
«Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и
фотоника» Российской академии наук»

на правах рукописи

Элиович Ян Александрович

**ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННАЯ
ДИАГНОСТИКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

член-корреспондент РАН, профессор Ковальчук Михаил Валентинович

Москва 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
<i>ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ:.....</i>	<i>7</i>
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ. ВОЗМОЖНОСТИ РАЗВИТИЯ МЕТОДОЛОГИИ ПРОВЕДЕНИЯ ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	14
1.1. РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ	14
1.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ.....	15
1.3. РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	21
1.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ДВУХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ.....	23
1.5. ТРЕХКРИСТАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ.....	27
1.6. РЕГИСТРАЦИЯ КАРТ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГОНИОМЕТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ.....	29
1.7. ОСОБЕННОСТИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В УСЛОВИЯХ МНОГОВОЛНОВОЙ ДИФРАКЦИИ	31
<i>1.7.1. Основные уравнения динамической теории многоволновой дифракции</i>	<i>31</i>
<i>1.7.2. Экспериментальное наблюдение и применения многоволновой дифракции</i>	<i>34</i>
<i>1.7.3. Особенности изучения на лабораторном источнике. Регулировка взаимного положения пары рефлексов подстройкой азимутального угла $\Delta\varphi$.....</i>	<i>37</i>
1.8. ПУТИ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ, АКТУАЛЬНОСТЬ ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	40
1.9. ВОЗМОЖНОСТИ НЕМЕХАНИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ ПАРАМЕТРАМИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПУЧКА	47
<i>1.9.1. Изучение особенностей распространения ультразвуковых волн с помощью рентгеновского излучения.....</i>	<i>48</i>
<i>1.9.2. Особенности физики рентгеноакустического взаимодействия</i>	<i>51</i>

1.9.3. Влияние ультразвукового воздействия на дислокационную структуру кристалла.....	55
1.9.4. Методы исследования дефектной структуры кристаллов в условиях больших ультразвуковых амплитуд.....	56
1.10. УПРАВЛЕНИЕ ПАРАМЕТРАМИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПУЧКА С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОАКУСТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.....	58
Выводы к Главе 1	67
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА АДАПТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ И ПРИБОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	69
2.1. ВОЗМОЖНОСТИ ОПЕРАТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ ПАРАМЕТРАМИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПУЧКА	69
2.2. ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ АДАПТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ: КРИСТАЛЛЫ LiNbO_3	71
2.3. ТЕСТИРОВАНИЕ ИЗГИБНЫХ АДАПТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	73
2.4. МЕТОДИКА УПРАВЛЕНИЯ ПАРАМЕТРАМИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПУЧКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДАПТИВНЫХ ИЗГИБНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	76
2.5. ИЗУЧЕНИЕ ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗГИБНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	78
2.6. СКАНИРОВАНИЕ КДО С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ 100 мкс.....	82
2.7. РАЗРАБОТКА РЕНТГЕНОАКУСТИЧЕСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА.....	84
Выводы к Главе 2.	86
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ В РЕЖИМЕ «РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ» ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ПРИ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ С ПОМОЩЬЮ ДВУХВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ.	87
3.1. ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ СТАТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ	87
3.2. ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК ..	90
3.3. ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕГИСТРАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ИССЛЕДУЕМЫХ КРИСТАЛЛАХ	93
Выводы к Главе 3	94
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ В РЕЖИМЕ «РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ» ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ	

ВОЗДЕЙСТВИЯХ С ПОМОЩЬЮ ТРЕХВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ.....	96
4.1. ТРЕХВОЛНОВАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ TeO_2	97
4.2. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА	98
4.3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ..	99
Выводы к Главе 4.	103
ГЛАВА 5. ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩАЯ ТРЕХКРИСТАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ.	105
5.1. ТРЕХКРИСТАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ.....	105
5.2. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА	106
5.3. РЕГИСТРАЦИЯ КАРТ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА С ПОМОЩЬЮ АДАПТИВНОГО ЭЛЕМЕНТА.....	109
5.4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.....	112
Выводы к Главе 5	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
ВЫВОДЫ.....	118

ВВЕДЕНИЕ

Открытие рентгеновского излучения в 1895 году В.К. Рентгеном стало одним из важнейших открытий в истории современной науки. Прошло уже более века, и сегодня рентгеновские методы исследования по праву считаются одним из самых мощных и универсальных инструментов современного научного познания. Во многом это объясняется его уникальными свойствами – энергия рентгеновского излучения позволяет проводить неразрушающую диагностику, а его длина волны, совпадающая по порядку с характерным расстоянием межатомной связи – заглянуть в структуру материала. В современном мире рентгеновское излучение используется в широком круге задач – в научных исследованиях сложнейших медицинских объектов, при разработке методов синтеза новых материалов, в легкой и тяжелой промышленности, в сфере безопасности и многих других.

Такое разнообразие решаемых задач во многом связано с универсальностью рентгеновского излучения – на его основе было создано огромное количество экспериментальных методов – рентгеновская дифрактометрия, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, порошковая дифракция и многие другие. При этом развитие всех этих методов продолжается и сегодня, что связано во многом со смещением фокуса современного научного интереса к изучению объектов наномасштаба и процессов, которые происходят в таких объектах. Как правило, это достаточно сложные объекты и существующие методы диагностики могут не подходить для их исследования. Например, методы рентгеновской дифрактометрии позволяют изучать дефектную структуру кристаллов с высокой точностью, однако не дают возможности проводить *in-situ* исследования динамики структурных изменений. Эти ограничения не позволяют решить ряд интересных задач, таких как изучение деформационных эффектов в перспективных кристаллических материалах или проведение исследований сложных переходных процессов.

Для решения этих задач необходимо разработать новые подходы и методы, дающие возможность проводить исследования с временным разрешением и большей чувствительностью. Развитие существующих рентгеновских методов может осуществляться по нескольким основным направлениям – строительство новых источников, включая увеличение интенсивности исследовательских пучков, разработка быстрорегистрирующей аппаратуры и быстрая перестройка параметров эксперимента. У каждого из этих способов есть свои достоинства и недостатки, но не все из них развиты достаточно хорошо.

Направление создания новых источников и увеличения интенсивности рентгеновских пучков сегодня развито наиболее сильно. Источники рентгеновского излучения становятся мощнее и ярче с каждым годом, выводя на новый уровень прецизионность и чувствительность современных исследовательских методов. Другое направление, связанное с созданием новой быстрорегистрирующей аппаратуры, тоже хорошо развито: фотопластинки и простейшие детекторы рентгеновского излучения уступили место сложнейшим двумерным детекторам с хорошим временным и пространственным разрешением. Однако направление, связанное с быстрой перестройкой параметров экспериментов развито достаточно слабо. Это связано со спецификой аппаратуры, которая применяется для перестройки параметров рентгеновских экспериментов. Как правило, это сложные механические и гониометрические системы, которые не обладают достаточным быстродействием для оперативной вариации параметров эксперимента.

Однако существует возможность избавиться от этих недостатков путем параметрического влияния с помощью особых элементов или изменения параметров среды распространения излучения. Влияние на параметры среды возможно с помощью какого-либо внешнего параметра – температуры, электрического поля или ультразвука. Проведенный ранее анализ возможностей, которые предоставляет вариация данных параметров, показал наибольшую эффективность именно ультразвуковой модуляции параметров среды [1, 2]. Было доказано, что ультразвуковая модуляция кристаллической

решетки позволяет проводить угловую перестройку рентгеновского пучка аналогично тому, как это происходит при обычном повороте кристалла [3, 4]. Дальнейшему развитию этого направления и посвящена данная работа.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ:

Ключевые цели:

- Изучение процессов изменения кристаллической структуры в условиях внешних воздействий с временным разрешением посредством развития аппаратно-методической базы для реализации адаптивной ультразвуковой перестройки параметров экспериментов на основе рентгеноакустических взаимодействий.
- Развитие комплекса рентгеноакустических методик с целью повышения временного разрешения при проведении рентгенодифракционных экспериментов.

Задачи работы:

- Методическое и аппаратное обеспечение эффективной быстрой перестройки параметров рентгеновского и синхротронного пучков;
- Создание адаптивных элементов рентгеноакустической оптики и изучение их функциональных характеристик;
- Исследование эволюции изменений кристаллической решетки в условиях внешних воздействий, в том числе при статических и динамических нагрузках с помощью рентгеноакустической дифрактометрии;
- Изучение рентгеноакустической перестройки с применением многоволнового взаимодействия.

Научная новизна:

В ходе подготовки работы был получен ряд принципиально новых научных результатов, в их числе:

1. Предложен новый класс адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО), использующих изгибную моду колебаний;

2. На основе предложенных элементов реализована методика, позволяющая осуществлять быструю (вплоть до микросекунд) экспериментальную перестройку параметров рентгенооптических схем, в том числе угловую перестройку вплоть до тысяч угловых секунд; предложенная методика позволяет проводить исследования структурных изменений в кристаллах с временным разрешением; методика отличается расширенным диапазоном перестройки, линейностью и воспроизводимостью;

3. В двухкристальной схеме рентгеновской дифракции проведены исследования процессов, происходящих с кристаллической структурой кристалла кремния (Si) в условиях статической механической нагрузки и кристалла фторида лития (LiF) в условиях динамической ультразвуковой нагрузки; достигнуто временное разрешение менее 2 секунд на лабораторном дифрактометре ТРС; показано, что временное разрешение в дальнейшем можно увеличить вплоть до микросекунд;

4. В кристалле парателлурита (TeO_2) показана возможность изучения и контролируемой перестройки с помощью предложенного метода области многоволнового взаимодействия;

5. Предложена методика проведения измерений в трехкристальной схеме рентгеновской дифракции, позволяющая реализовать быструю регистрацию карт обратного пространства исследуемых образцов; проведены исследования структурных изменений в кристалле кремния (Si), подвергнутого статической механической нагрузке; показано, что получаемые данные обладают существенно большей точностью по сравнению с традиционными гониометрическими системами.

Практическая значимость работы:

Метод, разработанный и предложенный в данной работе, был применен для создания нового модуля и включающего его прибора – специального дифрактометра, оборудованного узлом адаптивного изгибного элемента (патент

№2654375). Данный прибор позволяет в лабораторных условиях проводить анализ динамики структурных изменений перспективных кристаллических материалов – в реальном времени наблюдать изменение кристаллической структуры в условиях внешних воздействий.

Разработанный модуль адаптивного изгибного элемента рентгеновской оптики может быть установлен на широкий круг исследовательских установок – от лабораторных дифрактометров до синхротронных станций, что позволит существенно расширить возможности данных приборов без их серьезной модернизации;

Полученные в рамках тестирования предложенных методик экспериментальные результаты могут быть использованы для существенного развития аппаратно-методического обеспечения при проведении экспериментов с помощью методов рентгеновской дифрактометрии, как в двухкристалльных, так и в более сложных трехкристалльных экспериментальных схемах.

Показана возможность изучения структурных изменений в кристаллах, включая возможность определения механической усталости и механизмов разрушения кристаллов в условиях внешних воздействий и получение новой, недоступной ранее, информации о физике и динамике происходящих структурных изменений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый класс адаптивных элементов рентгеновской оптики – изгибных элементов, позволяющих проводить адаптивную перестройку параметров эксперимента в широком диапазоне значений: вплоть до тысяч угловых секунд и сотен электронвольт;

2. Способ перестройки многоволновой области дифракции с помощью ультразвуковой модуляции и изучения тонкой дефектной структуры исследуемых кристаллов с возможностью стробоскопической развертки;

3. Методика проведения исследований с временным разрешением кристаллических материалов, подвергнутых статическим и динамическим

деформациям, обладающая временным разрешением вплоть до сотен микросекунд, принципиально недостижимым при использовании традиционных подходов и позволяющая проводить исследования как в двухкристальной, так и трехкристальной схеме рентгеновской дифракции;

4. Экспериментальная регистрация обратимых изменений в кристаллах фторида лития, подвергнутых интенсивной ультразвуковой нагрузке, с временным разрешением менее 2 секунд с использованием предложенной методики.

Личный вклад автора:

В основу диссертационной работы легли результаты исследований, проведенных в 2014-2019 гг. в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также в НИЦ «Курчатовский институт». Все исследования, представленные в данной работе, проводились автором лично. Автор также лично писал заявку на соответствующий патент. Все публикации и тезисы также были написаны или автором лично, или при его непосредственном участии. Автор также принимал активное участие в планировании и проведении множества экспериментов по данному направлению, не вошедших в материалы данной работы, совместно со своей научной группой, с которой происходили регулярные обсуждения полученных результатов и возможности их дальнейшего применения.

Апробация результатов работы:

Результаты, приведенные в данной диссертационной работе, были представлены в более чем 30 устных и стендовых докладах на профильных Российских и международных конференциях, в том числе: RACIRI-2015 (2015, Рюген, Германия), Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов (2015 и 2019, Москва), Electron, Positron, Neutron and X-ray Scattering under External Influences (2015, Ереван), AFLS-2015 (2015, ESRF, Франция), Совещание пользователей синхротронных и нейтронных

источников (2015, Москва), XFEL User meeting (2016, Германия), RACIRI-2016 (2016, Санкт-Петербург), Первый Российский Кристаллографический Конгресс (2016, Москва), СИН-нано (2017, Москва), Юбилейная XV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (2017, Москва), Совещание пользователей Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований, (2017, Москва), 24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography (2017, Hyderabad, India), International Conference on Electron, Positron, Neutron and X-Ray Scattering under the External Influences (2017 и 2019, Ереван), Школа ФКС-2018 и ФКС-2019 (Санкт-Петербург), Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application (2018, Novosibirsk) и других.

Материалы данной работы были удостоены ряда наград, в том числе – за лучший стендовый доклад на конференции RACIRI-2015, а также специальной премии на молодежной секции конкурса научных работ в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в 2018 году.

Материалы работы представлены в ряде проектов РФФИ, в том числе в проекте под руководством автора диссертации –РФФИ мол_а 16-32-00714.

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях в рецензируемых научных журналах:

В диссертацию включены материалы, опубликованные в 15 публикациях, в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях из списка ВАК, а также один патент на изобретение:

A1. Электромеханический рентгенооптический элемент на основе безгистерезисного монолитного биморфа. Благов А.Е., Быков А.С., Кубасов И.В., Малинкович М.Д., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., Элиович Я.А., Ковальчук М.В. Приборы и техника эксперимента. № 5. С. 109-114. 2016.

A2. Эволюция кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей в кристаллах парателлурита и фторида лития при воздействии интенсивным

ультразвуком. Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., **Элиович Я.А.**, Ковальчук М.В. Физика твердого тела. Т. 59. № 5. С. 947-950. 2017.

A3. Методика регистрации КДО при внешнем механическом воздействии с использованием адаптивного рентгенооптического изгибного монохроматора. **Элиович Я.А.**, Аккуратов В.И., Таргонский А.В., Благов А.Е. Кристаллография. Т.63. №5. С. 708-712. 2018.

A4. Многоволновое взаимодействие рентгеновских лучей в кристалле парателлурита при возбуждении ультразвуковых колебаний. **Элиович Я.А.**, Таргонский А.В., А. Н. Даринский А.Н., Просеков П.А., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Аккуратов В.И., Ломонов В.А., Кочарян В.Р., Мкртчян А.Р., Ковальчук М.В. Поверхность. 2019.

A5. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-Ray experiments: Resonant mode. N. Marchenkov, A. Kulikov, A. Targonsky, **Ya. Eliovich**, Yu. Pisarevsky, A. Seregin, A. Blagov, M. Kovalchuk. Sensors and Actuators A: Physical 293, 48-55. 2019.

A6. Патент. «Дифрактометр», 18.05.2018, №2654375 **Элиович Я.А.**, Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Таргонский А.В., Быков А.С., Кубасов И.В., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н., Ковальчук М.В.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения с выводами и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 140 страниц, включая 44 рисунка, 1 таблицу и список литературы из 157 наименований.

Глава 1 посвящена обзору методов и возможностей управления параметрами рентгеновского пучка, рассматриваются как традиционные подходы, так и возможности управления с помощью адаптивных элементов рентгеновской оптики. Показана актуальность последних для проведения

современных рентгенодифракционных исследований с временным разрешением, приведены достигнутые на текущий момент результаты.

Глава 2 содержит подробное описание предложенного метода управления параметрами рентгеновского пучка, в том числе описание двух основных разработанных классов адаптивных элементов рентгеновской оптики, основанных на продольных стоячих ультразвуковых волнах и на изгибных колебаниях. Приведены результаты тестирования последних, как более подходящих для исследований разупорядоченных и дефектных кристаллов с временным разрешением.

Глава 3 посвящена исследованиям в «реальном времени» процессов деформации в кристаллах при статических и динамических воздействиях с помощью двухволновой рентгеновской дифрактометрии.

Глава 4 посвящена исследованиям в «реальном времени» процессов деформации в кристаллах при статических и динамических воздействиях с помощью трехволновой рентгеновской дифрактометрии.

Глава 5 посвящена времяразрешающей трехкристальной дифрактометрии, в ней показаны возможности предложенной в рамках данной работы методики для картирования обратного пространства с временным разрешением.

Глава 1. Методы рентгеновской дифрактометрии. Возможности развития методологии проведения времяразрешающих рентгеновских экспериментов.

1.1. Рентгеновское излучение в современном мире

Рентгеновские методы исследования являются ключевым инструментом современного научного познания. Именно благодаря им сегодня возможна разномасштабная диагностика на всех уровнях организации вещества – от атома до кристалла и готового продукта. Рентгеновское излучение применяется для исследования разнообразных объектов, от сложных биологических молекул и белковых комплексов и разработки методов синтеза новых материалов до применения в легкой и тяжелой промышленности. Разнообразие решаемых задач связано с универсальностью рентгеновского излучения – на его основе было создано огромное количество экспериментальных методов – рентгеновская дифрактометрия, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, порошковая дифракция и многие другие. Развитие всех указанных методик продолжается и по сей день. Во-многом это связано с их ключевой ролью при решении огромного числа актуальных научно-технологических вызовов, включая разработку новых технологий, исследования функциональных материалов, исследования в области энергетики, медицины и безопасности. Помимо широкого круга решаемых задач, сегодня происходит смещение фокуса научного интереса от изучения статических объектов к изучению динамики объектов и процессов, происходящих в наномасштабе. Это требует развития существующего аппаратно-методического комплекса, поскольку многие существующие методики не способны обеспечить необходимого быстродействия.

Даже технически простые методы, например рентгеновская дифрактометрия, с одной стороны, позволяют проводить прецизионные исследования внутренней структуры изучаемых объектов, однако не дают возможности проводить *in-situ* исследования динамики структурных

изменений, т.к. изначально создавались только для контроля в режиме «до и после». Эти ограничения зачастую не являются фундаментальными, однако не позволяют решить множество интересных и актуальных задач. К ним относятся, например, исследования кристаллов в условиях статических и динамических внешних воздействий или проведение исследований области тонких переходных процессов.

1.2. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

Рентгеновские методы исследования, основанные на взаимодействии электромагнитных волн рентгеновского диапазона с изучаемым объектом, являются одними из самых распространенных и универсальных методов в современной науке. Комбинация процессов рассеяния, дифракции и поглощения рентгеновских волн лежит в основе множества существующих на текущий момент экспериментальных методик.

Столь успешное применение рентгеновского излучения для исследования атомного строения вещества объясняется его физическими характеристиками – соразмерностью межатомного расстояния в исследуемых материалах и кристаллах и длиной волны самого рентгеновского излучения. Таким образом, кристалл, обладающий упорядоченной пространственной структурой с дальним порядком, является естественной дифракционной решеткой для рентгеновского излучения, а дифрагированное на такой решетке излучение будет нести в себе информацию и пространственной структуре самой решетки. Стоит также отметить, что зачастую рентгеновские методы исследования являются неразрушающими – то есть не приводят к необратимым структурным изменениям в исследуемых образцах.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом заключается в рассеянии фотонов электромагнитной волны на частицах вещества, что приводит к изменению направления распространения первичной волны с одновременным изменением энергии фотона, которая может или сохраниться в случае упругого рассеяния или поглотиться в материале в случае неупругого

рассеяния. Неупругое рассеяние связано с возбуждением внутри исследуемого материала колебаний атомных ядер – фононов, или носителей зарядов – электронов и дырок, или с ионизацией внутренних электронных орбиталей в атомах с небольшой атомной массой (Рамановское рассеяние). В случае так называемого жесткого рентгеновского излучения с высокой энергией фотонов, значительно превышающей энергию электронных связей в атомах, основным механизмом неупругого рассеяния является комптоновское рассеяние на квазисвободных электронах.

В случае рассеяния на электронных оболочках энергия всех рассеянных фотонов одинакова, поэтому такой вид рассеяния вызывает дифракцию излучения, т.е. перераспределение интенсивности рассеянного пучка в пространстве из-за интерференции лучей от нескольких атомов. При наличии трансляционной симметрии в расположении атомов (например, в кристаллах) в определенных направлениях возникают острые максимумы интенсивности рассеянной волны — дифракционные рефлексы. Именно рентгеновская дифракция лежит в основе большей части рентгеновских методов исследования, которые позволяют информацию о структурных дефектах в упорядоченных системах, локальном окружении атомов, элементах периодичности [5-6].

Другой класс методов, называемых спектроскопическими, основан на эффекте ослабления исходного пучка, связанного с фотоионизацией. При поглощении рентгеновского фотона происходит выбивание основного электрона из атомной оболочки. По анализу зависимости коэффициента рентгеновского поглощения от энергии фотонов в падающем пучке можно сделать вывод о составе исследуемого образца. В свою очередь, методы фотоэлектронной спектроскопии используют анализ энергетического и пространственного распределения фотоэлектронов [7].

Энергия, сообщенная системе в виде поглощенного рентгеновского кванта, может также приводить к разрыву химических связей и отщеплению

молекулярных фрагментов (фотостимулированная десорбция ионов). Поглощение рентгеновского излучения полупроводниковыми материалами сопровождается повышением концентрации носителей заряда в зоне проводимости, т.е. увеличением электропроводности. На вторичных процессах, вызываемых поглощением кванта рентгеновского излучения, основаны различные виды спектроскопии: рентгенофлуоресцентная, оже-электронная, спектроскопии вторичных электронов и другие [8].

Возможен также механизм поглощения рентгеновских фотонов веществом за счет перехода атомных ядер в возбужденное состояние. На этом эффекте основана гамма-резонансная или мёссбауэровская спектроскопия. Однако данная методика, как правило, не относится к рентгеновской спектроскопии и представляет отдельный класс экспериментальных методов — гамма-спектроскопию.

Как и в случае видимого света, рентгеновское излучение, при попадании на границу раздела фаз, отражается от нее, при этом угол падения луча равен углу отражения. Однако, с ростом угла между падающим лучом и поверхностью вероятность отражения резко уменьшается, и при больших углах, характерных для обычной оптики, пучок рентгеновского излучения проходит через границу раздела. Заметное отражение рентгеновских лучей наблюдается лишь при очень малых скользящих углах падения ($\sim 0.1^\circ$) и называется эффектом полного внешнего отражения. При этом фактическая глубина проникновения рентгеновского излучения в вещество составляет всего несколько атомных слоев. Данная специфика обычно учитывается при создании различных элементов рентгеновской оптики, включая рентгеновские зеркала и микрокапилляры. На эффекте полного внешнего отражения также основан ряд экспериментальных методик для исследования поверхностей. На сегодняшний день наибольшее распространение получили методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей.

История рентгеновской дифракции началась в 1912 году с ее открытия Максом фон Лауэ. Он впервые предложил метод исследования монокристаллов с помощью полихроматического рентгеновского излучения: узкий полихроматический пучок направлялся на неподвижный образец, за которым закреплялась рентгеновская фотопластинка, регистрирующая дифрагированные лучи. Картина, получаемая на фотопластинке и названная позже в честь первооткрывателя лауэграммой, содержит набор пятен – рентгеновских рефлексов – соответствующих дифракционным максимумам в различных направлениях. По яркости и расположению пятен можно восстановить информацию о внутренней структуре и ориентации исследуемого кристалла.

Ключевая идея подхода Лауэ заключается в том, что кристалл состоит из множества одинаковых микроскопических объектов, которые размещаются в узлах решетки Бравэ, каждый из которых рассеивает падающее излучение во всех направлениях. Максимумы интенсивности соответствуют тем направлениям, для которых лучи, отраженные каждым из узлов, испытывают интерференцию, условие которой выглядит следующим образом (1.1):

$$\vec{r}(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi t \quad (1.1)$$

Где вектор \vec{r} является одним из векторов элементарной ячейки, \vec{k} – волновой вектор падающего излучения, а \vec{k}' – вектор рассеянной волны, t – целое число. Так как число элементарных элементов дискретно, то данное условие при рассеянии полихроматического излучения при фиксированном угле будет выполняться только для определенного дискретного набора длин волн λ . Именно поэтому метод измерения лауэграмм хорошо подходит для определения ориентации исследуемого кристалла, однако не позволяет определять его кристаллическую структуру. Это связано с тем, что отражение от одной и той же атомной плоскости может быть зафиксировано на пластинке для различных порядков отражения из-за широкого интервала используемых в эксперименте длин волн (полихроматического пучка).

Другим подходом к рассмотрению эффекта рентгеновской дифракции является подход Брэгга. Его основной идеей является рассмотрение кристалла как системы равноудаленных параллельных плоскостей, от которых и происходит отражения рентгеновского излучения. Такой подход описывается законом Вульфа-Брэгга (формула 1.2) и основан на допущении, что интенсивный отраженный электромагнитный пучок будет наблюдаться только в определенных направлениях, соответствующих случаю, когда отраженные волны будут распространяться в фазе и интерференционно усиливать друг друга. Фактически это означает, что разность хода между отраженными волнами будет кратна целому числу длин волн:

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (1.2)$$

Где d – межплоскостное расстояние, m – целое число, называемое также порядком отражения, а θ – угол падения рентгеновского излучения на исследуемую систему кристаллических плоскостей. Из этого закона следует, что отражение рентгеновского излучения происходит только при определенных значениях углов падения, которые называются углами Брэгга. Зависимость интенсивности отраженного исследуемым образцом излучения от угла падения рентгеновского пучка на образец называется кривой дифракционного отражения (КДО).

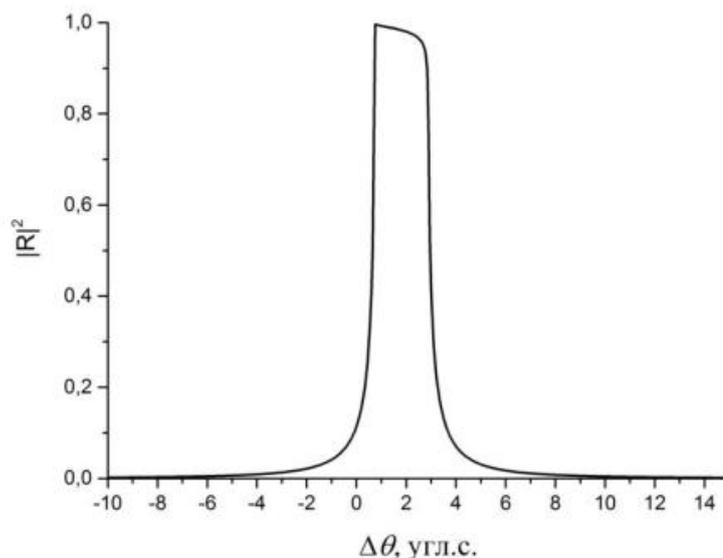


Рис. 1. Теоретическая КДО, рассчитанная для рефлекса (220) кристалла кремния по формулам динамической теории дифракции.

В идеальном случае такая кривая должна иметь вид дельта-функции из-за дискретности значений углов Брэгга, однако фактически из-за эффектов преломления и поглощения рентгеновских волн даже в идеальном монокристалле имеет совершенно другой вид, показанный на рис. 1.

Форма пика, называемая иногда «дарвиновским столиком», может быть полностью рассчитана из уравнений динамической теории дифракции, а ее несимметричность объясняется поглощением рентгеновского излучения в кристалле. Смещение максимума КДО в область больших углов объясняется преломлением рентгеновских лучей, а при выходе из области точного угла Брэгга кривая очень быстро спадает.

Еще один важным базовым параметром также является глубина проникновения рентгеновских лучей в исследуемый образец. При прохождении через вещество рентгеновское излучение ослабляется экспоненциально, в соответствии с законом Бугера (1.3):

$$I(l) = I_0 e^{-\mu l} \quad (1.3)$$

Где I_0 – интенсивность исходного рентгеновского пучка, l – толщина слоя исследуемого вещества, а μ называется показателем поглощения. Глубина поглощения, обратная величине показателя поглощения, соответствует

толщине слоя, при прохождении которого происходит ослабление пучка в e раз. Эта величина, выражаемая через мнимую часть поляризуемости падающего рентгеновского излучения χ_{0i} , растет с уменьшением длины волны рентгеновского излучения и плотности исследуемого вещества. В реальном же случае, например при брэгговской дифракции, глубина проникновения существенно сокращается, т.к. часть энергии уходит на отражение и рассеяние. В таких случаях вместо глубины поглощения используется термин глубины экстинкции, величина которой индивидуально для каждого вещества и также зависит от длины волны используемого рентгеновского излучения.

1.3. Рентгенодифракционные методы исследования твердых тел

Современные методы, основанные на эффекте рентгеновской дифракции, делятся на несколько основных классов. Первым классом являются методы рентгеноструктурного анализа (РСА). Они используются для определения атомной структуры исследуемых кристаллов, включая определение пространственной симметрии, определение параметров элементарной ячейки, определение координат атомов и их типов, изучение параметров их тепловых колебаний. Далее, с помощью математического аппарата рассчитываются и другие необходимые параметры, включая расстояние между атомами и валентные углы. Уникальная особенность метода РСА заключается в возможности определения структуры исследуемого монокристалла без необходимости получения каких-либо предварительных данных о его внутреннем строении и даже элементном составе. Экспериментальные данные, получаемые с помощью метода РСА являются набором интенсивностей рефлексов и соответствующих угловых координат, возникающих для определенных рентгеновских рефлексов. По полученному массиву данных можно восстановить функцию распределения электронной плотности в исследуемом кристалле. Для этих целей в современных методах наиболее часто

используют дифрактометрию монокристаллов на монохроматическом излучении [5, 9].

Другой класс методов, называемый методом рентгенофазового анализа (РФА), или методом порошковой дифрактометрии используется для быстрых исследований структуры поликристаллических процессов. Измерения осуществляются с помощью регистрации зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения от угла 2θ . Этот метод можно использовать для исследования большего числа объектов, включая низкоразмерные образцы, слабо разупорядоченные многофазные системы, полимерные материалы, а также пленки, слоистые структуры и наноразмерные композиты, минералы и многое другое. С его помощью решается множество важных задач, включая полуколичественный анализ и качественное распознавание фаз в смесях, определение степени совершенства кристаллической структуры, размеров зерен и неоднородностей в полимерных материалах, исследования фазовых переходов, определение параметров элементарных ячеек в зависимости от фазового состава вещества или при внешнем воздействии на образец и многие другие.

Еще одним классом является метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР или SAXS). Он основан на эффекте рассеяния квантов рентгеновского излучения на неоднородностях исследуемого материала. Он позволяет проводить исследования морфологии сложных объектов, включая биоорганические, а также процессы формирования макромолекул в различных растворах. В так называемой малоугловой области, лежащей за пределами обычной дифрактограммы, могут проявляться узкие дифракционные пики, соответствующие отражением от решетки с дальним порядком и характерными межплоскостными расстояниями от 10 до 50 нанометров. С помощью особых методов упаковки такие решетки можно создавать из сложных объектов – например, наночастиц или полимеров. Из анализа кривой спада интенсивности рентгеновского пучка, дифрагированного неупорядоченными объектами,

можно судить о размерах частиц или неоднородных областей и проводить численные оценки их распределения.

Таким образом, на сегодняшний день методики, основанные на явлении рентгеновской дифракции, широко применяются для изучения широчайшего круга объектов и используются практически повсеместно. Их развитие продолжается, в особенности в связи с существенным смещением фокуса научных интересов от исследований статических объектов к исследованию динамики процессов, которые происходят в исследуемых объектах. При этом общей проблемой для всех рентгеновских методов, включая и методы рентгеновской дифрактометрии, является затруднённая возможность влияния на рентгеновский пучок в процессе экспериментов.

1.4. Экспериментальные основы метода двухкристальной дифрактометрии

Несмотря на значительное разнообразие существующих рентгенодифракционных методик, экспериментальные принципы рентгеновской дифракции достаточно просты. Наиболее распространённой экспериментальной методикой является двухкристальная дифрактометрия, которая в практически неизменном виде используется при проведении экспериментов вот уже почти 100 лет. Принципиальная конфигурация соответствующей экспериментальной схемы представлена на рис. 2.

В процессе двухкристальных рентгенодифракционных экспериментов измеряются кривые дифракционного отражения (КДО), т.е. зависимости интенсивности дифрагированного образцом излучения от угла падения рентгеновского пучка на поверхность образца в окрестности брэгговского угла. Из закона Вульфа-Брэгга становится очевидно, что регистрация КДО происходит при фиксированной энергии, т.е. требует монохроматического источника излучения. В случае проведения экспериментов с рентгеновской трубкой, спектр которой можно условно разделить на тормозную и характеристическую составляющую, для выделения квазимонохроматической

линии излучения используют дополнительные системы пространственной коллимации пучка, в том числе кристаллы-монохроматоры и механические щели.

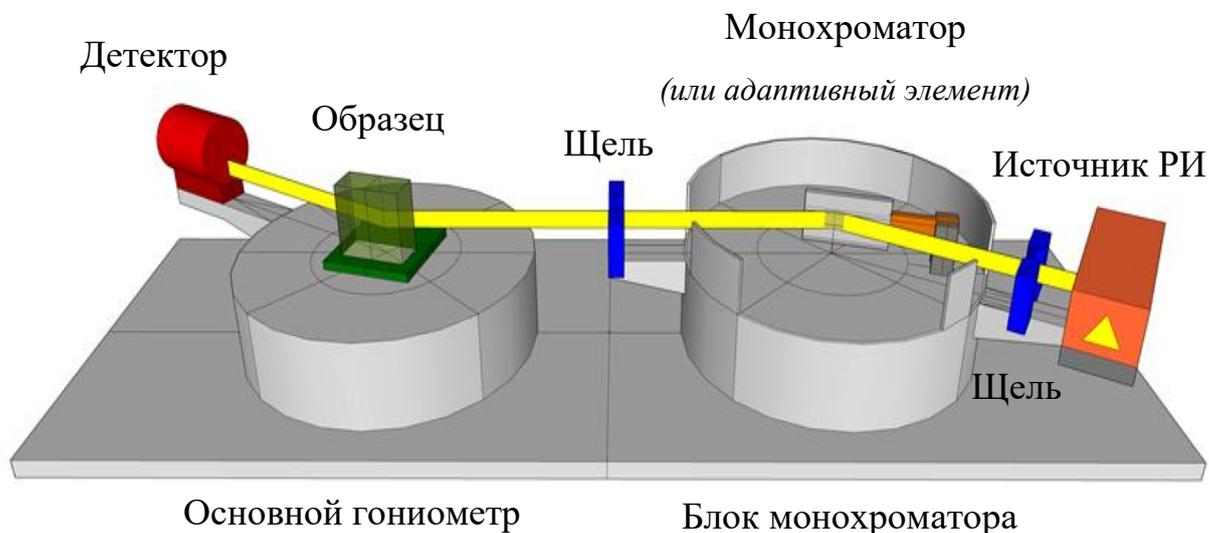


Рис. 2. Принципиальная экспериментальная схема для проведения экспериментов с помощью двухкристальной рентгеновской дифрактометрии.

Принцип работы кристалла-монохроматора также основан на законе Вульфа-Брэгга, он выделяет из падающего полихроматического излучения определенную энергетическую составляющую, а также «убирает» фон от тормозной части спектра рентгеновского источника. Кристаллы-монохроматоры обычно изготавливаются из совершенных монокристаллов кремния или германия. За монохроматором обычно устанавливается механическая щель, изменение расположения которой позволяет выделить из отраженного от монохроматора излучения определенную длину волны, а ширина этой щели – определенную спектральную ширину проходящего пучка.

Отраженный от монохроматора и проходящий через коллимирующую щель рентгеновский пучок направляется на исследуемый образец, который располагается на особой системе, обеспечивающей его прецизионное пространственное позиционирование. Обычно для таких целей используются гониометрические системы, позволяющие проводить точную угловую перестройку образца в окрестностях брэгговского отражения

Измерение кривой дифракционного отражения происходит путем пошагового поворота исследуемого кристалла относительно падающего пучка и регистрации интенсивности отраженного рентгеновского излучения для каждого следующего углового положения в окрестностях точного брэгговского отражения. Итоговая зарегистрированная кривая является сверткой двух собственных кривых дифракционного отражения – для кристалла-образца и кристалла-монокроматора. Параметры двухкристальных кривых дифракционного отражения можно также посчитать из уравнений динамической теории дифракции рентгеновских лучей. На рис. 3 представлена кривая, рассчитанная для двухкристальной схемы, в которой в качестве обоих кристаллов используются совершенные кристаллы кремния с поверхностью (110). Свертка двух кривых приводит к тому, что итоговая кривая имеет симметричную форму, описываемую функцией Гаусса.

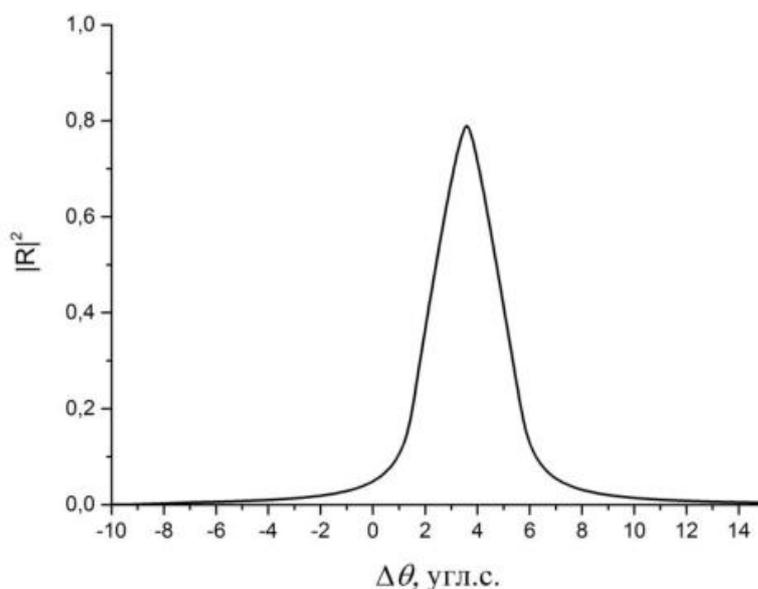


Рис. 3. Двухкристальная КДО, рассчитанная для бездисперсионной схемы с двумя кристаллами кремния, рефлексы 220.

Наиболее часто используемой численной характеристикой такой кривой является ее полуширина – ширина кривой на половине максимальной высоты, определяемая формулой 1.4:

$$\omega_{\text{экср}}^2 = \omega_{\text{монохр}}^2 + \omega_{\text{обр}}^2 + \left[\frac{\Delta\lambda}{\lambda} (\tan \theta_{\text{Вобр}} - \tan \theta_{\text{Вмонохр}}) \right]^2 \quad (1.4)$$

Где $\omega_{\text{обр}}$, $\omega_{\text{монохр}}$ – полуширины кривых для образца и монохроматора, а $\theta_{\text{Вмонохр}}$ и $\theta_{\text{Вобр}}$ – их брэгговские углы, λ – длина волны рентгеновского излучения, а $\Delta\lambda$ – его спектральная ширина.

При проведении экспериментов кристалл-монохроматор подбирается таким образом, чтобы часть в квадратных скобках, называемая дисперсионным членом, была минимальной. Т.е. рефлекс монохроматора должен быть максимально близок по значению угла Брэгга к рефлексу кристалла-образца. В свою очередь, схема, при которой используется два одинаковых кристалла, называется бездисперсионной из-за нулевого вклада дисперсионного члена в ширину итоговой кривой дифракционного отражения. В такой схеме достигается минимальное относительное уширение двухкристальной кривой – в корень из двух раз больше, чем собственная кривая для каждого из кристаллов.

Определив значения угла Брэгга из измеренной в процессе эксперимента кривой дифракционного отражения, можно затем через закон Вульфа-Брэгга проводить расчеты межплоскостных расстояний и параметра решетки для исследуемого образца. Также по форме и полуширине кривой можно сделать выводы о степени совершенства кристаллической структуры исследуемого образца.

Стоит отметить, что регистрация кривых дифракционного отражения традиционно осуществляется с помощью механических систем пространственного позиционирования и поворота исследуемых кристаллов – гониометров. Несмотря на активное развитие данного направления, фактическая методика измерения КДО не претерпела никаких значимых изменений, а даже самые современные гониометрические системы существенно ограничены в скорости и точности позиционирования образца, а значит, и лимитируют возможности рентгеновской дифрактометрии, особенно при исследовании различных динамических процессов.

1.5. Трехкристальная рентгеновская дифрактометрия

Как уже было упомянуто ранее, двухкристальная дифрактометрия является одной из наиболее часто употребляемых экспериментальных конфигураций. В такой схеме проводят измерения кривых дифракционного отражения (КДО) – зависимостей интенсивности отраженного образцом рентгеновского излучения от угла в окрестностях точного брегговского отражения. С помощью сравнения получаемых по результатам обработки КДО данных с численными расчетами, следующими из динамической теории дифракции, можно сделать выводы о качестве исследуемого образца, сравнив полученные данные с идеальной теоретической моделью. Существенным минусом данной методики является «интегральный» характер получаемых данных, т.к. они характеризуют некоторую часть объема или поверхности образца, а также не позволяют судить о природе наблюдаемых дефектов.

Наиболее простым случаем, наглядно демонстрирующим данную проблему, является исследование кристалла, подвергнутого механическому сжатию. При измерении КДО кристалла, подвергнутого внешней механической нагрузке, методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии итоговое значение полуширины кривой будет существенно отличаться от значения, характерного для идеального кристалла. Однако по полученным данным нельзя будет сделать вывод о природе имеющихся изменений: к уширению кривой могут приводить как механический изгиб кристаллической пластины, так и изменение параметра решетки в результате деформаций кристалла. В таких случаях, когда необходимо получить однозначную информацию о природе наблюдаемых структурных изменений, используется метод трехкристальной рентгеновской дифрактометрии [10, 11, 12, 13].

Трехкристальная дифрактометрия позволяет регистрировать наборы из КДО, которые могут быть объединены в двумерные изображения, являющиеся образом узлов обратного пространства исследуемого кристалла, называемые картами обратного пространства (КОП). Анализ получаемых карт позволяет определить не только степень дефектности исследуемых образцов, но и

природу возникновения наблюдаемых дефектов, разделяя вклады в картину рассеяния от точечных дефектов, деформаций (изменений межплоскостного расстояния) и от локальной разориентации и мозаичности кристалла [14]. В частности, форму гало диффузного рассеяния, можно сопоставить с полями деформаций, возникающими вследствие наличия дефектов в кристалле [15].

Метод трехкристальной рентгеновской дифрактометрии также позволяет с высокой точностью определять угол Брэгга в тех случаях, когда необходимо проводить расчеты межплоскостных расстояний в исследуемых кристаллах. При этом благодаря возможности разделения вкладов различных деформаций измерения могут производиться для изогнутых и неоднородных образцов [16].

Принципиальная конфигурация трехкристальной схемы (рис.. 4) включает в себя кристалл-монохроматора, образец и кристалл-анализатора. Кристалл-анализатор, как правило, выбирается высокосоввершенным, как и монохроматор, а отражающие плоскости для этих кристаллов выбираются или одинаковыми или максимально близкими для уменьшения вклада дисперсии в итоговую картину. Анализатор, установленный на плече детектора и жестко с ним связанный, играет роль «щели» перед детектором с апертурой, равной ширине собственной кривой, т.е. в несколько угловых секунд в случае совершенного кристалла. Использование третьего кристалла также позволяет с высокой точностью измерять угловое распределение дифрагированного образцом рентгеновского излучения и прецизионно определять значения угла рассеяния, т.е. угла между падающим и отраженным излучением, равного двойному углу Брэгга.

Измерение КОП происходит путем регистрации интенсивности дифрагированного рентгеновского пучка в окрестностях точного брэгговского положения для кристаллов образца и анализатора. Такие карты могут использоваться для интерпретации углового смещения пика, его уширения или взаимного наложения нескольких пиков.

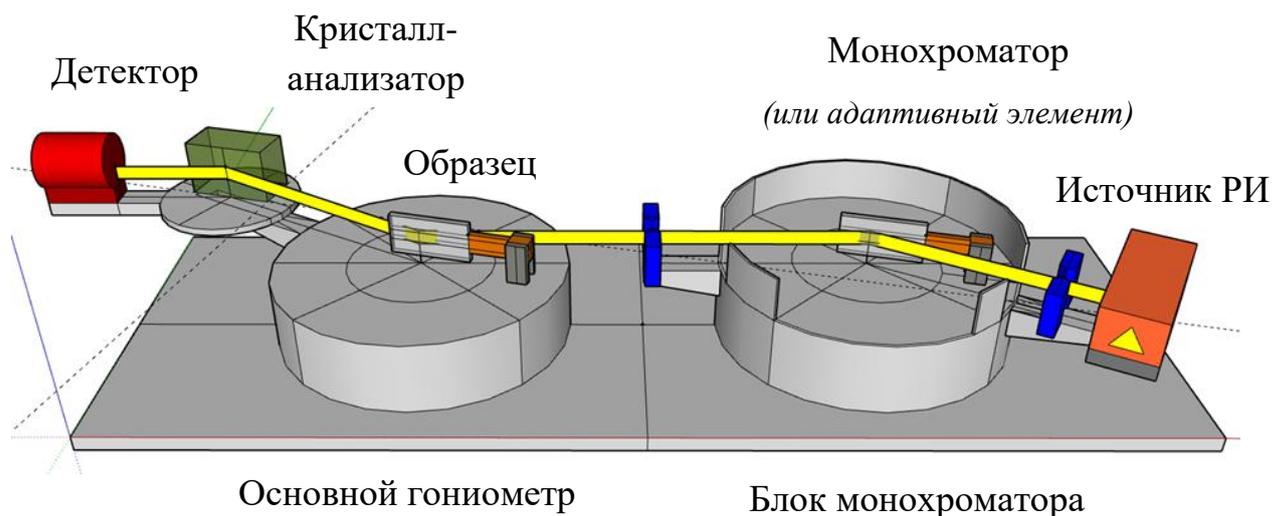


Рис. 4. Принципиальная конфигурация экспериментальной схемы трехкристальной рентгеновской дифрактометрии.

Случай наложения пиков, как и случай исследования кристалла в условиях механической нагрузки, когда итоговая КДО уширяется как из-за изгиба кристаллической пластины, так и из-за изменения параметре решетки d , нельзя однозначно интерпретировать с помощью двухкристальной дифрактометрии. Метод измерения КОП позволяет однозначно разделять указанные эффекты, а также определять деформации, релаксации кристаллической решетки, измерять толщину слоя в сложных полупроводниках и проводить эффективные исследования многослойных структур.

1.6. Регистрация карт обратного пространства с использованием гониометрической системы

По аналогии с двухкристальным экспериментом, регистрация КОП осуществляется с помощью гониометрической системы, обладающих ограниченным быстродействием и точностью. Регистрация одной карты на таких приборах может занимать десятки или даже сотни минут. Поэтому, несмотря на уникальные возможности структурной диагностики, которыми обладает методика трехкристальной дифрактометрии, существует серьезное ограничение по ее применению для исследования динамики структурных изменений в кристаллах, когда необходимо проведение быстрых измерений.

Рассмотрим процесс регистрации КОП в самом простом случае – при использовании бездисперсионной рентгенооптической схемы. Карта обратного пространства узла обратной решетки в некотором малом объеме обратного пространства $[q_x, q_z]$ представляет собой изображение трех пересекающихся полос (рис. 5в), соответствующих динамической дифракции от образца (расположена вертикально и параллельно q_z , сдвинута относительно точного положения узла обратной решетки на величину поправки на коэффициент преломления) и рассеянному излучению от кристалла-анализатора и монохроматора (пересекающих полосу динамической дифракции образца под углом Брэгга), а также «гало» диффузного рассеяния, которое возникает из-за рассеяния рентгеновского излучения на точечных дефектах в окрестности узла обратной решетки.

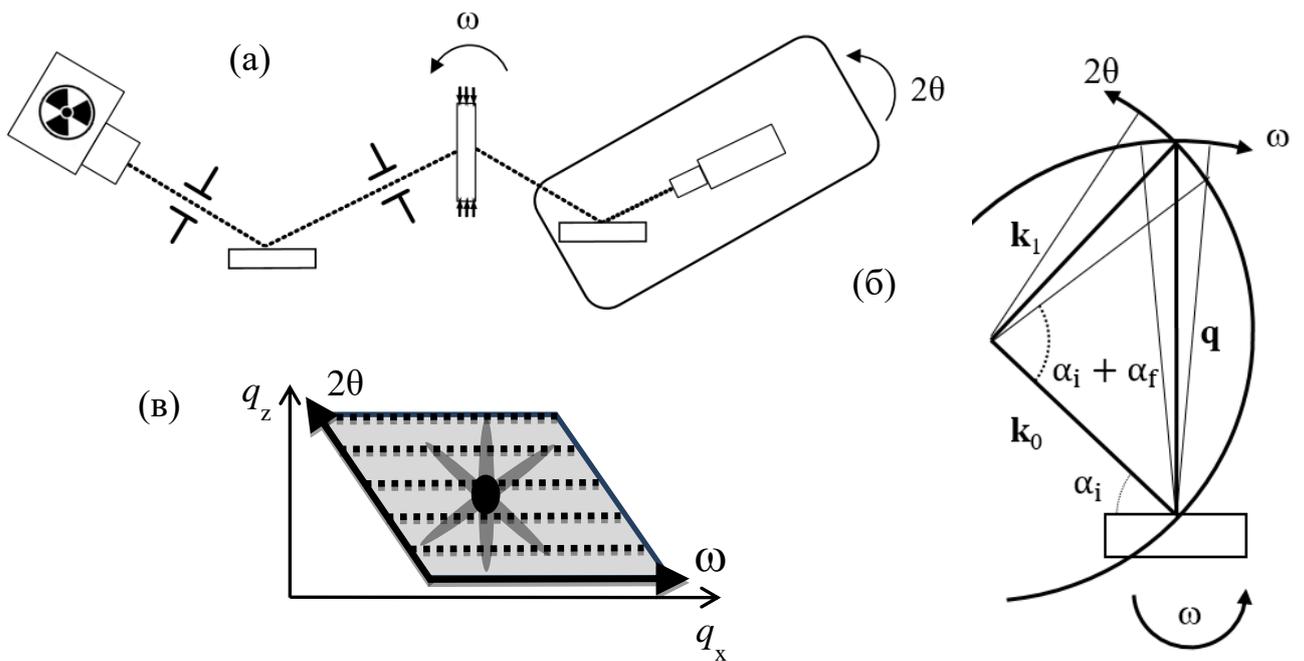


Рис. 5. Трехкристальная бездисперсионная схема (а). Порядок сканирования узла обратного пространства в случае ω - 2θ сканирования, где α_i – угол падения пучка рентгеновского излучения на образец по отношению кристалла - образца, α_f – угол отраженного от образца пучка рентгеновского излучения относительно кристалла-образца, (б). ω - 2θ сканирование в масштабе узла обратного пространства, пунктирные линии представляют собой одно сканирование при фиксированной координате (в).

В случае гониометрического сканирования в трехкристальной рентгенооптической схеме, показанной на рис. 5а, экспериментальные данные

представляют собой набор сканирований по углу (вращение образца вокруг оси ω) при различных фиксированных значениях угла установки плеча (2θ) с закрепленным на нем кристаллом-анализатором и детектором. Набор получаемых данных имеет вид сетки, каждая точка которой характеризуется координатами (ω , 2θ) и значением интенсивности рентгеновского излучения, и после обработки данных преобразовывается в карту узла обратного пространства.

На рис. 5б представлен алгоритм ω - 2θ сканирования узла обратной решетки при помощи гониометра. Вектор рассеяния \mathbf{q} , определяемый векторами падающего и отраженного относительно кристалла-образца рентгеновского пучка \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_1 , имеет две составляющие: горизонтальную q_x и вертикальную q_y . Угол между векторами \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_1 определяется суммой углов падения и отражения рентгеновского пучка относительно образца. Поскольку для обратного и реального пространства углы являются инвариантом, то вращая образец вокруг оси ω и меняя угол падения α_i рентгеновского пучка на образец, осуществляется сканирование в небольшой области обратного пространства параллельно q_x . При вращении плеча с кристаллом-анализатором и детектором относительно образца вокруг 2θ оси, осуществляется сканирование обратного пространства в направлении q_z . Основы описанного алгоритма измерения КОП могут быть в дальнейшем использованы и при разработке новых подходов и методик по быстрой регистрации КОП.

1.7. Особенности рассеяния рентгеновских лучей в условиях многоволновой дифракции

1.7.1. Основные уравнения динамической теории многоволновой дифракции

Описанные выше методики во многом являются серьезным упрощением общей теории дифракции. Строго говоря, теория дифракции рентгеновских

лучей в монокристалле была впервые выведена в работах Эвальда [17–19] и Лауэ [20] для случая плоской падающей волны, несмотря на то, что фактические пространственные размеры источников рентгеновского излучения являются малыми и могут считаться точечными, а значит, излучают сферическую, а не плоскую рентгеновскую волну. При этом для возникновения отраженной волны, сравнимой по силе с исходной, необходимо, чтобы падающий пучок отражался от достаточно большого объема кристалла. Поэтому в расчетах обычно используется модель бесконечного кристалла в форме плоскопараллельной пластинки. В таком случае дифракция падающей волны приводит к возникновению множества других плоских волн. Именно поэтому общая теория дифракции с самого начала формулировалась как теория многоволновой дифракции, а наиболее распространенная двухволновая дифракция, описанная, в том числе, в предыдущих частях данной работы, является лишь простейшим частным случаем общей теории. Для описания динамической дифракции в кристаллических структурах высокой степени совершенства наиболее удобным и строгим является подход Лауэ [21], который впервые применил систему уравнений Максвелла к рассеянию плоской электромагнитной волны рентгеновского диапазона на периодическом распределении электронной плотности в кристалле.

В экспериментах, использующих многоволновую конфигурацию, наиболее часто встречается схема Реннингера, когда используется "опорное" симметричное отражение \mathbf{h} , а кристалл вращается вокруг вектора дифракции опорного отражения, что соответствует азимутальному вращению по углу φ . Помимо опорного рефлекса, другие системы плоскостей также выводятся в отражающее положение. Соответствующая ситуация представлена на рис. 6. в прямом (a, φ) и обратном (β, φ) пространствах для случаев двухволновой (a, β) и многоволновой (в данном случае трехволновой) (β, φ) дифракции. Положение падающего пучка относительно кристалла может быть задано с помощью двух углов отклонения от так называемой «точки многоволнового совпадения», отвечающей выполнению условия Брэгга $|(\vec{K} + \vec{h}_m)| = |\vec{K}|$ для всех отражений:

азимутального $\Delta\varphi$ и полярного $\Delta\theta$ в плоскости дифракции опорного отражения. Поскольку угловые области многоволнового взаимодействия в совершенных кристаллах имеют размерность порядка 10^{-5} рад, то отклонение падающего пучка можно задать с помощью малого вектора $|K|\vec{q} = |K|(\vec{e}_\theta\Delta\theta + \vec{e}_\phi\Delta\phi)$ (где $\vec{q} \perp \vec{K}$, а \vec{e}_θ , \vec{e}_ϕ – единичные векторы в направлении вращения по θ и по φ). Тогда, используя условие Брэгга, легко получить, что

$$\alpha_m = \frac{2}{|K|} [(\vec{h}_m\vec{e}_\theta)\Delta\theta + (\vec{h}_m\vec{e}_\phi)\Delta\phi]. \quad (1.5)$$

Для опорного отражения $\vec{h}_m \perp \vec{e}_\phi$, $(\vec{h}_m\vec{e}_\theta) = \sin 2\theta_{B_1}$ и

$$\alpha_1 = \sin 2\theta_{B_1}\Delta\theta, \quad (1.6)$$

т.к. геометрический параметр отклонения опорного отражения не зависит от азимутального угла $\Delta\varphi$.

Сложный математический аппарат, отсутствие мощных компьютеров и возможностей проведения сложных вычислений на начальных этапах развития теории многоволновой рентгеновской дифракции долгое время не позволяли получить прямое численное решение такой задачи. Поэтому в первых работах, в том числе Эвальда, Пеннинга [22–24] и Афанасьева [25], изучались возможности получения аналитического вида уравнения дисперсионной поверхности. Эта задача была решена изначально только для случаев трех- и четырехволновой рентгеновской дифракции. Затем, в работах Хойера и Мартинсена [26–28] были предприняты попытки учесть дополнительные отражения по теории возмущений. В результате данных работ было показано, что слабое дополнительное отражение способно существенно изменять дифракционную картину сильного двухволнового отражения.

Алгоритмы проведения численных расчетов многоволновой дифракции по Брэггу в совершенном кристалле подробно описаны в работах Колеллы [29], Кона [30] и Чжана [31]. В последних двух работах была разработана схема расчета многоволновой дифракции на отражение, в случае, когда не учитываются зеркально отраженные волны. Было показано, что решение соответствующей задачи для случая толстого кристалла возможно только в том случае, если в

процессе расчетов учитываются только блоховские волны, затухающие вглубь кристалла. Наконец, в работе [32] теория многоволновой дифракции была обобщена для случая многослойной структуры. Развитый математический аппарат позволил учесть взаимное рассеяние между различными слоями многослойной структуры. В работе [33] была построена теория многоволновой дифракции для условия полного внешнего отражения, однако только для частного случая симметричных Лауэ-отражений. Достаточно подробный анализ общей теории многоволновой дифракции представлен в [34, 35].

1.7.2. Экспериментальное наблюдение и применения многоволновой дифракции

Многоволновая рентгеновская дифракция приводит к появлению ряда новых физических эффектов. К их числу относятся зависимость интенсивностей отраженных пучков от фаз структурных амплитуд, а также усиление эффекта аномального прохождения для Лауэ-пучков. Значительная часть приведенных ниже работ посвящена этим двум эффектам.

Среди работ по исследованию трехволновой рентгеновской дифракции и дифракции с числом отраженных волн больше двух стоит отметить работу Майера [36], а также работы Реннингера [37–39]. После этих работ многоволновая дифракция использовалась в основном для измерения интенсивности запрещенных отражений. Строго говоря, ее экспериментальное обнаружение было связано именно с проведением эксперимента в геометрии на отражение, когда Реннингер [30] впервые измерил интенсивность запрещенного рефлекса (222) в алмазе. В честь первооткрывателя эффект был назван "эффектом Реннингера", а соответствующие пики, наблюдаемые в эксперименте, получили название реннингеровских.

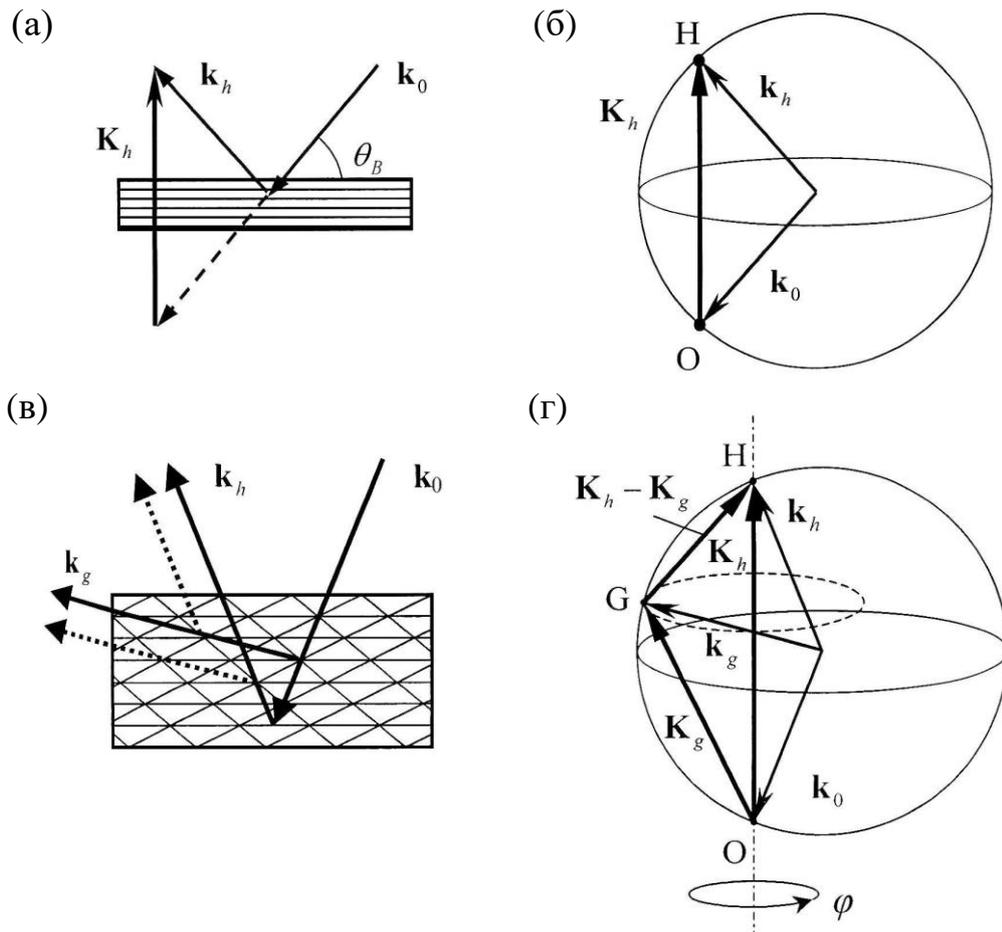


Рис. 6. Схематическое представление в прямом (слева) и обратном (справа) пространствах двухволновой (а, б) и многоволновой (трехволновой) (в, г) дифракции рентгеновских лучей.

Суть эффекта заключается в перерасеянии падающего пучка через системы атомных плоскостей дополнительного \mathbf{g} и связующего $\mathbf{h} - \mathbf{g}$ рефлекса в направлении опорного \mathbf{h} отражения, что видно из геометрии дифракции, показанной на рис. 6.

Другой уникальной особенностью многоволновой дифракции является фазовая чувствительность. Впервые данный факт был отмечен в [40]: интенсивности отражений должны зависеть не только от модулей структурных факторов, но и от фаз вовлеченных в дифракцию рефлексов. В этом заключается ключевое отличие от двухволновой дифракции, когда информация о фазах полностью теряется. Соответствующая проблема, получившая название «фазовой проблемы», давно будоражит умы ученых, которые для ее решения, в

числе прочих [41-47], предлагали методы с использованием многоволновой рентгеновской дифракции [48–51].

Рассматривая трехволновую дифракцию в конфигурации $\mathbf{h}|\mathbf{g}|\mathbf{h}-\mathbf{g}$ (Рис. 6 в, з), видно, что отражение в направлении \mathbf{k}_h складывается из двух процессов рассеяния: дифракции на системе плоскостей h и последовательных отражений на g и $(h - g)$ плоскостях. Эти два процесса являются когерентными, и результат их интерференции определяется разностью фаз, называемой триплетной фазой:

$$\Phi_{h,g,(h-g)} = \Phi_h + \Phi_g + \Phi_{(h-g)} \quad (1.7)$$

где Φ_h , Φ_g , $\Phi_{(h-g)}$ – фазы структурных факторов участвующих в дифракции рефлексов. Значение $\Phi_{h,g,(h-g)}$ не зависит от выбора системы отсчета, т.к. сумма векторов обратной решетки, составляющих триплетный инвариант, равна нулю. На кривых дифракционного отражения интерференция прямо дифрагированной и окольно возбужденной волн проявляется в виде характерного профиля изменения интенсивности, форма которого непосредственно определяется значением триплетной фазы для рассматриваемой многоволновой конфигурации [52-56]. Был предпринят ряд успешных попыток прямого восстановления фаз структурных амплитуд в органических кристаллах и в кристаллах макромолекулярных соединений [57–59], и в квазикристаллах [60].

Помимо упомянутых возможностей, многоволновая дифракция позволяет добиться уникальных результатов при изучении гетероструктур, как например в работах [61, 62]. Это связано, в том числе, с тем, что возникновение когерентных гибридных отражений в пленке и подложке в условиях многоволновой дифракции дает возможность для изучения совершенства структуры пленки и границы раздела с подложкой.

Также многоволновая рентгеновская дифракция может применяться для прецизионного определения параметра кристаллической решетки исследуемого образца. Впервые эту возможность использовал сам Реннингер в одной из своих пионерских работ. Затем работы в этом направлении выполнялись Постом [63, 64], который провел достаточно подробный анализ точности

измерения параметра решетки по угловым расстояниям для одних и тех же систем атомных плоскостей. В рамках первых работ были получены значения параметра решетки кристаллов Si, Ge и алмаза с точностью вплоть до 2×10^{-6} .

1.7.3. Особенности изучения на лабораторном источнике. Регулировка взаимного положения пары рефлексов подстройкой азимутального угла $\Delta\varphi$

Специфика проведения экспериментов с применением многоволновой рентгеновской дифракции во многом связана с типом используемого источника рентгеновского излучения. При использовании лабораторной рентгеновской трубки длина волны λ задается с точностью не хуже $10^{-5} - 10^{-6}$, т.е. ее можно считать постоянной величиной. Уникальной особенностью многоволновой дифракции является возможность перестройки геометрических параметров рентгенодифракционной схемы эксперимента, что позволяет при неизменной длине волны λ перейти от двухволновой дифракции, когда используемые рефлексы считаются независимыми (квазимноговолновой режим), к случаю многоволновой дифракции, когда между рефлексами имеет место взаимодействие в результате перераспределения энергии волновых полей при дифракции в кристалле. При этом при проведении экспериментов на синхротронном излучении такой переход может быть осуществлен путем просто перестройки энергии.

На рис. . 7 показаны стереографические проекции для двух компланарных рефлексов $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, соответствующие геометрии Брэгга и геометрии Лауэ в случае квазимноговолновой дифракции. Показано, что в компланарном случае рефлексы $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ разнесены на некоторое угловое расстояние, обозначенное как $\Psi_0 = A_1A_2$. Это расстояние определяется исходя из условия установки исследуемого кристалла в положение, при котором точки O_1 , O_2 , выходы нормалей плоскостей $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, расположены на одной прямой, лежащей в плоскости дифракции. В этом случае реализуется компланарная

геометрия дифракции, а угловое расстояние Ψ_0 достигает своего предельного значения.

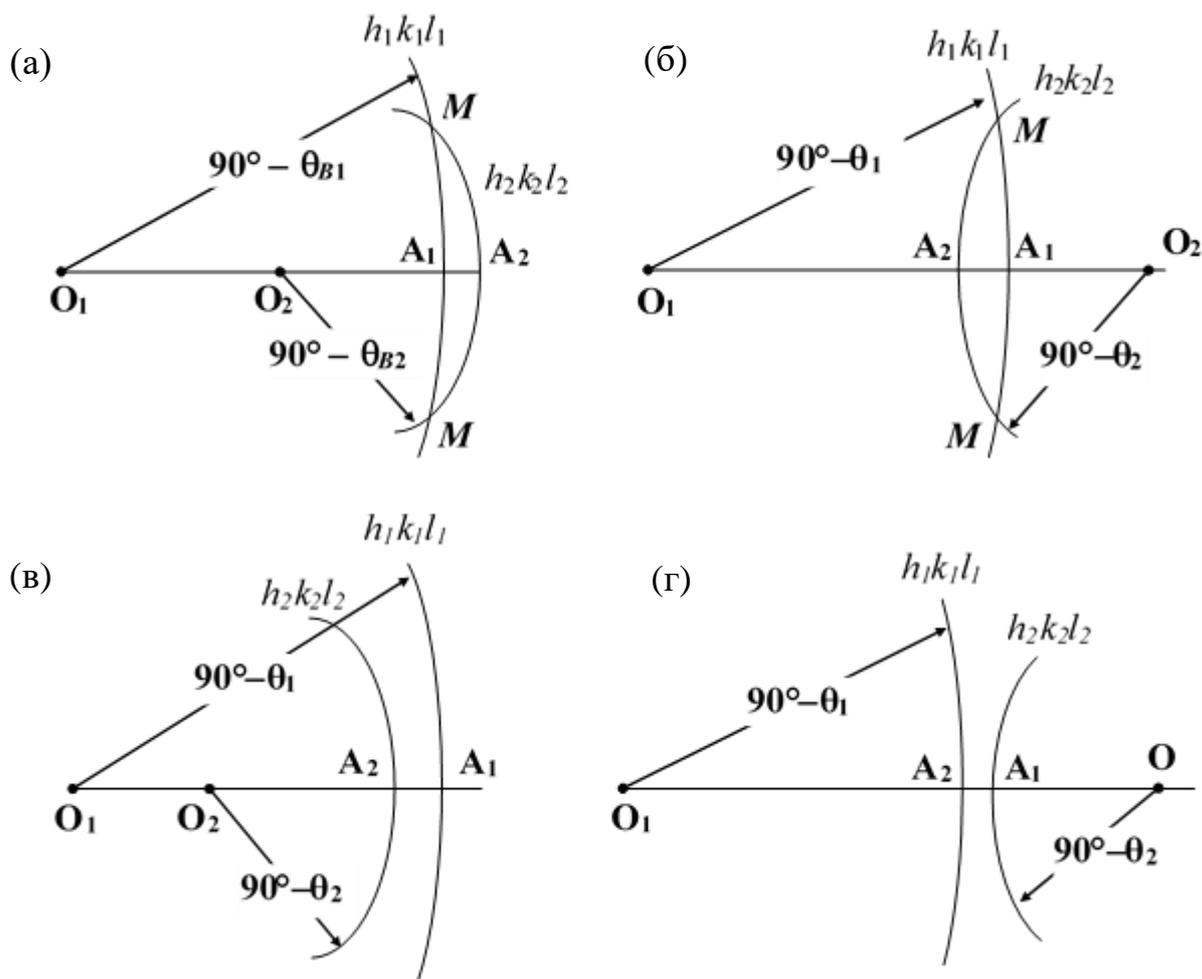


Рис. 7. Стереографические проекции для двух компланарных рефлексов, соответствующих брэгговской (а, в) и лауэвской (б, г) геометриям дифракции для $\Psi_0 > 0$ (а, г) и $\Psi_0 < 0$ (б, в); O_1, O_2 – выходы нормалей плоскостей $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$; θ_{B1}, θ_{B2} – углы Брэгга, соответствующие рефлексам $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$; $A_1A_2 = \Psi_0$; кривые $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ – геометрические места точек, удовлетворяющих условию дифракции для соответствующих кристаллографических плоскостей.

Из рис. 7 видно, что конфигурация кривых $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ имеет форму линзы, т.е. при повороте образца вокруг азимутальной оси величина углового расстояния Ψ_0 меняется характерным образом, который определяется геометрией дифракции и выбором конкретной пары исходных рефлексов. Зависимость $\Psi_0(\varphi)$ углового расстояния Ψ_0 от азимутального угла φ имеет экстремум в некотором диапазоне азимутальных углов $\Delta\varphi'$, причем максимум или минимум $\Psi_0(\varphi)$ точно соответствует компланарному случаю. Иными

словами, возможна установка исследуемого кристалла в такое положение, которое будет точно соответствовать случаю компланарной геометрии дифракции.

Размеры угловых областей $\Delta\varphi_0$ и $\Delta\varphi_M$ определяются выбором конкретной пары отражений в исследуемом кристалле, что в свою очередь зависит от поставленной экспериментальной задачи. При проведении экспериментов в схеме, аналогичной показанной на рис. . 7а или б, с участием найденной пары рефлексов $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$, для которых угловое расстояние $\Psi_0 \neq 0$ и достаточно велико, чтобы в компланарном случае используемые рефлексыв считались независимыми, может быть осуществлен вывод исследуемого кристалла в положение, соответствующее многоволновой дифракции. При этом вывод осуществляется с помощью управляемой азимутальной угловой перестройки по углу $\Delta\varphi$ относительно случая компланарной геометрии дифракции.

Однако для экспериментального осуществления многоволновой дифракции с помощью азимутальной угловой отстройки $\Delta\varphi$ в описанном выше случае приходится отойти от компланарной геометрии. Это означает, что условие компланарности нарушается, и дифрагированный пучок, соответствующий одному из участвующих рефлексов, выходит из плоскости дифракции, т.е. возникает угловая разориентация дифракционных плоскостей выбранных рефлексов. На рис. 8 показана типичная рентгенодифракционная схема реализации многоволновой дифракции, когда из кристалла выходят два пучка \mathbf{k}_h и \mathbf{k}_g , которые одновременно регистрируются двумя детекторами. В положении исследуемого образца, строго соответствующем компланарной геометрии дифракции, все векторы \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_h , \mathbf{k}_g , \mathbf{K}_h , \mathbf{K}_g лежат в одной плоскости, плоскости дифракции. Вращением кристалла по углу $\Delta\varphi$ в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции, осуществляется вывод кристалла из положения, соответствующего компланарной геометрии, вследствие чего векторы \mathbf{k}_g и \mathbf{K}_g выходят из плоскости рассеяния, в которой лежат остальные векторы. В этом случае векторы \mathbf{k}_g и \mathbf{K}_g составляют угол φ_g с плоскостью дифракции (рис. 7).

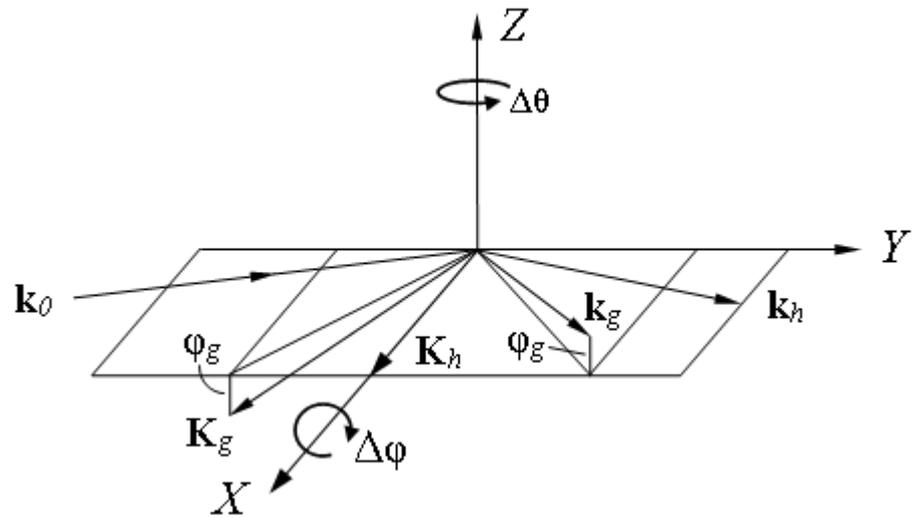


Рис. 8. Рентгенодифракционная схема квазикомпланарной многоволновой дифракции. \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_h и \mathbf{k}_g – волновые векторы падающего и двух дифрагированных пучков, соответствующих реализуемой схеме многоволновой дифракции; \mathbf{K}_h , \mathbf{K}_g – векторы обратной решетки, соответствующие семействам плоскостей (h) и (g). Векторы \mathbf{k}_g и \mathbf{K}_g составляют угол φ_g с плоскостью дифракции XY . Стрелками указаны направления полярного и азимутального вращений кристалла по углам θ и $\Delta\varphi$ соответственно.

Для экспериментальной реализации многоволновой дифракции необходима проверка выполнения условия квазикомпланарности [65]: $\varphi_g < h/L$ (здесь h – размер входного окна детектора в плоскости, нормальной плоскости дифракции, L – расстояние между образцом и детектором). Угол φ_g рассчитывается по формуле (1.8):

$$\cos \varphi_g = (\sin^2 \theta_{B1} + \sin^2 \theta_{B2} - 2 \sin \theta_{B1} \sin \theta_{B2} \cos \eta)^{1/2} / \sin \eta \quad (1.8)$$

где η – угол между плоскостями $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$, соответствующими паре участвующих в многоволновой дифракции рефлексов. На рис. . 7 (*a, б*) угол φ_g – половина углового расстояния между многоволновыми точками M .

1.8. Пути развития современных рентгеновских методов, актуальность времяразрешающих экспериментов.

Сегодня можно выделить три основных направления развития методологии проведения рентгеновских экспериментов. К ним относится увеличение интенсивности исследовательских пучков, разработка быстрой и

прецизионной регистрирующей аппаратуры, а также быстрая перестройка параметров экспериментальных схем. Данная работа посвящена последнему из них, наиболее слабо развитому на текущий момент. В рамках каждого из 3 основных направлений можно выделить несколько ключевых подпунктов, рассмотрим наиболее интересные из них.

Первым направлением является увеличение интенсивности исследовательского пучка. Именно интенсивность в самом простом случае лимитирует точность получаемых данных, а также временное разрешение используемых для анализа методик. Это связано с тем, что любой источник способен генерировать только конечный набор частиц в единицу времени. Обычно для классификации рентгеновских источников используется параметр называемой *яркостью*, который представляет из себя число фотонов определенной спектральной полосы с единицы площади источника в единицу телесного угла, а также параметр *потока* – числа фотонов в единицу времени. Сравнение различных типов современных источников рентгеновского и синхротронного излучения представлено на рис.. 9.

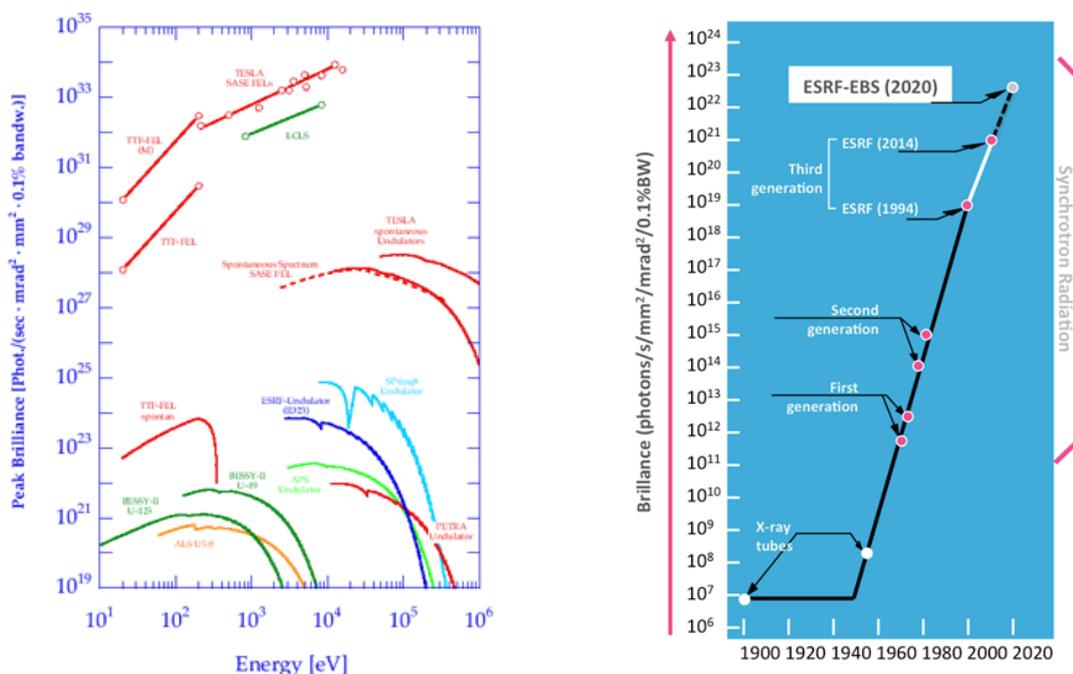


Рис. 9. Средняя яркость различных источников рентгеновского излучения и эволюция яркости источников за последние 100 лет.

Как видно из показанного рисунка, абсолютными рекордсменами по параметрам яркости являются лазеры на свободных электронах и синхротронные источники 3 и 4 поколений. Вне зависимости от используемого при проведении экспериментов источника, недостаток интенсивности будет приводить к увеличению длительности проведения экспериментов, т.к. необходимо будет накапливать определенную статистику для получения качественных данных.

В качестве примера можно привести измерения кривой дифракционного отражения (КДО) в простейшей схеме двухкристальной рентгеновской дифрактометрии. В процессе такого эксперимента регистрируется зависимость дифрагированного от образца рентгеновского пучка в окрестностях точного брэгговского отражения, т.е. суммарная интенсивность отраженного пучка распределяется между некоторым набором экспериментальных точек с определённой угловой отстройкой. Время измерения одной КДО напрямую определяется двумя факторами – накоплением интенсивности в каждой точке и быстродействием аппаратуры, ответственной за угловую перестройку образца. Чем больше будет интенсивность исходного пучка и чем быстрее будет гониометрическая система, осуществляющая угловую перестройку, тем меньше времени будет нужно для регистрации одной экспериментальной кривой.

Эта проблема становится еще более актуальной при рассмотрении второго ключевого направления эволюции современных рентгеновских методов, которое заключается в развитии детектирующей аппаратуры. Именно в этом направлении был достигнут наибольший прогресс за последние десятилетия. Ключевую роль здесь играют двухкоординатные или 2D детекторы, позволяющие получать «снимки» образца в рентгеновском диапазоне аналогично обычной оптической фотокамере. Они обеспечивают хорошее разрешение не только в пространстве, но и во времени. Наиболее передовые решения обладают матрицей с 16 миллионами пикселей (как например детектор Dectris Eiger 16M) и позволяют «снимать» с частотой в сотни кадров в секунду. Другие детекторы, разработанные специально для проведения

экспериментов на лазерах на свободных электронах (ЛСЭ), позволяют регистрировать кадры с частотой вплоть до МГц, то есть миллионы изображений в секунду. К ним относится, например, детектор AGIPD [66], установленный на европейском лазере на свободных электронах XFEL. Однако такие детекторы изначально создавались с учетом временной структуры пучков на ЛСЭ, то есть с целью исследования процессов с временем порядка времени одного импульса, что делает их малоприспособленными для проведения экспериментов на синхротронных источниках, пучок на которых обладает другой временной структурой и существенно меньшей интенсивностью. Однако очевидным достоинством таких детекторов является отсутствие необходимости усложнения экспериментальной схемы – детектор позволяет осуществлять непрерывный контроль изменений, происходящих в образце, без необходимости существенной перестройки параметров экспериментальной конфигурации.

Несмотря на активное развитие двух указанных направлений все еще существует ряд принципиальных проблем, особенно актуальных при проведении исследований динамики наномасштабных процессов. Во-первых, строительство новых источников нельзя назвать доступным для широкого круга экспериментаторов. С другой стороны, даже оснащение большого числа существующих синхротронных станций современной детектирующей аппаратурой является не менее сложной задачей. К тому же современные детекторы все еще обладают рядом недостатков, к которым относится, например, невозможность проведения длительной непрерывной регистрации из-за специфики систем обработки получаемых данных и их объема. Они также практически не перекрывают диапазон временных разрешений от долей секунд до микросекунд, в котором происходит множество физических процессов.

Наконец, третье направление, которое пока развито наиболее слабо, заключается в разработке быстрой рентгеновской оптики, которая позволяет осуществлять быструю и прецизионную перестройку рентгеновского пучка. Именно это направление обеспечивает адаптивность изменения условий

эксперимента, т.е. позволяет изменять конфигурацию экспериментальной схемы прямо в процессе проведения экспериментов. Это направление также позволит существенно увеличить временное разрешение при проведении экспериментов. Ключевым достоинством этого подхода является возможность относительно легкого дооснащения существующих экспериментальных установок, вне зависимости от их масштаба. Благодаря возможности управления рентгеновским пучком прямо в процессе эксперимента такая оптика, получившая название адаптивной рентгеновской оптики, хорошо подходит для обеспечения контроля изменяющихся процессов и исследования структурной динамики различных образцов.

При этом динамические структурные изменения, которые происходят в исследуемых образцах, могут происходить в различных временных масштабах. Поэтому сегодня существует два основных класса времяразрешающих рентгеновских исследований:

- 1. Исследования процесса в режиме реального времени (или так называемое рентгеновское кино);*
- 2. Многократное исследование одного и того же воспроизводимого процесса с малым временем экспозиции и регулируемой временной отстройкой.*

Первый класс методов позволяет проводить исследования уникальных образцов и необратимых процессов, однако возможности наблюдения в режиме реального времени существенно ограничиваются возможностями детектирующей аппаратуры, интенсивностью пучка и упомянутой выше необходимостью оперативного изменения параметров эксперимента. Именно этот метод позволяет проводить исследования различных необратимых процессов, уникальных образцов и сложных многостадийных превращений [67]. Временная шкала таких экспериментов, как правило, соответствует диапазону от секунд до микросекунд.

Второй подход применим для исследования абсолютно идентичных образцов или для исследования обратимых процессов. Изучаемый процесс может происходить в результате возбуждения образца с помощью лазерного импульса или рентгеновского пучка или любого другого внешнего воздействия, например электрического поля, температуры и других. Измерение происходит с помощью короткого рентгеновского импульса, после чего процесс повторяется с немного изменённой задержкой между внешним воздействием и регистрацией данных. Важным условием применимости данного подхода является полная релаксация процессов в образце к началу нового измерения. Такая техника получила название «накачка-зондирование» или pump-and-probe. Использование такой техники не требует быстрой смены кадров на детекторе и быстрой перестройки параметров экспериментальной схемы, т.к. при необходимости регистрацию данных можно повторять многократно, сохраняя при этом возможность исследовать временные характеристики изучаемого процесса.

Характерная длительность импульса на современных синхротронах составляет от 10 до 200 пс. Дальнейшее уменьшение длительности рентгеновского импульса достигается несколькими способами: оптимизацией ускорительно-накопительной системы, специальной конструкцией вставных устройств (ондуляторов) или фильтрацией имеющихся рентгеновских импульсов с помощью рентгеновской оптики. Синхротронные комплексы позволяют генерировать рентгеновские импульсы с длительностью до 100 фс путём использования «slicing» методики [68]. При применении на ЛСЭ такая техника за счет эффекта самосогласованного усиления спонтанной эмиссии (SASE) [69] позволяет добиться импульсов с длительностью до фемто- и даже аттосекунд и исследовать самые быстрые процессы и структурные переходы. Еще одним источником фемтосекундных рентгеновских импульсов могут быть мощные лазерные системы. При острой фокусировке на поверхность металла происходит достаточно эффективная генерация рентгеновских импульсов характеристического излучения, которую удаётся перефокусировать на

исследуемый объект для измерений в схеме лазерной накачки и зондирования рентгеновским импульсом [70].

При комбинировании такого подхода с методами рентгеновской дифрактометрии, когерентной дифракции и другими можно получать различную структурную информацию от широкого класса образцов: неорганических, органических и биоорганических материалов, находящихся в разных агрегатных состояниях. Могут исследоваться процессы изменения структуры в условиях различных воздействий: электромагнитных полей, вибраций, сверхнизких и высоких температур, давлений, при протекании химических реакций и многих других.

Однако на текущий момент не существует универсального подхода, позволяющего проводить исследования в максимально широком диапазоне временных разрешений. С одной стороны, эксперименты с временным разрешением порядка милли- или микросекунд реализуются на большинстве синхротронных станций, обладающих запасом по интенсивности рентгеновского пучка, за счет применения быстрых детекторов, однако необходимость изменения условий эксперимента, например, энергии или угла падения пучка приводит к потребности в использовании специальных устройств, таких как, осциллирующие монохроматоры и гониометры с пьезоприводами. Системы такого класса сегодня установлены на многих источниках синхротронного излучения, например, на BL33XU Spring-8 [71], станциях X18A и X18B в NSLS [72], на станции P64 PETRAIII в DESY [73] и т.д. С другой стороны, это приводит к тому, что диапазон от микросекунд до наносекунд исследован слабо, что делает невозможным проведение исследования ряда уникальных процессов, происходящих в данном временном масштабе, таких как миграция носителей заряда, перестройка дефектной структуры под влиянием внешних воздействий, образование ферроидных доменов и т.д. Именно поэтому разработка новых путей для реализации времяразрешающих рентгеновских экспериментов, в том числе с помощью

быстрого управления параметрами рентгеновского пучка, представляется крайне перспективной и актуальной задачей.

1.9. Возможности немеханического управления параметрами рентгеновского пучка

Возможности управления параметрами рентгеновского излучения, в том числе и возможности быстрой перестройки параметров экспериментальных схем рентгеновской дифрактометрии, можно наглядно оценить с помощью закона Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (1.9)$$

где d - межплоскостное расстояние, θ – угол Брэгга, λ - длина волны. Этот закон является самой простой интерпретацией рентгеновской дифракции и содержит в себе всего три переменных величины, каждая из которых может варьироваться при проведении экспериментов. Например, измерение КДО или КОП на лабораторном источнике рентгеновского излучения соответствует случаю, когда изменяется угол θ , а остальные параметры являются неизменными. Как уже было сказано во введении, наиболее часто для таких целей используются сложные гониометрические системы. В свою очередь, изменение длины волны при проведении экспериментов на синхротронных источниках также осуществляется с помощью гониометрических систем и кристаллов-монокроматоров, угол установки которых позволяет «выбрать» из белого пучка определённую длину волны для проведения экспериментов.

Остается также рассмотреть случай, когда сканирование условий дифракции осуществляется с помощью управляемой перестройки межплоскостного расстояния. Его вариацию можно осуществлять параметрически с помощью какого-либо внешнего воздействия, например температуры, электрического поля или ультразвуковой модуляции.

Именно ультразвук является достаточно удобным, простым и эффективным способом контролируемого влияния на среду. Кроме того, межплоскостное расстояние будет изменяться в некотором диапазоне с периодом равным периоду ультразвуковых колебаний, что дает возможность проводить сканирование некоторой области в зависимости от фазы колебания. Использование ультразвуковых колебаний для управления рентгеновским пучком требует глубокого анализа особенностей рентгеноакустических взаимодействий.

Таким образом, можно сформулировать дальнейшие направления развития существующего аппаратно-методического комплекса для проведения экспериментов с помощью рентгеновского излучения.

1.9.1. Изучение особенностей распространения ультразвуковых волн с помощью рентгеновского излучения

Ультразвуковая модуляция является достаточно удобным и эффективным способом контролируемого изменения параметров среды. Возможность вариации межплоскостного расстояния в соответствии с известным заранее периодом колебаний позволяет сканировать некоторую область в зависимости от фазы колебаний. Однако использование такого подхода требует проведения анализа особенностей рентгеноакустических взаимодействий, т.е. тех процессов, которые происходят при изменении условий дифракции из-за модуляции среды с помощью ультразвуковой волны.

Впервые влияние ультразвуковой модуляции на картину дифракционного рассеяния было обнаружено в работе Дж. В. Фокса [74], который показал, что при возбуждении ультразвуковых колебаний в кристалле кварца из-за пьезоэффекта наблюдается эффект изменения интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей: росло число пятен на лауэграмме, а также изменялась их яркость. Эффект был особенно сильным при частоте ультразвукового сигнала, близкой к резонансной частоте и зависел от амплитуды сигнала. Уже из этой

работы можно сделать два важных вывода: во-первых, рентгеновские лучи могут изучать распределения колебаний в исследуемых образцах благодаря высокой чувствительности к колебаниям решетки, а, во-вторых, т.к. свойства дифрагированного излучения изменяются при ультразвуковом воздействии, то этот эффект можно использовать для управления параметрами рентгеновских пучков.

Исходя из этого, изучение рентгеноакустических взаимодействий можно разделить на три основных направления. К первому относится непосредственно изучения ультразвуковых волн с помощью рентгеновского излучения. Второе направление связано с изучением зависимости проявления рентгеноакустических взаимодействий от длины волны ультразвука и размера рентгеновского пучка [75]. Наконец, изучение возможности использования этих особенностей для управления параметрами рентгеновских пучков является третьим направлением, ключевым для решения задач исследования динамики структурных изменений в функциональных материалах.

Рентгеновское излучение, в том числе методы рентгеновской дифракции, позволяют эффективно изучать распределения поверхностных и объёмных ультразвуковых волн в кристаллах, включая изучение особенностей процессов распространения бегущих и стоячих волновых поверхностей, а также мониторинг картины упругого волнового поля, регистрацию амплитуд акустических волн, наблюдение и анализ связанных мод колебаний и их пространственной структуры, а также характеризацию процессов колебаний. Интерес к этому направлению связан с широким распространением устройств и схем на основе поверхностных акустических волн (**ПАВ**), т.к. небольшая глубина экстинкции рентгеновского излучения как раз соответствует объёму распространения акустической волны.

Наиболее часто для исследования распределений объёмных деформаций и акустических колебаний в кристаллах используются методы рентгеновской топографии. Такие методы чрезвычайно чувствительны к искажениям,

возникающим во внутренней структуре исследуемых кристаллов при возбуждении акустических полей. Пример такой работы – исследования дифракционного контраста в кристаллах кварца [76]. Этот метод также часто используется в промышленности, потому что позволяет получать уникальную информацию о внутренней структуре и помогает оптимизировать производственные процессы, например процессы синтеза исследуемых кристаллов. Образец получаемого с помощью метода рентгеновской топографии результата представлен на рис. 10. Виден сложный характер распределения колебаний в исследуемом образце, причем имеется возможность изучения влияния физических параметров самого резонатора на сложившуюся картину колебаний.

Аналогичные результаты были получены авторами работы [77], которые исследовали влияние ультразвука на кварцевые резонаторы АТ–среза. Показано, что распределения полей упругих деформаций и дислокации в кристалле существенно зависят от амплитуды ультразвука.



Рис. 10. Топограмма кристаллического кварцевого резонатора, в котором возбуждены ультразвуковые колебания с амплитудой 80 мкА/мм^2 . Хорошо заметны ангармонические деформации.

Другим применением является изучение поверхностных акустических волн (ПАВ), а также мониторинг волнового фронта ПАВ на поверхности кристаллов при детектировании дифрагированного рентгеновского пучка на

топограммах. Соответствующие результаты показаны, например, в работах [78] и [79].

В случае возникновения в кристалле бегущей акустической волны в нем возникают локальные минимумы ультразвуковой волны в ближней зоне дифракции, что приводит к появлению так называемого эффекта фокусировки. Был предложен подход, позволяющий осуществлять регистрацию таких фокусировочных минимумов в кристаллах с помощью рентгеновской топографии. Пример соответствующего результата представлен на рис. 10.

Из анализа полученных топограмм (рис. 10) можно заключить, что волновой фронт искажается при прохождении ПАВ через дефекты кристалла в результате диссипации энергии колебаний. В дальнейшем, в работе [80] было показано, что количественный анализ искажений волнового фронта несет важные данные о степени взаимодействия фононов с дислокациями в кристалле, что может быть использовано при изучении теплопроводности материалов.

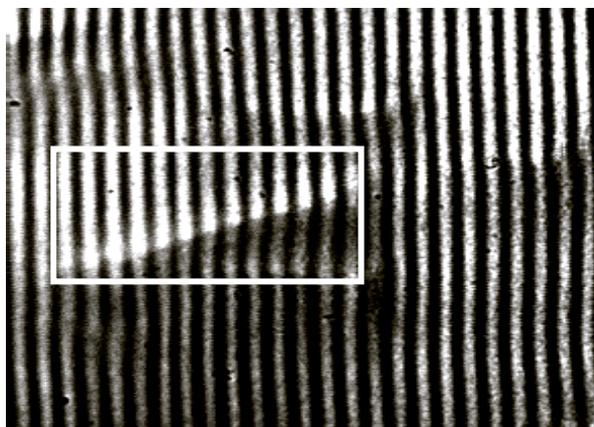


Рис. 11. Топограмма кристалла ниобата лития, модуляция с помощью ПАВ. Период 6 мкм. Прямоугольником выделена дислокационная область.

1.9.2. Особенности физики рентгеноакустического взаимодействия

Для классификации рентгеноакустических взаимодействий наиболее удобно пользоваться способом, предложенным впервые в [75]. Характер взаимодействия зависит от соотношения между длиной ультразвуковой волны

и шириной области засветки рентгеновского пучка на исследуемом образце, а в случае, если направление распространения упругой волны и рентгеновского пучка совпадают, то вместо области засветки используется параметр глубины экстинкции. Исходя из такой классификации можно выделить два основных случая: коротковолновый ультразвук, когда рентгеновским пучком локализуется созданная ультразвуком сверхрешетка и длинноволновый ультразвук, когда рентгеновским пучком локализуются области, соответствующие элементам статической рентгеновской оптики, возникающие, например, в случае изогнутого или нагретого кристалла. Отдельно стоит отметить область рентгеноакустического резонанса. Данный эффект был обнаружен с помощью ультразвуковых колебаний, направленных вдоль нормали к поверхности кристаллической пластины в геометрии Лауэ в работе [81], а затем был изучен в работах [82] и [83].

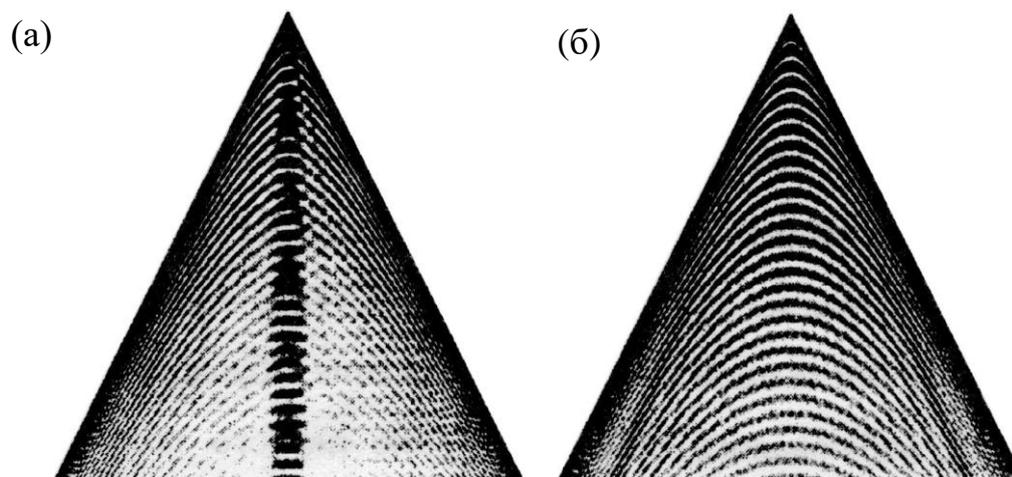


Рис. 12. Пространственное распределение интенсивности дифрагированного излучения в треугольнике потока энергии в условиях, когда кристалл промодулирован ультразвуком разной частоты. Отражение кремний (220), излучение $AgK_{\alpha 1}$, σ – поляризация, экстинкционная длина $\tau = 46,94$ мкм. а) $W = 6,21 \cdot 10^{-3}$ нм, $\lambda_s = 46,95$ мкм, б) $W = 2,11 \cdot 10^{-3}$ нм, $\lambda_s = 23,47$ мкм. (W – амплитуда, λ_s – длина волны ультразвука).

Явление резонанса приводит к подавлению эффекта аномального прохождения рентгеновских лучей (эффекта Бормана) в случае, если длина волны ультразвука соответствует глубине экстинкции. Особенности

прохождения дифрагированной волны при выполнении условия рентгеноакустического резонанса ($\lambda_s = \tau$) приведены на рис.. 12а.

В коротковолновой области, то есть области высокочастотного ультразвука, ультразвук создает сильные неоднородности, на которых пучок дополнительно рассеивается. При этом рентгеноакустические взаимодействия наблюдаются, как при распространении объемных волн в кристаллах, так и при рассеянии рентгеновского пучка на уже рассмотренных случаях ПАВ. Так, в работах [84-92] были проведены исследования дифракции рентгеновских пучков в брэгговской геометрии дифракции на кристаллах промодулированных ПАВ. При этом рентгеновским пучком локализуется большое число длин упругих волн. Это означает, что в кристалле образуется сверхрешетка, что приводит к появлению на дифракционной картине дополнительных сателлитных максимумов и уменьшению отражения в главный пик [93]. Из теории дифракции следует, что интенсивности дифрагированного на сверхрешетке пучка зависят от мощности ультразвуковой упругой волны и определяются функцией Бесселя соответствующего порядка.

Исследование дифракции на ПАВ на рентгеновском дифрактометре впервые были проведены [94], [95] в двухкристальной схеме на кристаллах ниобата лития. Детектирование рентгеновского пучка производилось сцинтилляционным детектором с высокой скоростью отклика (наносекунды). Многощелевая маска, период щелей которой совпадал с периодом по длине поверхностной акустической волны располагалась перед детектором. Полученный период модуляции интенсивности рассеянного рентгеновского пучка, измеренный детектором, соответствовал периоду акустической волны.

КДО, которые демонстрируют появление сателлитов и их эволюцию при изменении мощности ПАВ на кристалле, в случае если энергия перекачивается в более высокие порядки сателлитов приведены на рис.. 13.

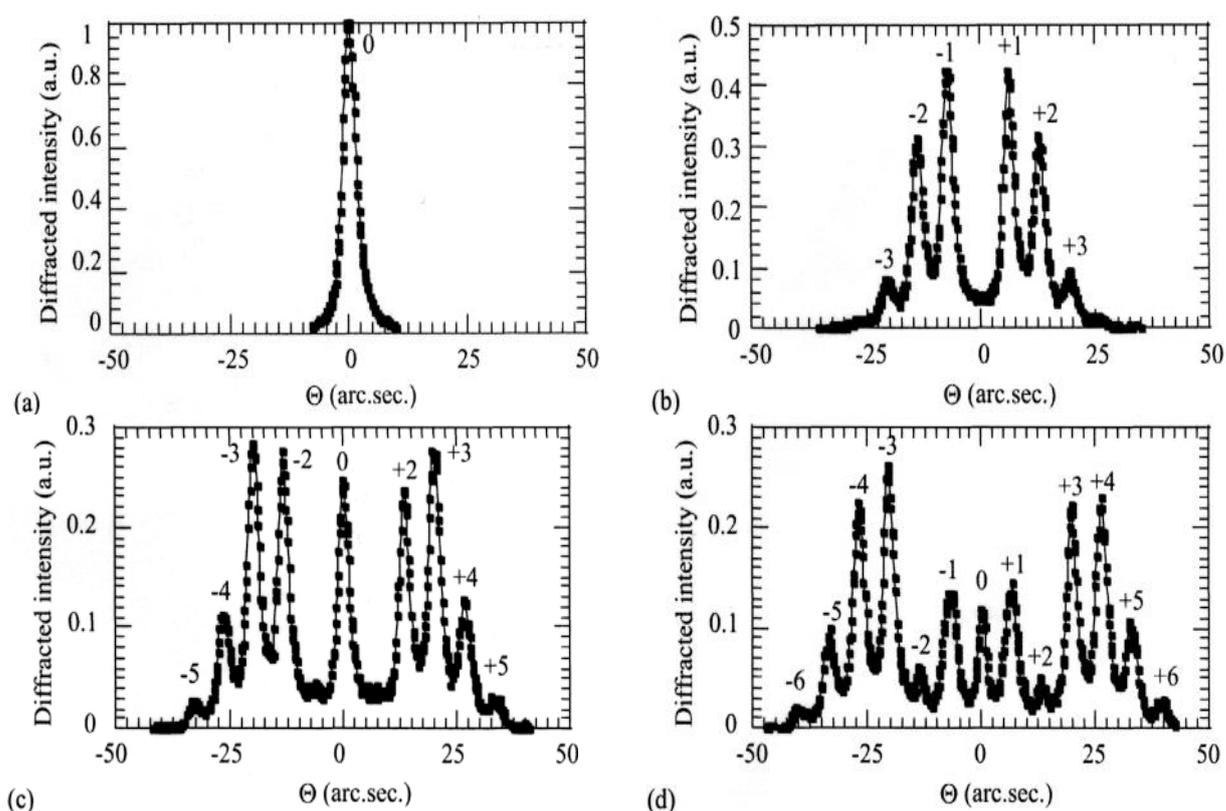


Рис. 13. КДО рефлекса (110) кристалла LGS промодулированного ПАВ в зависимости от мощности ультразвука (a) $U=0\text{ V}$, (b) $U=8.5\text{ V}$, (c) $U=14\text{ V}$, (d) $U=18\text{ V}$; $\Lambda = 12\mu\text{m}$, $E=11\text{ keV}$.

При этом мощность ультразвуковой волны определяет интенсивность рентгеновского сателлита, а частота волны задает пространственное положение сателлитов (дифракционный угол в сверхрешетке).

Стоит отметить, что абсолютное большинство исследований в области рентгеноакустических взаимодействий, включая самые ранние, проводилось на кварцевых резонаторах, в которых возбуждались резонансные колебания на одной из колебательных мод. Однако представляется крайне интересным изучение в таких же условиях и множества других перспективных кристаллических материалов, в особенности актуальных для современной микроэлектронной промышленности.

1.9.3. Влияние ультразвукового воздействия на дислокационную структуру кристалла.

Помимо исследования рентгеноакустических взаимодействий важной задачей является также исследование структурных изменений, происходящих с кристаллической структурой в условиях различных внешних воздействий. Эти исследования важны как с точки зрения использования кристаллов в микроэлектронной промышленности в условиях различных внешних воздействий, так и с фундаментальной точки зрения.

Согласно теории упругости твердых тел связь между амплитудой внешнего воздействия и амплитудой деформации выражается с помощью классической диаграммы растяжения (Рис.. 14). На диаграмме можно выделить два ключевых участка. На первом амплитуда деформации линейно зависит от амплитуды воздействия, на втором наблюдаются нелинейные эффекты. При этом вид кривой на втором этапе в зависимости от материала образца может существенно различаться. Для кристаллов переход в нелинейную область характеризуется возникновением необратимых дефектов кристаллической структуры, их перемещением и размножением. Как уже упоминалось в соответствующей части обзора, на сегодняшний день не существует универсального метода исследования таких нелинейных эффектов с субсекундным временным разрешением (вплоть до сотых и тысячных долей секунд).

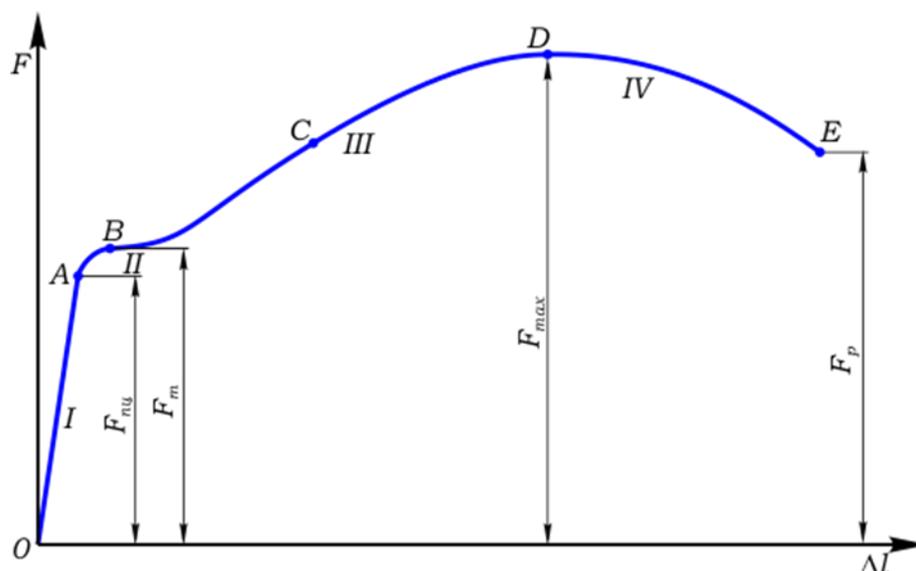


Рис. 14. Схематическое изображение классической диаграммы растяжения. На первом участке выполняется закон Гука (деформация пропорциональна напряжению, изменения обратимы), второй участок называется участком текучести, третий – самоупрочнения, и последний – участок разрушения. Со второго участка начинается область нелинейных деформаций (деформация непропорциональна напряжению). При отключении внешней нагрузки (например, ультразвуковой) могут наблюдаться остаточные явления.

В кристаллах, содержащих структурные дефекты, существуют внутренние неоднородные поля напряжений. Многочисленные эксперименты, выполненные на кристаллах с различными типами связи, показали, что ультразвук может инициировать перераспределение дефектов в этих полях, а системы структурных дефектов, сформированные при действии ультразвука, не создают в кристаллах далекодействующих полей напряжений [96].

1.9.4. Методы исследования дефектной структуры кристаллов в условиях больших ультразвуковых амплитуд

Для наблюдения за эволюцией структурных изменений в кристаллах в условиях интенсивных ультразвуковых нагрузок требуются соответствующие методы исследований. К сожалению, большинство имеющихся на текущий момент методов позволяют проводить исследования только в режиме «до» и «после» некоего внешнего воздействия, принципиально не позволяя отслеживать структурную динамику происходящих изменений. К таким

методам можно отнести, например, метод избирательного химического травления [97], позволяющий выявлять тонкую структуры кристаллов, разнообразных дефектов, дислокаций, которые впоследствии могут быть исследованы с помощью микроскопа. При этом сравнение двух изображений (до и после воздействия) позволяет оценить степень воздействия ультразвука на кристалл. Более подробный анализ можно проводить с помощью электронной микроскопии [98]. Однако высокая локальность затрудняет исследование общих закономерностей дефектообразования в кристаллах. Кроме того, необходимость тщательной подготовки образцов для исследования на электронном микроскопе может приводить к внесению нарушений, не связанных с ультразвуком.

К подходам, позволяющим проводить исследования динамических процессов, можно отнести методы двухкомпонентного резонансного осциллятора [99, 100], а также поляризационно-оптический метод [101]. В первом методе используется составной резонатора, с помощью которого оценивается изменение образца по его вольтамперной характеристике. Создаваемая стоячая акустическая волна позволяет весьма точно контролировать амплитуду ультразвука, что позволяет проводить исследования в широком диапазоне амплитуд. Первоначально метод был развит для исследования упругих и вязкоупругих свойств твердых тел [102-105], а сегодня получил широкое распространение для решения прикладных научно-технических задач и с успехом применяется в материаловедении [106, 107]. Что касается структурной диагностики, то получаемые с помощью такого метода данные являются косвенными, что требует привлечения дополнительных независимых подходов.

Применение поляризационно-оптического метода исследования напряженных состояний основано на свойстве оптически прозрачных материалов становиться двулучепреломляющими под действием механических напряжений. Выделяют две разновидности метода: более распространённый метод фотоупругости [101] и менее развитый, но тоже широко известный метод

фотопластичности [108]. Однако исследование непосредственно пластических эффектов затруднено, как правило, исследуется упругий процесс, сопровождающий пластическую деформацию. С использованием данного метода обнаружен ряд интересных явлений, например эффект упрочнения кристалла в процессе пластической деформации, и частичного снятия внутренних напряжения после снятия внешней нагрузки. По интерференционной картине, получаемой при изучении остаточных напряжений, можно судить и о пластических эффектах. Например, в кристаллах типа NaCl наблюдались полосы двойного лучепреломления, которые совпадали с рельефом кристалла, выявленном при химическом травлении, что позволило сделать вывод о наличии задержанных дислокаций [109, 110].

Рентгенодифракционные методики, позволяющие проводить локальные исследования с субатомным разрешением, ранее практически не применялись для динамического контроля в связи с низким временным разрешением. Таким образом, использование рентгеновских методов до настоящего времени в основном носило статический характер.

1.10. Управление параметрами рентгеновского пучка с помощью рентгеноакустических взаимодействий

Наконец последнее направление в физике рентгеноакустических взаимодействий посвящено использованию особенностей этих взаимодействий для управления параметрами рентгеновского излучения, по аналогии с классической акустооптикой [111]. На протяжении длительного времени основные исследования в данном направлении приходились на реализацию интенсивности рентгеновского пучка. В работе [112] зафиксировано уширение КДО при возрастании амплитуды ультразвука. В данном эксперименте ультразвук возбуждался в направлении нормали к поверхности кристаллической пластинки, а измерения велись с помощью стробоскопической

техники. В частности, в данной работе отмечено, что такое уширение КДО позволяет осуществлять управление интенсивностью рентгеновского пучка.

При рассеянии рентгеновского излучения на многослойном зеркале, промодулированном ПАВ, удастся подобрать параметры таким образом, что в первый дифракционный порядок передается свыше 50% излучения. В работах [113], [114] на этом принципе было осуществлено управление интенсивностью дифрагированного рентгеновского пучка. Авторами была предложена и реализована схема, в которой на основе ПАВ создан аналог механического прерывателя рентгеновского пучка, который может работать с наносекундным откликом. С помощью ПАВ посредством аналогичной методики в работе [115] похожим способом была осуществлена передача бинарной информации с использованием рентгеновского диапазона длин волн. При этом высокая частота рентгеновского излучения позволяет осуществлять быструю передачу. Так, ПАВ может быть промодулирована видеоимпульсом. Очевидно, сателлит возникает в течение распространения упругой волны через засветку кристалла. Таким образом, рентгеновский сигнал сателлита приобретает характер импульса, что и было детектировано экспериментально. Таким образом, была осуществлена передача кодовой информации с использованием рентгеновского луча в качестве несущей волны.

В работах М.В. Ковальчука и В. Л. Носика [1] впервые были теоретически показаны возможности быстрой перестройки параметров рентгеновского пучка (фокусировки) посредством колебаний низкой частоты, что вызывает наибольший интерес с точки зрения использования рентгеноакустических взаимодействий для разработки элементов рентгеновской оптики.

Исследование эффективности регистрирующей аппаратуры является одной из важных задач, поскольку с ее помощью фиксируются изменения отраженного пучка во времени. Безусловно, широко используется техника стробоскопической регистрации, когда кристалл колеблется с одним и той же частотой, что и синхротронный рентгеновский пучок (СИ). При этом

дифракция импульсов СИ происходит при фиксированных деформациях кристаллической решетки. Если же существует фазовый сдвиг между рентгеновскими и акустическими волнами, то отражающие плоскости будут в другом положении, при этом и свойства отраженного пучка будут иными. Возможная точность при проведении анализа временной структуры зависит от периода ультразвуковых колебаний и может варьироваться в широких пределах. Пространственное расположение точки фокусировки, наблюдаемое на рис.. 15 может быть найдено из условия максимума интенсивности рентгеновской волны:

$$R_h = R(t) \frac{\cos^2 \Phi}{\sin \theta}; \Phi = h_z w \cos \omega t \quad (1.10)$$

где $R(t)$ – задает радиус кривизны отражающих плоскостей в фиксированное время t , θ - угол Брэгга, w – величина амплитуды смещения атомов из равновесного положения, ω - частота волны ультразвука, h_z – вектор дифракции.

Предположим, что направляемая рентгеновская волна имеет на поверхности кристалла вид:

$$E_0 = F(t) \exp(iqx) \quad (1.11)$$

$$F(t) = \theta(t - t_0 + np) - \theta[t - (t_0 + \tau + nP)] \quad (1.12)$$

$$q = \sin \theta_B (\theta - \theta_B) \quad (1.13)$$

где τ - длительность импульса падающего пучка, t_0 – сдвиг по фазе рентгеновского пучка по отношению к ультразвуковой волне, n – соответствующий порядковый номер импульса, P – интервал времени между двумя последовательными импульсами, θ_B – угол Брэгга, для невозмущенного состояния кристалла.

На выходе из кристаллической пластины амплитуда дифрагированной волны пропорциональна фазовому множителю $\exp(ihu_z)$, в чем можно убедиться, если решить систему уравнений Такаги–Топенна, также

аналогичный результат можно получить в рамках кинематического приближения.

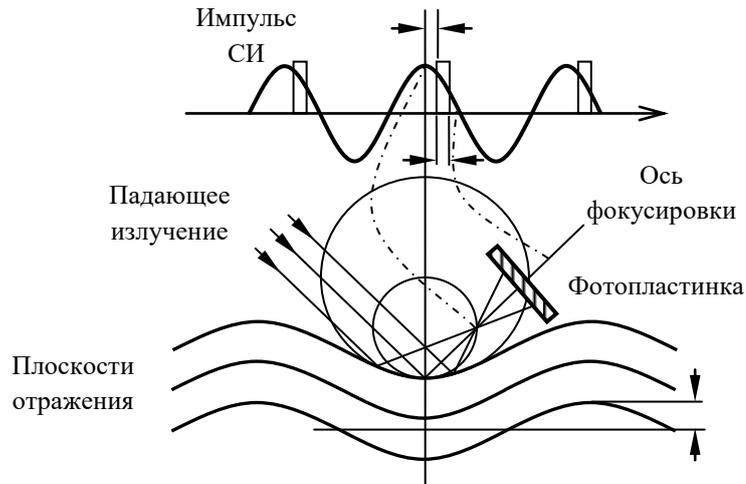


Рис. 15. Принципиальная схема, предложенная для использования колеблющегося кристалла в качестве фокусирующего объекта. F – фокус, t_0 – сдвиг пучка относительно акустической волны, w – амплитуда смещения атомов, $R(t)$ – радиус кривизны отражающих плоскостей в момент времени t .

Для упрощения в случае рассмотрения ситуации вблизи пучности можно разложить акустическое волновое поле, тогда интересующий фазовый множитель приобретает следующий вид:

$$\exp(ihu_s) \cong \exp(i\Phi(t)) \exp\left(\frac{-ihx^2}{R(t)}\right); \quad (1.14)$$

в этом случае радиус кривизны будет иметь вид:

$$R(t) = \frac{2}{w \cos \omega_s t K_s^2}; \quad \Phi(t) = h_z w \cos \omega_s t \quad (1.15)$$

За полпериода колебаний радиус кривизны будет изменяться от бесконечно высоких чисел до своего минимального значения:

$$R_{min} = \frac{2}{w K_s^2} \quad (1.16)$$

После чего должен стать отрицательным, что можно рассматривать, как расфокусирующую выпуклую поверхность. Подставляя полученное разложение (1.16) в начальную формулу Гюйгенса получаем:

$$E_h(r_p) = F(t) f^{l,B} \exp(i\Phi(t)) \frac{\exp(ikR_h)}{R_h} I; \quad (1.17)$$

В таком случае интенсивность поля отраженной волны в некоторой точке r_p принимает вид:

$$I_h(r_p, t) = |f^{l,B}|^2 \frac{F(t)}{R_h(a-h/R(t))}; \quad (1.18)$$

Положение искомой точки фокуса будет определяться положением точки с максимальной величиной интенсивности отраженной волны:

$$R_h = R(t) \frac{\cos^2(\Phi_h)}{\sin \theta}; \quad (1.19)$$

Если теперь рассмотрим вновь проблему анализа дифракции пучков СИ, то длительность импульса будет пренебрежимо мала по сравнению с периодом ультразвукового колебаний. В этом случае, функцию $F(t)$ допустимо принять за дельта-функцию и интенсивность станет носить прямо пропорциональной:

$$I_h(r_p, t) = \frac{|f^{l,B}|^2}{R_h[a-h/R(t_0+nP)]}; \quad (1.20)$$

Из результатов расчетов следует, что в случае, если на кристалл промодулированный ультразвуком направляется рентгеновский импульс с заданной разницей фаз $(t_0 + nP)$, он будет сфокусирован в строго определенное угловое положение $R(t_0 + nP)$. Последующее рассмотрение показывает, что данное положение строго зависит от соотношения между периодом ультразвукового колебания T и временным промежутком P между двумя импульсами СИ. Пусть за один период колебания на кристалл попадает N импульсов с источника СИ, каждый из которых в соответствии с расчетами будет сфокусирован на своем расстоянии $R(t_0 + nP)$. Поместив одномерный детектор (либо детектирующую пластинку) перпендикулярно ожидаемой оси фокусировки на заданном расстоянии (рис.. 15), можно подобрать такие параметры, что все импульсы кроме одного будут расфокусированы. В то же время этот один импульс будет сфокусирован. Важно отметить, что на детектирующей пластинке каждый импульс будет направлен в строго определенное угловое положение. Таким образом, установлено, что с использованием промодулированного ультразвуком кристалла можно

перенести временные структуры импульсов в пространственные. Путем фиксирования желаемого сдвига по времени между ультразвуковой волной и рентгеновским сигналом t_0 можно производить исследования временной структуры сигнала, направляемого на кристалл.

Данное направление получило развитие в работах, проводимых в Институте Кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН под руководством М.В. Ковальчука, Ю.В. Писаревского и А.Е. Благова. Так в работе [116] показано, что в монокристаллах возможно создание регулярных деформаций, при этом наиболее эффективным является возбуждение колебаний на резонансной частоте, когда в кристалле создается упругая стоячая волна растяжения-сжатия. При этом параметры рентгенооптической схемы и параметры резонатора подбираются таким образом, что пучком засвечивалась область однородной или градиентной деформации (рис.. 16).

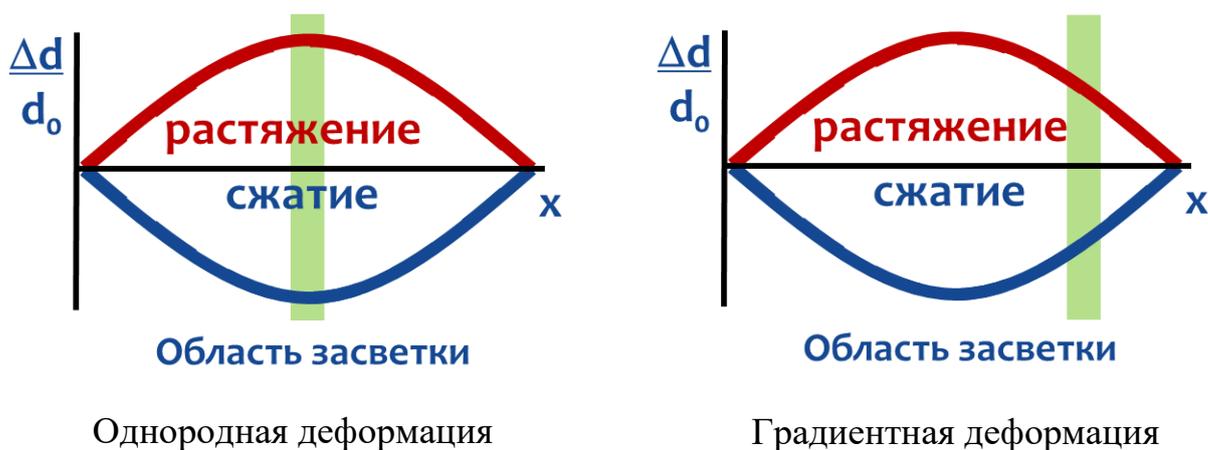


Рис. 16. Возможные распределение амплитуды деформации в случае длинноволнового ультразвука.

Авторами предложен и реализован способ создания ультразвуковых деформаций с помощью специальных элементов – составных резонаторов. Данные элементы состоят из двух частей – кристалла преобразователя (КП), например, кварца и рентгенооптического кристалла (РК), например, кремния. С помощью генератора синусоидальных сигналов в КП возбуждалась стоячая волна, которая передавалась в РК, при этом параметры кристаллов выбирались исходя из условия совпадения собственных частот компонент. Данное условие

выполняется если отношение длин КП и РК обратно пропорциональны отношению скоростей распространения ультразвуковых колебаний в направлениях тех же длин кристаллов $l_{ук}/l_{кп} = V_{кп}/V_{ук}$. Показано, что для достижения колебаний с высокой степенью добротности требуется, чтобы длины кристалла по вертикали были практически постоянными, что накладывает особые условия на обработку торцом кристаллической пластины.

Экспериментальные исследования данных резонаторов, проведенные в работах [75, 116] показали, что под воздействием продольных ультразвуковых колебаний атомы кристаллической решетки периодически смещаются вдоль направления нормали РК, что вызывает изменение условий дифракции рентгеновских лучей на атомных плоскостях кристаллической структуры, что, в свою очередь, приводит к уширению кривой качания, причем, с увеличением амплитуды подаваемого ультразвука увеличивается полуширина КДО.

Было определено, что уширение КДО происходит вследствие периодического изменения параметра кристаллической решетки, из-за ультразвукового колебательного движения атомов кристаллической решетки около своего равновесного положения. Обозначив за d_r - параметр кристаллической решетки в случае максимального растяжения, а d_s параметр кристаллической решетки в случае максимального сжатия и соответственно d_0 как параметр решетки для случая невозбужденного кристалла, можно заключить, что если на такой кристалл направляется монохроматичная волна рентгеновского диапазона с некоторой угловой расходимостью, то для каждого из этих значений межплоскостных найдутся различные углы Брэгга- θ_r , θ_0 , θ_s . Таким образом, в случае измерения традиционной КДО в каждой точке кристалл переходит из фазы сжатия в фазу растяжения и обратно многократно. Следовательно, для каждой точки на кривой будет наблюдаться спектр параметра кристаллической решетки в диапазоне от d_s до d_r и рассеяние рентгеновского пучка в соответствующий диапазон брэгговских углов. Если же угловое положение кристалла θ_t находится между θ_r и θ_s , что означает $\theta_r < \theta_t$

$< \theta_s$, то совершенно ясно, что в определенной фазе колебания выполнится условие Вульфа-Брэгга: $\sin \theta_t = \lambda/2d_t$, и дифрагированный пучок может быть зафиксирован с помощью детектора. Таким образом, можно сказать, что дифракция от такого кристалла будет иметь место в некотором угловом диапазоне $\theta_r < \theta_0 < \theta_s$, а полуширина кривой дифракционного отражения ω_{us} увеличится на $\theta_s - \theta_r$ и будет составлять примерно $\omega_{us} \sim \theta_s - \theta_r + \omega_0$, где ω_0 – полуширина невозбужденного кристалла. Таким образом, по полуширине кривой дифракционного отражения (рис. 17), зарегистрированной в условиях возбуждения колебаний на резонансной частоте, можно судить о степени деформированности кристаллической структуры на данном участке кристалла. Чем больше наблюдаемая полуширина КДО, тем больше деформация на данном участке. Эволюция полуширины КДО при перемещении положения рентгеновского пучка по кристаллу, дает информацию о распределении деформации по длине образца [117].

В случае проведения экспериментов с использованием стробоскопической схемы регистрации дифрагированного рентгеновского пучка, когда есть возможность «замораживать» кристалл в определенных фазах колебания, было показано, что КДО измеренные в фазах максимального растяжения и сжатия имеют практически идеальную форму, а их полуширина соответствует полуширине невозбужденного кристалла.

При этом максимальные значения смещены по углу относительно равновесного положения. Другими словами, были показаны возможности управления дифрагированным рентгеновским пучком посредством ультразвуковой модуляции параметра рентгеновского пучка. Причем подобная модуляция может быть использована для модуляции интенсивности, а также для управления пространственным положением рентгеновских пучков.

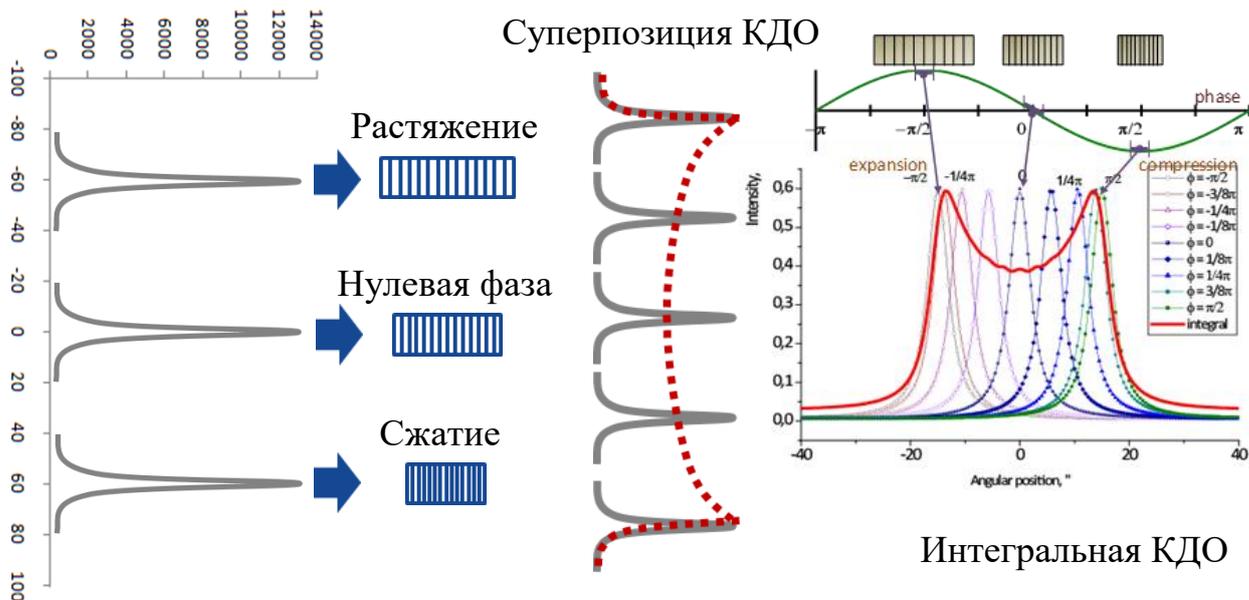


Рис. 17. КДО кристалла кремния, в случае регистрации интенсивности интегрально по времени при включенном ультразвуке и ее составляющие, измеренные в фазах максимального растяжения и сжатия кристаллической решетки.

Под руководством М.В. Ковальчука, Ю.В. Писаревского и А.Е. Благова в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН возможности предложенной методики управления параметрами рентгеновских пучков с помощью низкочастотного ультразвука были применены для создания нового метода регистрации КДО, не требующего механического вращения гониометрических систем в процессе проведения экспериментов.

Разработанная методика также была впервые использована для осуществления рентгеноакустической перестройки спектральных характеристик рентгеновского пучка, в частности впервые был зарегистрирован спектр лабораторного источника рентгеновского излучения – рентгеновской трубки с молибденовым анодом. В процессе проведения экспериментов достигнуты диапазоны угловой перестройки вплоть до 200 угловых секунд и спектральной перестройки вплоть до 50 эВ, с временным разрешением вплоть до микросекунд (см.рис.. 18). Однако таких диапазонов недостаточно для проведения прецизионных измерений дефектных кристаллов, обладающих широкими пиками КДО и требующих существенно больших диапазонов перестройки за короткие времена. Именно дальнейшему развитию этого

комплекса методик, в том числе разработке нового подхода к проведению исследований, и посвящена настоящая работа.

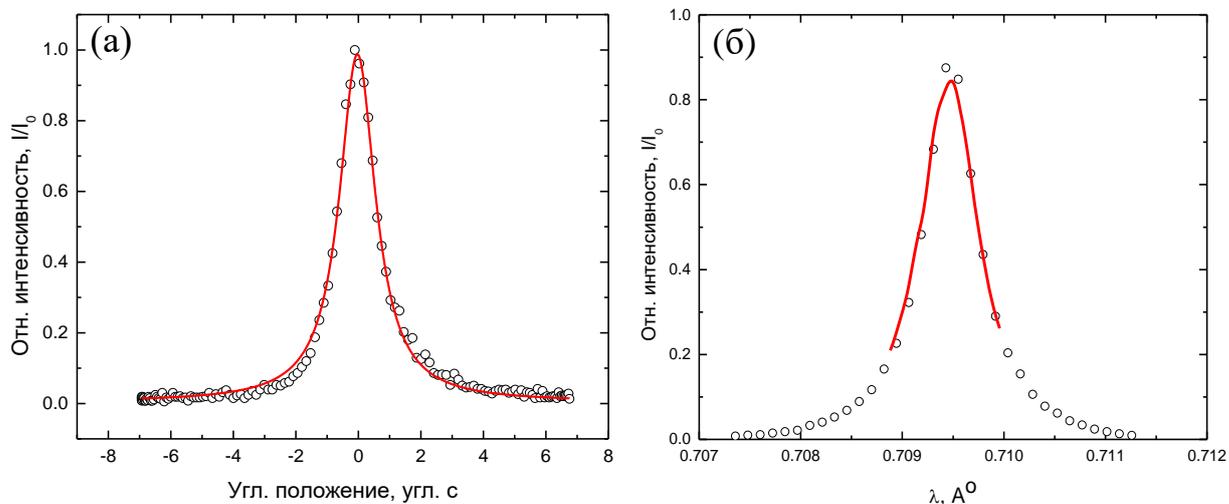


Рис. 18. Полученные ранее результаты: сканирование КДО кристалла кремния на лабораторном дифрактометре с помощью рентгеноакустического метода (черные точки) и аппроксимация пика КДО (красная кривая), рефлекс 220 (а); сканирование с помощью рентгеноакустического способа (красная кривая) части спектра лабораторной трубки Мо – линии $K_{\alpha 1}$, иллюстрирующее проблему ограниченного диапазона (б).

Выводы к Главе 1

Проведен обзор ключевых методик проведения рентгенодифракционных экспериментов, включая двух- и трехкристальную рентгеновскую дифрактометрию, а также многоволновую рентгеновскую дифракцию. Приведен сравнительный анализ указанных экспериментальных методик и рассмотрены случаи, когда возможностей наиболее распространенной двухкристальной дифрактометрии недостаточно для однозначной интерпретации получаемых экспериментальных данных. Приведено обоснование актуальности модернизации существующего аппаратно-методического комплекса для проведения рентгенодифракционных экспериментов на примере исследования динамики структурных изменений в кристаллах в режиме реального времени.

Показано, что на сегодняшний день не существует универсального решения, которое позволило бы проведение исследований динамики

структурных изменений в кристаллах в широком диапазоне временных разрешений. Существующие ограничения не являются фундаментальными и во многом связаны со спецификой используемого экспериментального оборудования, которое применяется для перестройки параметров рентгеновских экспериментов. Как правило, это сложные механические и гониометрические системы, которые не обладают достаточным быстродействием для оперативной вариации параметров эксперимента.

Представлен обзор способов, позволяющих обойти данные проблемы, включающий в себя возможность параметрического влияния на среду распространения рентгеновского излучения. Показано, что наиболее эффективным способом модуляции является ультразвук, причем такая модуляция кристаллической решетки позволяет проводить угловую перестройку рентгеновского пучка аналогично тому, как это происходит при обычном повороте кристалла. Приведены результаты, демонстрирующие экспериментальную реализацию ультразвуковой перестройки пространственных и спектральных характеристик рентгеновского пучка. Достигнуты диапазон угловой перестройки вплоть до 200 угловых секунд и спектральной вплоть до 50 эВ при временном разрешении вплоть до 6 микросекунд. Показана возможность регистрации кривых дифракционного отражения с помощью рентгеноакустической перестройки для ряда модельных образцов.

Глава 2. Разработка адаптивных элементов рентгеновской оптики и приборов на их основе.

2.1. Возможности оперативного управления параметрами рентгеновского пучка

Исходя из приведенного в первой главе материала становится очевидным, что несмотря на значительные успехи требуется дальнейшее развитие аппаратно-методического комплекса, позволяющего проводить быструю перестройку параметров рентгеновского пучка. В рамках данной работы рассматриваются три ключевых возможности для управления параметрами экспериментальных схем.

Первое направление, являющееся отправной точкой – гониометрические механические системы. Сегодня они являются ключевым элементом любого экспериментального прибора для работы с рентгеновскими методами изучения, от лабораторных дифрактометров, до самых современных синхротронных станций. К их плюсам относится возможность создания прибора с любой необходимой точностью и любым диапазоном перестройки, которая будет зависеть исключительно от механической составляющей, то есть технической сложности самого прибора. Соответственно, это же является их ключевым недостатком – чем точнее будет гониометрическая система, тем она будет сложнее и массивнее. Помимо технической сложности ключевым недостатком является невозможность создания достаточно быстрых гониометров, которые обеспечивали бы скорость сканирования хотя бы в сотые доли градуса за доли секунды. Как правило, даже самые быстрые гониометрические системы не могут перейти барьер субсекундных измерений, то есть не позволяют проводить вариации параметров экспериментальной схемы со скоростью, необходимой для изучения физики и динамики происходящих в образце процессов. Если использовать упомянутые гониометрические системы для изучения различных динамических процессов, например происходящих в образцах в результате внешних воздействий, то есть для решения наиболее

актуальных современных задач, то такие системы позволят проводить измерения только в режиме «до» и «после», без возможности непосредственного наблюдения за процессом.

Для решения данной проблемы существует несколько подходов, описанных в первой главе данной работы. К ним относятся ультразвуковые резонаторы продольных колебаний, ключевой идеей которых является управляемая вариация параметра решетки с помощью стоячей акустической волны. Их подробное описание, а также полученные ранее результаты представлены в первой главе данной работы. Такие элементы обеспечивают теоретическое временное разрешение при угловой и спектральной перестройке вплоть до 6 мкс в диапазонах до 100 угловых секунд. Ранее было показано, что с их помощью можно проводить регистрацию КДО и осуществлять перестройку длины волны рентгеновского излучения. Однако такие элементы обладают ключевым недостатком – диапазон перестройки напрямую зависит от диапазона вариации параметра кристаллической решетки, то есть от предела прочности используемого кристаллического материала. Поэтому при реализации, например, угловой перестройки с помощью таких элементов, даже на самых прочных кристаллах вроде кварца были достигнуты диапазоны не более 200 угловых секунд при значительных и почти предельных нагрузках на кристалл. При использовании более хрупких кристаллов или составных резонаторов диапазоны перестройки редко превышали 100 угловых секунд. Такие параметры хорошо подходят для времяразрешающей регистрации КДО совершенных кристаллов, однако в случае, когда необходимо изучение процессов, происходящих в дефектных кристаллах, требуется сканирование существенно больших диапазонов, вплоть до тысяч угловых секунд.

Параллельно с разработкой методик, связанных с использованием резонаторов ультразвуковых продольных колебаний, изучалась также возможность использования изгибных колебаний при создании ультразвуковых резонаторов. Такие колебания потенциально более эффективны, то есть могут обеспечить существенно большие диапазоны перестройки как угловых, так и

спектральных характеристик. Конструкция изгибного пьезоактуатора, изгибающегося в зависимости от величины напряжения управляющего сигнала, давно используется в микроэлектронике, в том числе и как точная угловая подвижка для стационарной корректировки положения образца на современных синхротронных станциях. Однако ключевой проблемой в экспериментальной реализации таких элементов до недавнего времени был гистерезис зависимости углового положения (изгиба) от напряжения, что приводило к необходимости внесения корректирующих поправок или систем обратной связи. Наличие гистерезиса делало соответствующие актуаторы практически непригодными для различных прецизионных экспериментов, в том числе и по управлению параметрами рентгеновских пучков. Во-вторых, существующие элементы состоят из двух различных кристаллов с различной полярностью, которые скрепляются между собой особым образом, что существенно усложняет конструкцию и приводит к снижению эффективности.

2.2. Электромеханические адаптивные элементы рентгеновской оптики: кристаллы LiNbO_3

Однако существует технология [118], [119], позволяющая создавать пьезоактуаторы из кристаллов ниобата лития, которые потенциально лишены данной проблемы. Ключевой идеей данной технологии является создание специальной бидоменной структуры в монокристалле ниобата лития, когда половина объема кристалла является доменом с положительной поляризацией, а другая половина – доменом с отрицательной поляризацией (рис.. 19).

При приложении электрического сигнала одна половина кристалла будет сжиматься, а другая – разжиматься, что приведет к изгибу всей кристаллической пластины в одну или другую сторону, причем изгиб будет зависеть от величины приложенного напряжения. Такая конструкция отлично подходит для создания управляемого прецизионного элемента, изгибом которого можно управлять с помощью контролируемого изменения напряжения внешнего электрического сигнала.

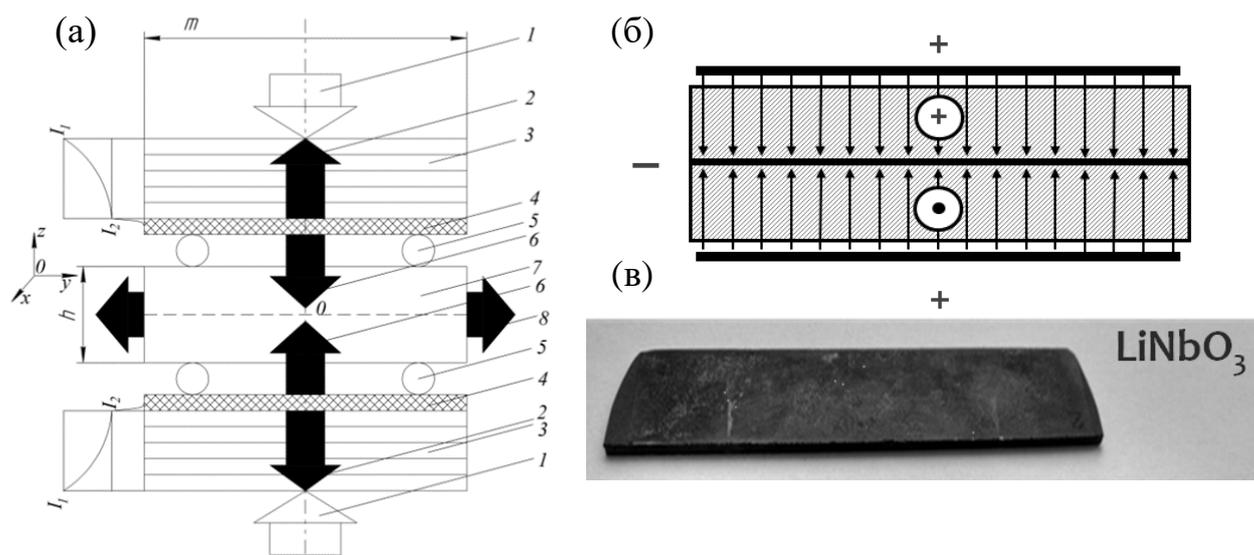


Рис. 19. Формирование бидоменной структуры в кристаллах ниобата лития с помощью метода внешнего нагрева (а): противоположно направленные тепловые потоки при световом нагреве формируют градиенты температуры, направленные в центр образца: 1 – световые потоки, 2 – тепловые потоки выхода из системы, 3 – сапфировые пластины, 4 – кремниевые пластины, 5 – сапфировые спицы, 6 – тепловые потоки в сторону образца, 7 – образец LiNbO_3 , 8 – тепловые потоки выхода из торцов образца. I_1 , I_2 – плотности световых потоков в сапфировых и кремниевых пластинах; конфигурация доменов в бидоменном кристалле (б) и фотографии готового кристалла (в).

Возможность применения данного элемента для управления угловым положением рентгеновского пучка изучалась в данной работе. Простейшим способом было бы использовать дифракцию рентгеновского излучения непосредственно от изготовленного элемента, то есть от кристалла ниобата лития. Однако процесс производства, включающий отжиг при высоких температурах, существенно портит кристаллическую структуру ниобата лития и делает его мало пригодным для проведения прецизионных экспериментов. Решение данной проблемы было найдено в виде использования комбинированного элемента, по аналогии с резонаторами продольных колебаний. В такой конфигурации к торцу кристалла ниобата лития прикрепляется совершенная кристаллическая кремниевая пластина, которая используется для дифракции рентгеновского излучения. При приложении напряжения к такой конструкции происходит изгиб кристаллической пластины

ниобата лития и отклонение по углу кристалла кремния, что позволяет также и отклонять дифрагированный рентгеновский пучок (см. рис.. 20).

Таким образом, изготовленный указанным способом адаптивный элемент рентгеновской оптики (АЭРО) позволяет осуществлять контролируемое изменение углового положения отражённого рентгеновского пучка в зависимости от напряжения управляющего сигнала. Тестирование возможностей предложенного элемента включало в себя несколько ключевых этапов.

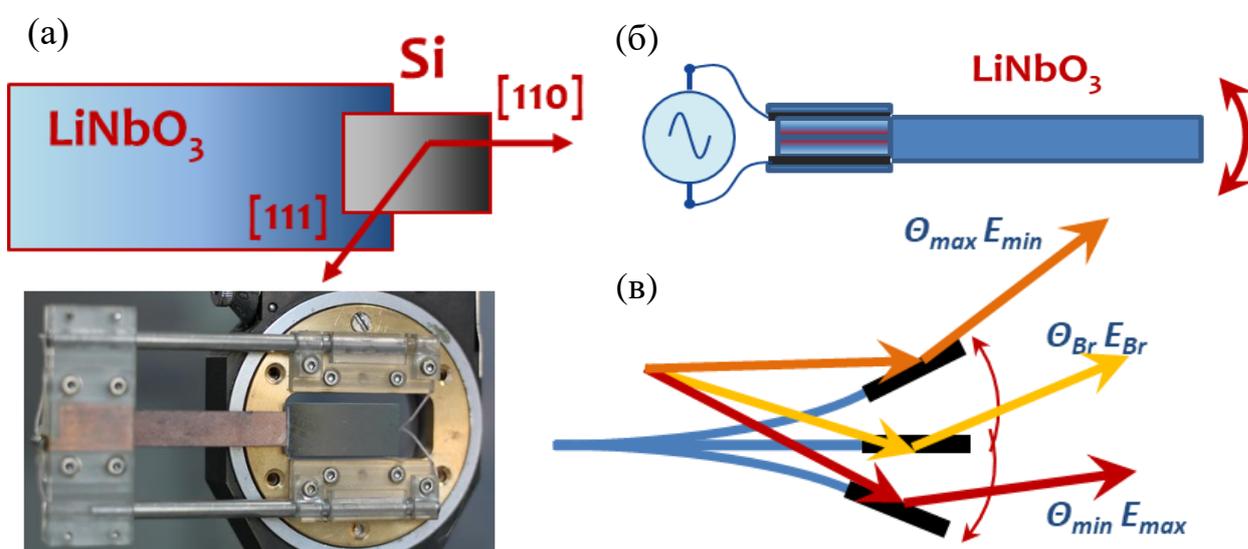


Рис. 20. Конфигурация готового составного изгибного элемента и его фотография (а), принцип реализации изгибных колебаний (б), а также схема отклонения рентгеновского пучка (в).

2.3. Тестирование изгибных адаптивных элементов

На первом этапе проводилось изучение зависимости углового отклонения предложенного элемента от значения управляющего напряжения. Для этого использовалась схема двухкристальной дифрактометрии, реализованная на базе лабораторного дифрактометра ТРС производства СКБ РАН. Источник излучения – рентгеновская трубка с Мо анодом, кристалл – монохроматор – кремний, рефлекс 220. Изгибный элемент закреплялся в положении образца на основном гониометре в специальном держателе, обеспечивающем возможность подвода напряжения на боковые грани. Далее с помощью гониометрического

сканирования измерялись КДО образца при различных значениях управляющего напряжения.

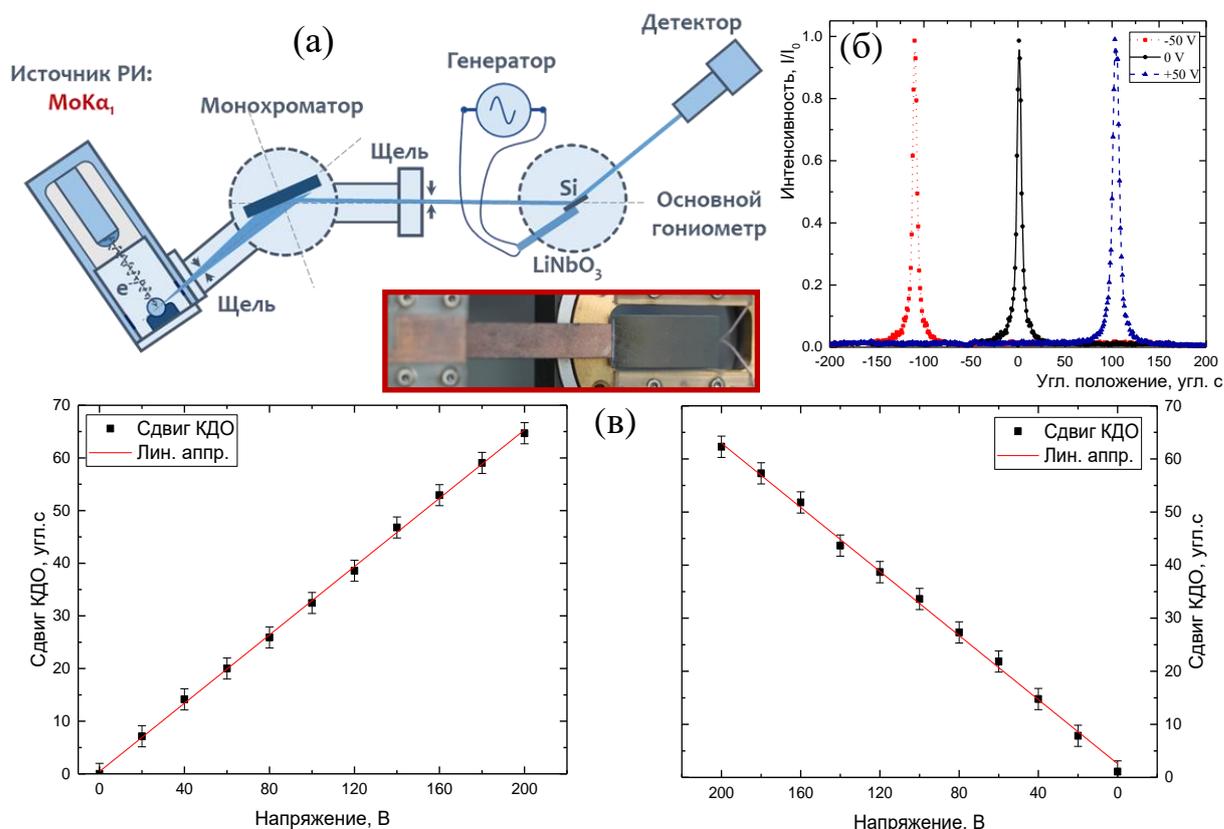


Рис. 21. Тестирование элементов в лабораторных условиях; Экспериментальная схема (а), возможность угловой перестройки пучка – сдвиг КДО кристалла кремния, рефлекс 220, используется изгибный кристалл толщиной 0.5 мм (б); отсутствие гистерезиса зависимости угловой перестройки (максимума пика КДО кремния 220) от напряжения для изгибного кристалла толщиной 1.5 мм (в).

По полученным данным (рис.. 21) можно оценить, во-первых, диапазон угловой перестройки для данных значений управляющих напряжений, а также получить ключевую зависимость углового отклонения от напряжения. Очевидно, что зависимость углового отклонения от напряжения имеет линейный характер и не обладает гистерезисом (с точностью до погрешности измерений). Это является ключевым достоинством предложенных элементов относительно существующих, изготовленных из пьезокерамики. Кроме того, линейная зависимость и отсутствие гистерезиса позволяют использовать такие элементы для прецизионного управления рентгеновским пучком.

Проверка полученной зависимости также проводилась и в условиях работы с синхротронным излучением. Эксперименты проводились на станции РКФМ КИСИ НИЦ «Курчатовский институт». Адаптивный элемент рентгеновской оптики устанавливался в положении образца на основной гониометр станции в специальном держателе, который обеспечивал подвод управляющего напряжения. С помощью гониометрического сканирования в широком диапазоне оценивался диапазон угловой перестройки пика КДО относительно исходного положения при различных значениях напряжений управляющего сигнала. Полученные данные представлены на рис.. 22.

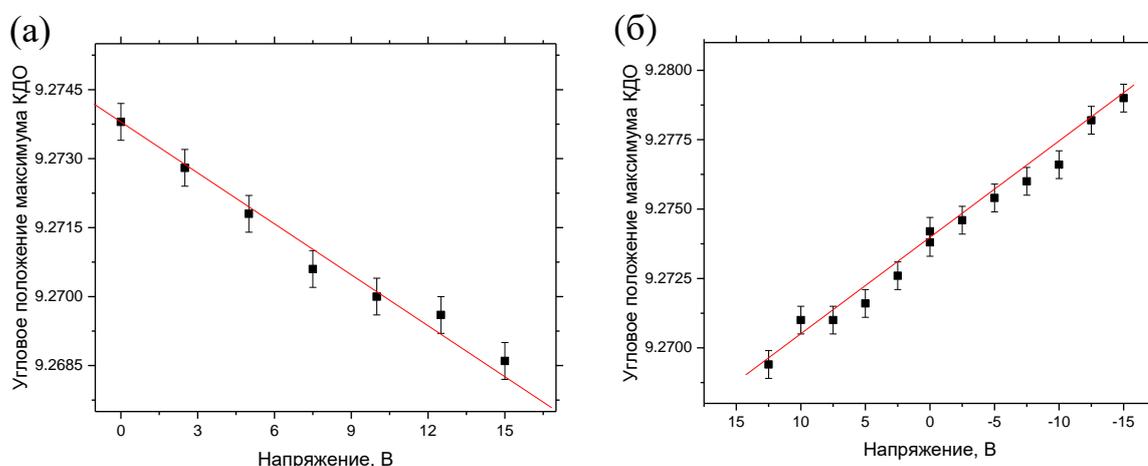


Рис. 22. Зависимость положения максимума КДО Si (220) при приложении постоянного электрического поля в диапазоне от 0 до 15 В (а), и измерения в диапазоне от 15 до -15 В (б).

Из полученных результатов видно, что зависимость имеет линейный характер, а также не обладает гистерезисом. Таким образом, результаты, полученные в лабораторных условиях и на синхротронном источнике, полностью согласуются.

Однако наибольший интерес представляет изучение возможности применения разработанных элементов не только для углового перемещения рентгеновского пучка, но и для управляемой регистрации экспериментальных данных. Простейшим примером является регистрация КДО, представляющих собой зависимость интенсивности отраженного рентгеновского излучения от угла в окрестностях точного брэгговского отражения. Традиционный способ

измерения КДО – последовательное угловое перемещение гониометра с закрепленным образцом в определенном диапазоне в окрестностях точного брэгговского отражения с фиксированным шагом и временем накопления в каждой точке. Таким образом, сканирование КДО осуществляется из-за изменения углового положения образца относительно падающего рентгеновского пучка.

2.4. Методика управления параметрами рентгеновского пучка с использованием адаптивных изгибных элементов.

Однако возможен и другой вариант, когда образец остается неподвижным, а изменяется угловое положение самого рентгеновского пучка. Именно такой сценарий позволяют реализовать адаптивные элементы. В случае закрепления изгибного кристалла в положении монохроматора, он сможет обеспечивать контролируемое угловое отклонение отраженного монохроматором рентгеновского пучка, т.е. осуществлять угловое сканирование образца без необходимости пространственного перемещения последнего. В рамках данной работы была разработана методика регистрации экспериментальных данных, в том числе регистрации КДО, позволяющая осуществить такой сценарий. Ключевым элементом методики является многоканальный анализатор – специальный прибор, позволяющий разбивать получаемые данные (например, интенсивность с детекторов в виде TTL-импульсов) по определенному числу каналов в соответствии с определенной логикой, например по каналам с фиксированной длительностью, или с помощью внешней синхронизации с управляющим сигналом. В данной работе использовался многоканальный анализатор Ortec EASY MCS-32, реализованный в виде PCI-платы для обычного персонального компьютера. Он позволяет регистрировать вплоть до 65536 каналов с минимальной длительностью в 100 нс каждый, при этом накопление интенсивности в каждый из каналов можно осуществлять многократно для улучшения соотношения сигнал-шум.

Рассмотрим простейший случай регистрации угловой развертки интенсивности с помощью адаптивного элемента и многоканального анализатора. В таком случае на элемент подается треугольный сигнал невысокой частоты, например 0.1 Гц, с амплитудой вплоть до 100 В. Регистрация интенсивности осуществляется с помощью обычного сцинтилляционного детектора, который производит регистрацию в непрерывном режиме. Через TTL-выход блока управления детектора сигнал поступает в многоканальный анализатор, который разбивает его по фиксированному числу каналов (например, по 1000 каналов), при этом длительность канала подбирается исходя из совпадения одного цикла измерения (т.е. накопления интенсивности в 1000 каналов) и одного цикла колебаний адаптивного элемента. Таким образом, для управляющего частоты сигнала в 0.1 Гц и 1000 каналов длительность каждого из них будет составлять 0.01 с. Таким образом, в многоканальном анализаторе получается массив данных в координатах (номер канала, интенсивность), который является аналогом результата, получаемого с помощью обычного измерения КДО с помощью поворота гониометра, где данные имеют вид (угол, интенсивность). При этом номер канала соответствует определенной фазе колебания изгибного кристалла, а число каналов фактически определяет точность измерения, по аналогии с числом измеряемых точек при регистрации КДО с помощью гониометра. Стоит также отметить, что такая методика позволяет проводить регистрацию КДО не за один период колебаний изгибного кристалла, а за некоторое их число, что позволяет улучшить статистику получаемых данных. Принцип измерений и накопления данных с помощью многоканального анализатора показан на рис.. 23.

В самом простом случае управляющий сигнал имеет небольшую частоту и позволяет проводить регистрацию КДО за времена порядка секунд или десятков секунд. Однако у изгибного элемента есть определённое характерное время срабатывания, связанное с перенакоплением заряда при приложении электрического поля. При увеличении частоты управляющего сигнала

возможна ситуация, когда адаптивный элемент не будет успевать осуществлять угловую перестройку, а значит, возникает необходимость изучения поведения адаптивного элемента в зависимости от частоты управляющего сигнала, а также оценки характерных времен срабатывания.

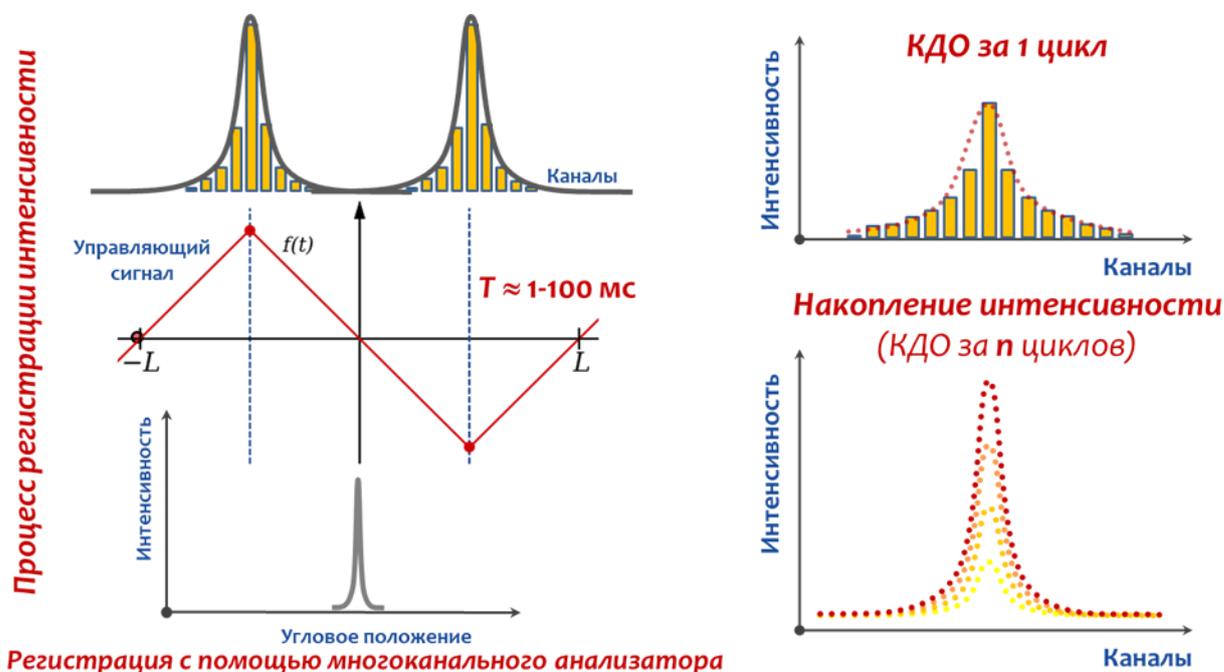


Рис. 23. Методика регистрации КДО с помощью адаптивного изгибного элемента. Анализатор разбивает период управляющего сигнала на множество каналов и регистрирует зависимость интенсивности от фазы управляющего сигнала, т.е. от угловой отстройки элемента.

2.5. Изучение частотных характеристик изгибных элементов

Изучение поведения изгибных кристаллов в зависимости от частоты управляющего сигнала осуществлялось следующим образом. Использовалась двухкристальная схема рентгеновской дифракции, реализованная на базе модернизированного дифрактометра ТРС. Изгибный элемент закреплялся в положении монохроматора, а в положении образца был установлен совершенный кристалл кремния с таким же рефлексом. На изгибный элемент подавался периодический переменный управляющий сигнал определенной частоты, что приводило к непрерывному угловому перемещению рентгеновского пучка на образце по периодическому закону. С помощью гониометра, при включенном сигнале на адаптивном элементе, осуществлялось

сканирование окрестностей точного угла Брэгга образца в широком диапазоне, при этом для улучшения статистики использовалось увеличенное время накопления интенсивности в каждой точке. В процессе такого измерения вместо обычного пика двухкристальной КДО получается интегральный пик, являющийся суперпозицией всех мгновенных пиков КДО для каждой из фаз колебаний кристаллов. По форме полученной кривой можно судить о характере колебаний адаптивного элемента на текущей частоте. Если форма интегрального пика ровная, то кристалл полностью успевает отработать внешнее воздействие, а если на ней наблюдается локальные максимумы и минимумы, то характер колебаний не является гармоническим. Схематическое описание приведенных рассуждений представлено на рис.. 24.

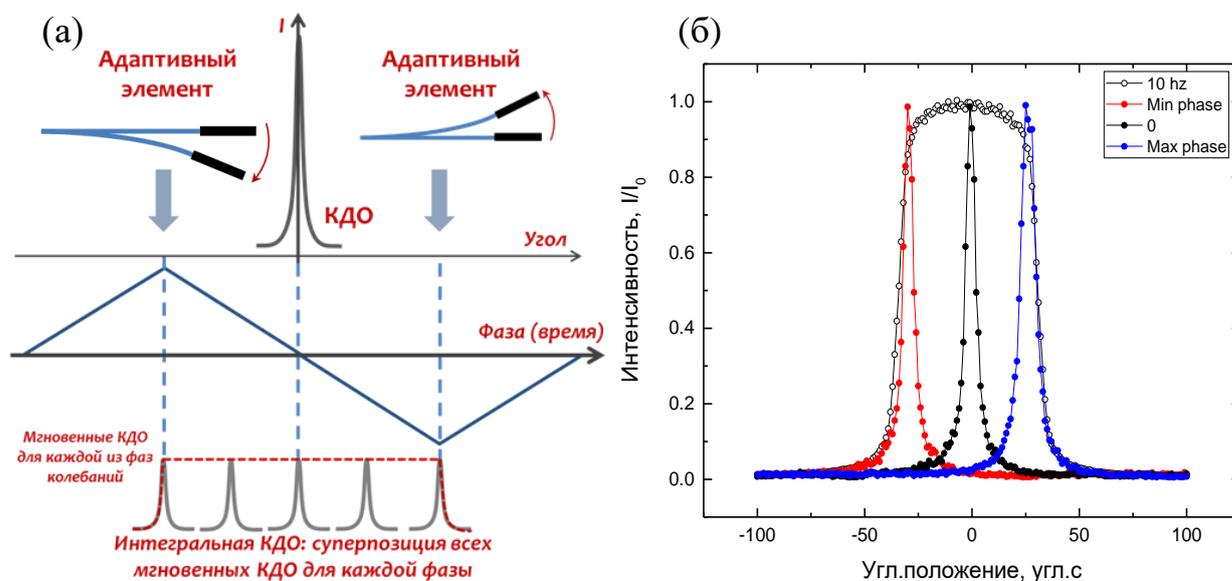


Рис. 24. Принцип проведения измерений по оценке частотных и временных характеристик предложенных элементов (а), интегральная кривая, зарегистрированная предложенным способом при частоте управляющего сигнала 10 Гц.

На рис.. 25 приведены полученные описанным способом результаты для некоторых частот: 1, 10, 30, 50, 100, 970 Гц.

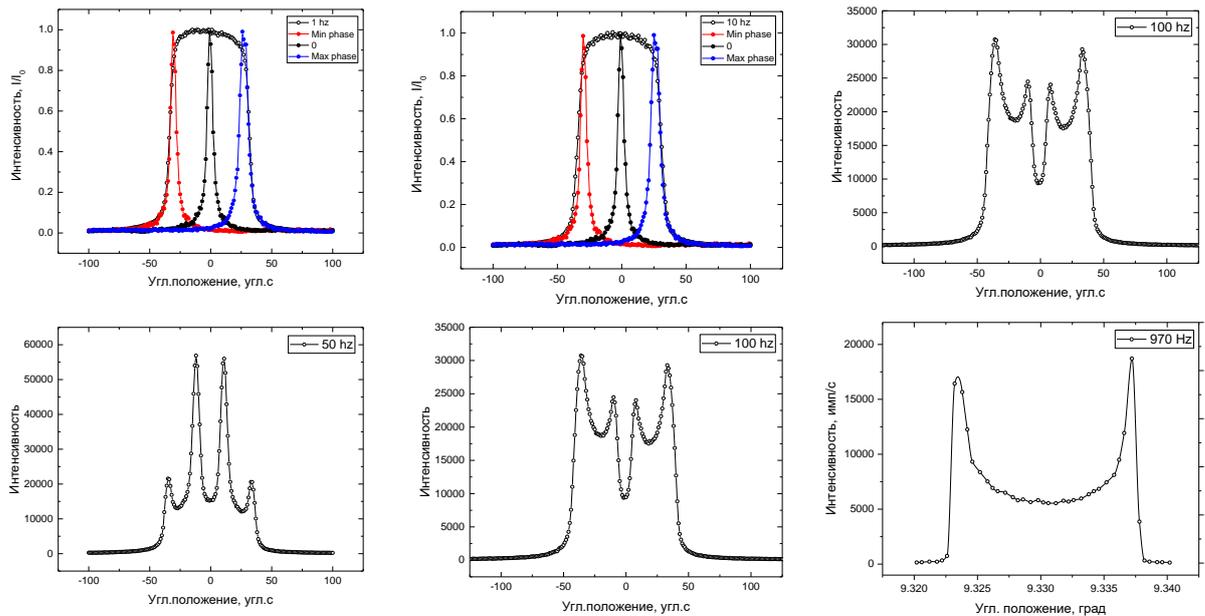


Рис. 25. Фазовая характеристика изгибного элемента для частот 1, 10, 30, 50, 100 и 970 Гц, демонстрирующая особенности колебаний на различных частотах.

Из полученных результатов видно, что при частотах вплоть до 10 Гц изгибный кристалл полностью повторяет форму управляющего сигнала, однако уже при частоте 30 Гц наблюдаются аномалии в поведении адаптивного элемента и биения при колебаниях. При дальнейшем увеличении частоты колебания приобретают синусоидальный характер, который характерен для собственных резонансных частот изгибного элемента. При таких частотах значительно увеличивается диапазон угловой раскочки, что делает их наиболее интересными в случаях, когда требуется быстро просканировать значительный угловой диапазон, например при исследовании дефектных кристаллов.

Для того, чтобы упростить получение данных о характере поведения изгибного кристалла при тех или иных частотах можно провести автоматизированное измерение в широком диапазоне частот. Для этого используется Sweep-режим на генераторе сигналов Tektronix AFG3022B, который позволяет варьировать частоту управляющего сигнала в автоматическом режиме в наперед заданном диапазоне (например, от 1 Гц до 100 кГц). Полученный sweep-сигнал подается на адаптивный элемент,

расположенный вместо монохроматора в двухкристальной схеме, при этом одновременно с помощью гониометра осуществляется последовательное угловое перемещение кристалла-образца вокруг точного брэгговского отражения таким образом, чтобы на 1 точку сканирования гониометром приходился полный набор частот адаптивного элемента. Интенсивность при этом регистрируется с помощью многоканального анализатора. В результате такого эксперимента получается набор данных, представляющих из себя набор уширенных КДО в зависимости от частоты управляющего сигнала, по которому можно определить резонансные частоты используемого адаптивного элемента, отличающиеся максимальным диапазоном расстройки. Пример полученного графика в диапазон частот 0.1-50 кГц представлен на рис. 26.

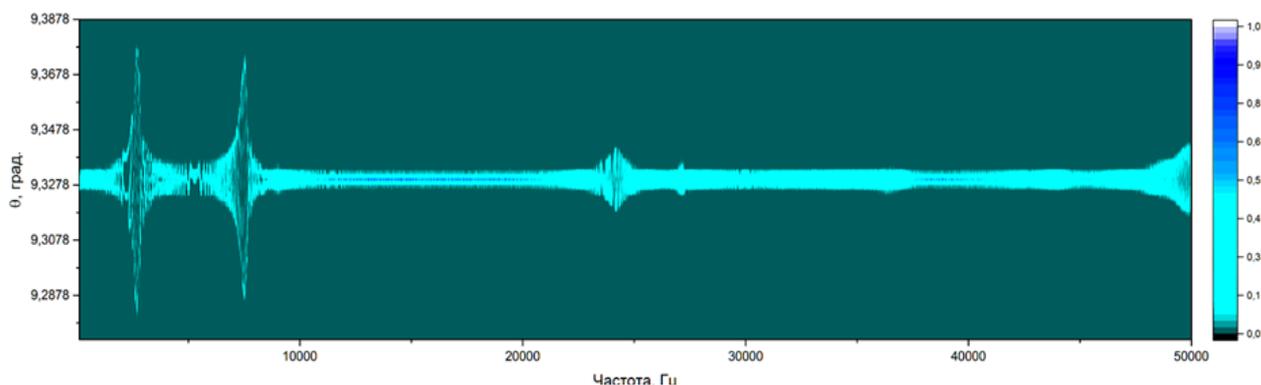


Рис. 26. АЧХ изгибного элемента, полученная в режиме сканирования по частоте длительностью 10 секунд в интервале 0.1-50 кГц. Вертикальное сечение в каждой из частот является уширенной КДО, по аналогии с показанными на рисунке 25.

Для более детального исследования поведения изгибных кристаллов при различных резонансных частотах были проведены эксперименты на станции РКФМ КИСИ в НИЦ «Курчатовский институт». Оценивался диапазон угловой перестройки, достижимый при различных значениях резонансных частот управляющего сигнала. Результаты для некоторых из них представлены на рис. 27.

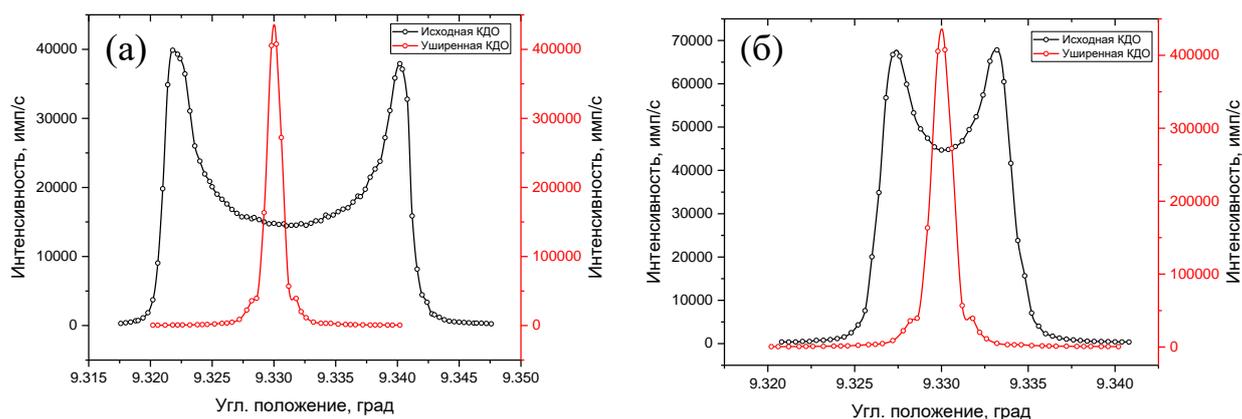


Рис. 27. Сравнение собственной КДО кристалла кремния, рефлекс (220), закрепленного на изгибном элементе, с уширенными кривыми при подаче переменного сигнала с напряжением 75В с различными резонансными частотами: (а) 337 Гц, (б) 5 кГц.

2.6. Сканирование КДО с временным разрешением 100 мкс.

Таким образом, показана возможность сканирования диапазонов в сотни угловых секунд с помощью изгибных кристаллов. При этом временное разрешение, то есть время, необходимое на сканирование полученного диапазона, напрямую определяется частотой колебаний изгибного элемента. То есть для исследуемого элемента при частоте 337 Гц временное разрешение будет составлять порядка 1 миллисекунды, а при частоте 4.64 кГц уже сотни микросекунд. Иными словами, измерение 1 КДО за 1 цикл будет занимать сотые доли секунды или менее. Такие времена сканирования принципиально недоступны при использовании любых гониометрических систем. По полученным результатам можно сделать вывод о том, что именно резонансные режимы работы являются наиболее подходящими с точки зрения быстрой перестройки в широком диапазоне углов, что делает изгибные элементы многообещающим элементом для диагностики кристаллических материалов с временным разрешением.

В рамках тестирования экспериментальных возможностей по регистрации КДО с временным разрешением на станции РКФМ в схеме двухкристальной рентгеновской дифрактометрии была измерена КДО кристалла кремния (220).

На адаптивный элемент подавался резонансный синусоидальный сигнал с частотой 4.64 кГц, а многоканальный анализатор был настроен на однократное накопление интенсивности за полный период колебаний изгибного элемента. В такой конфигурации удалось экспериментально зарегистрировать КДО кристалла кремния за половину периода колебаний, т.е. примерно за 100 микросекунд. Полученная кривая представлена на рис.. 28.

Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы, было проведено сравнение с данными, полученными из расчетов, показано их полное соответствие. Также хорошо видно, что при временах порядка 100 мкс уже возникает проблема недостатка интенсивности для регистрации КДО за один период колебаний, т.к. суммарная интенсивность исходного пучка распределяется по всем каналам многоканального анализатора.

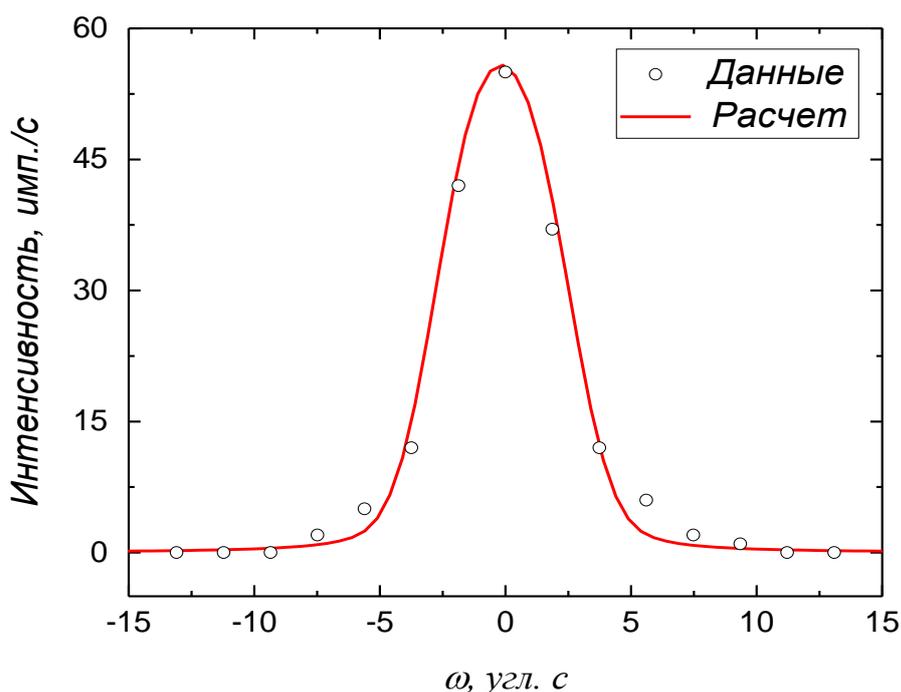


Рис. 28. КДО кристалла кремния, зарегистрированная за один период колебаний при частоте 4.64 кГц, т.е. за время порядка 100 микросекунд.

По итогам работ с изгибными элементами были определены три основных режима работы, отличающиеся по частоте управляющего сигнала: статический, квазистатический и резонансный. Каждый из этих режимов работы может

использоваться для своего класса задач, их сравнительные характеристики представлены ниже (см.рис.. 29).

Статический режим может быть использован, например, для быстрого вывода образца из пучка, квазистатический режим подходит для быстрой и прецизионной регистрации КДО, с точностью, которую не могут обеспечить традиционные механические гониометрические системы. Резонансный режим, в свою очередь, отличается огромным диапазоном перестройки и хорошим временным разрешением, что делает его удобным для анализа дефектных кристаллов и кристаллических материалов.

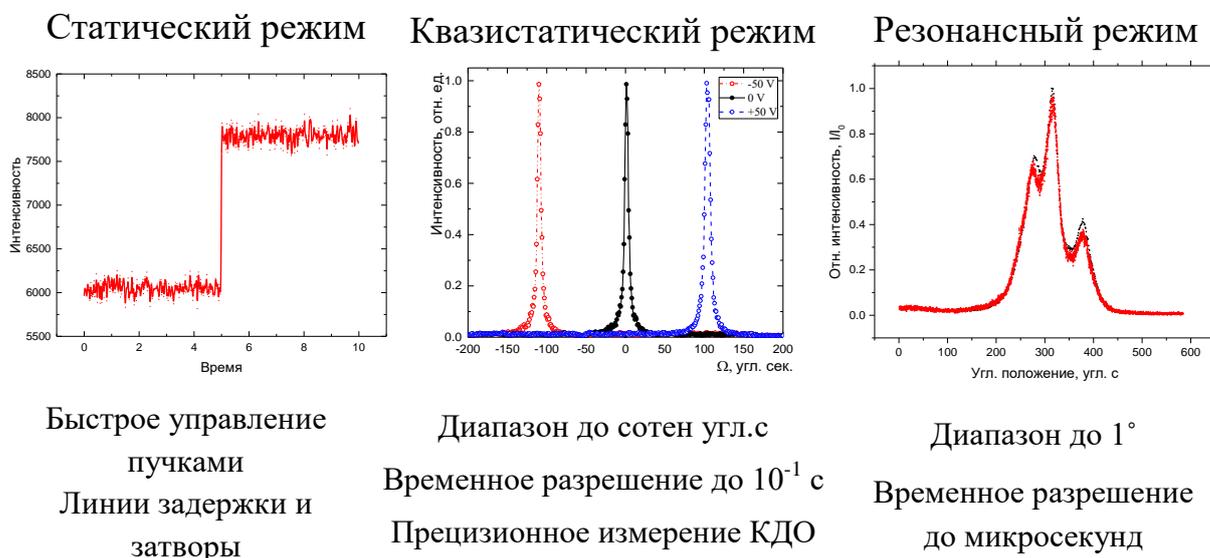


Рис. 29. Режимы работы изгибных элементов.

2.7. Разработка рентгеноакустического дифрактометра.

Помимо тестирования разработанного класса адаптивных элементов рентгеновской оптики проводились также работы по разработке и модернизации экспериментального оборудования. Ключевым элементом, разработанным в рамках модернизации существующего экспериментального оборудования для работы с изгибными элементами стал новый модуль для дифрактометра ТРС, устанавливаемый вместо родного модуля монохроматора, и позволяющий устанавливать изгибные элементы в положении монохроматора с возможностью быстрой замены, удобного доступа и скрытого подвода

управляющего напряжения. Также было разработано несколько моделей держателей для адаптивных элементов, модульная конструкция которых позволяет проводить эксперименты как в лабораторных условиях, так и на синхротронных станциях. Фотографии разработанного оборудования представлены на рис.. 30.

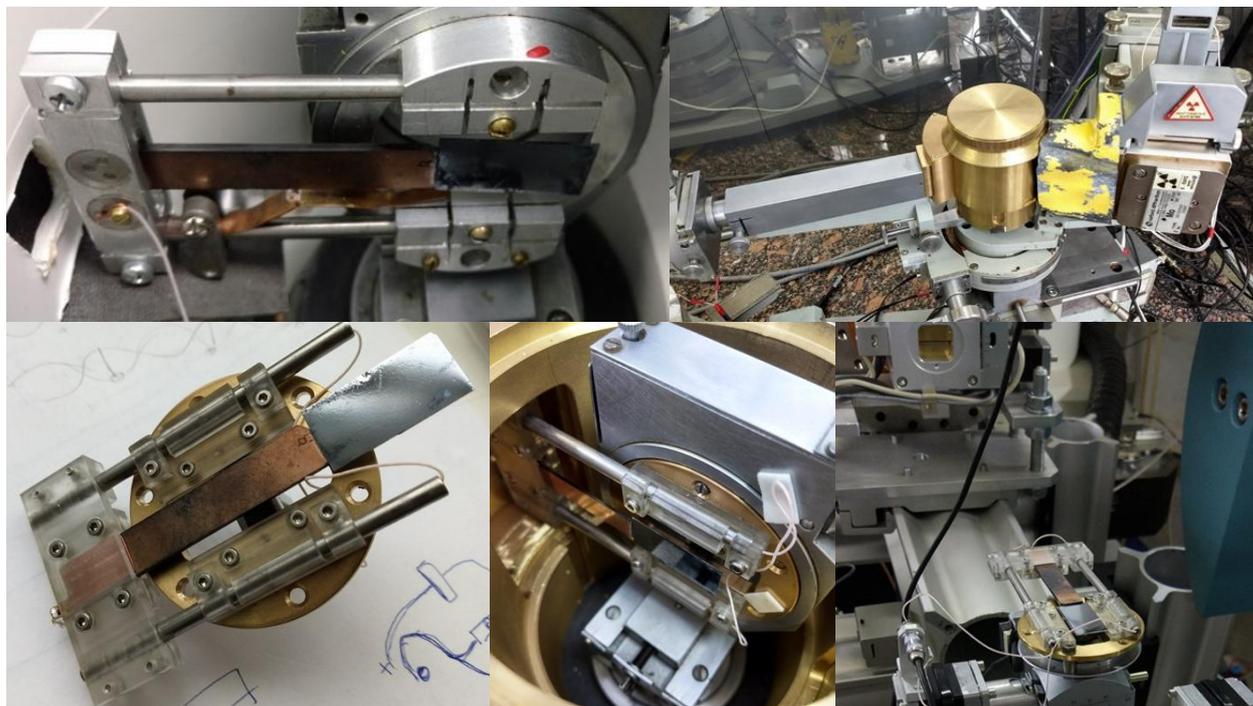


Рис. 30. Фотографии разработанных в рамках работ держателей адаптивных элементов, а также нового узла для дифрактометра ТРС и установки адаптивных элементов на синхротронные станции.

Проведённые работы позволили создать универсальный прибор для проведения исследований кристаллов с временным разрешением на базе лабораторного дифрактометра ТРС. Оснащенный модулем адаптивного элемента вместо монохроматора, он позволяет проводить исследования кристаллов подвергнутых внешним воздействиям с разрешением, принципиально недоступным при использовании традиционного гониометрического сканирования. По результатам работ был оформлен патент «Дифрактометр», 18.05.2018, №2654375. Итоговая конфигурация модернизированного дифрактометра ТРС представлена на рис.. 31.

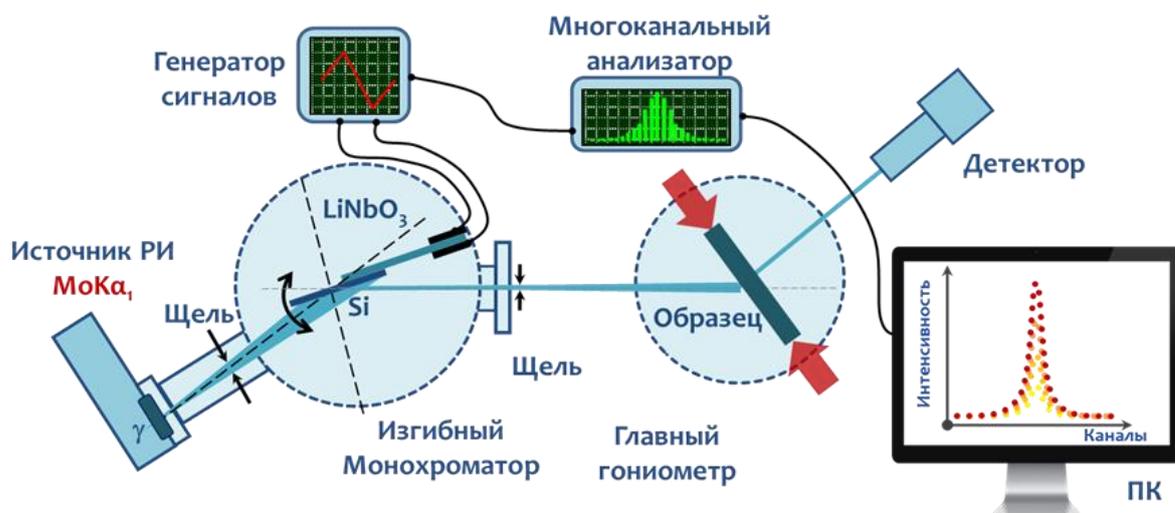


Рис. 31. Принципиальная конфигурация адаптивного дифрактометра, реализованного на базе лабораторного дифрактометра ТРС производства СКБ ИК РАН.

Выводы к Главе 2.

Предложен новый элемент адаптивной рентгеновской оптики, использующий «изгибную» моду колебаний; на его основе реализована методика перестройки параметров эксперимента, отличающаяся расширенным диапазоном сканирования, линейностью, воспроизводимостью. Уникальной особенностью предложенных элементов является отсутствие гистерезиса, а благодаря более широкому диапазону перестройки данный тип элементов потенциально подходит для исследования различных разупорядоченных кристаллических структур и дефектных кристаллов. Разработана методика, позволяющая использовать предложенные элементы для управляемой перестройки пространственных и спектральных характеристик рентгеновского пучка при проведении различных экспериментов. Проведена разработка оборудования, обеспечивающего применение нового класса управляемых элементов рентгеновской оптики для их применения при проведении времяразрешающих экспериментов в условиях лабораторных источников и синхротронных станций. На базе лабораторного дифрактометра ТРС разработан и создан новый лабораторный прибор – рентгеноакустический дифрактометр, позволяющий проводить исследования структурных изменений в кристаллах с временным разрешением.

Глава 3. Исследования в режиме «реального времени» процессов деформации в кристаллах при статических и динамических воздействиях с помощью двухволновой рентгеновской дифрактометрии.

Разработанная методика открывает обширные возможности для исследования кристаллов в условиях внешних воздействий с временным разрешением. Данная глава посвящена обзору результатов, полученных на первых этапах тестирования предложенных элементов и соответствующей методики при проведении экспериментов с помощью двухкристальной рентгеновской дифрактометрии.

Исследования кристаллов в условиях внешних воздействий в рамках данной работы включало в себя исследования в условиях статических механических нагрузок, а также при воздействии динамической нагрузки, в качестве которой использовалась интенсивная ультразвуковая нагрузка.

3.1. Исследования кристаллов в условиях статической механической нагрузки

Изучение воздействия одноосной механической нагрузки осуществлялось на примере кремниевой кристаллической пластины, которая закреплялась в положении образца в специальных механических тисках, позволяющих осуществлять одноосный поджим кристалла. Эксперименты проводились на лабораторном дифрактометре ТРС, в положении монохроматора которого был установлен блок изгибного адаптивного элемента. Таким образом, измерение КДО кристалла-образца, закрепленного в механических тисках, было возможно как с помощью традиционного омега-сканирования, осуществляемого с помощью поворота гониометра, так и с помощью адаптивного элемента, управляемого треугольным электрическим сигналом. Схема экспериментальной установки, а также фотография используемых механических тисков представлены на рис.. 32.

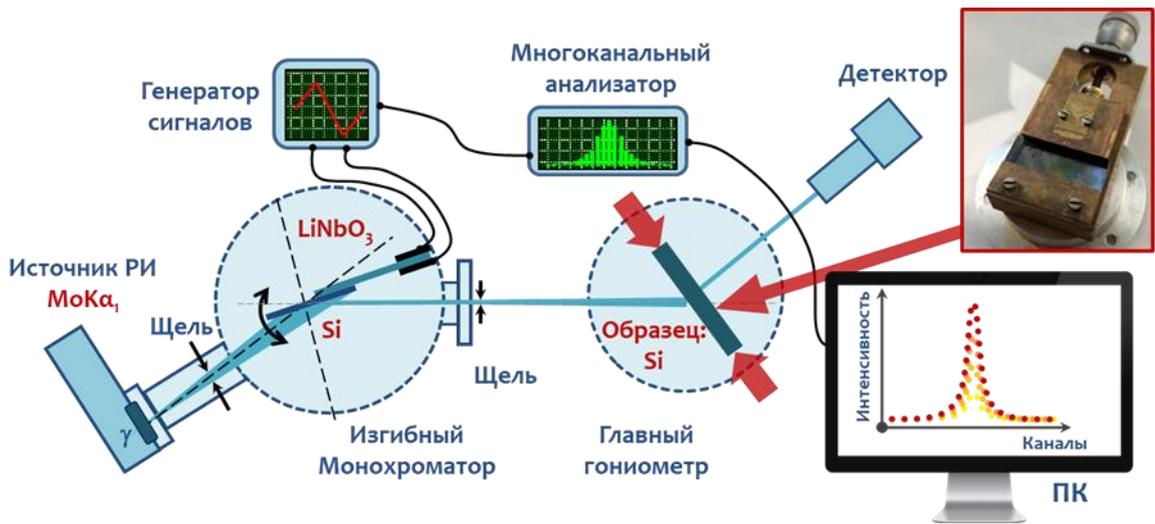


Рис. 32. Экспериментальная схема для изучения кристалла кремния, подвергнутого одноосной механической нагрузке, реализованная на базе дифрактометра ТРС.

Тиски позволяли плавно регулировать прилагаемое усилие, позволяя при необходимости увеличивать или уменьшать нагрузку. Однако используемые тиски не позволяют оценивать силу сжатия, что существенно ограничивает понимание физики происходящих процессов. В настоящее время уже ведутся работы по разработке новых моделей кристаллодержателей, использующих компактные гидравлические системы для создания необходимого давления, оснащенных пьезодатчиками для оценки нагрузки в диапазоне до двух тонн (рис.. 33).

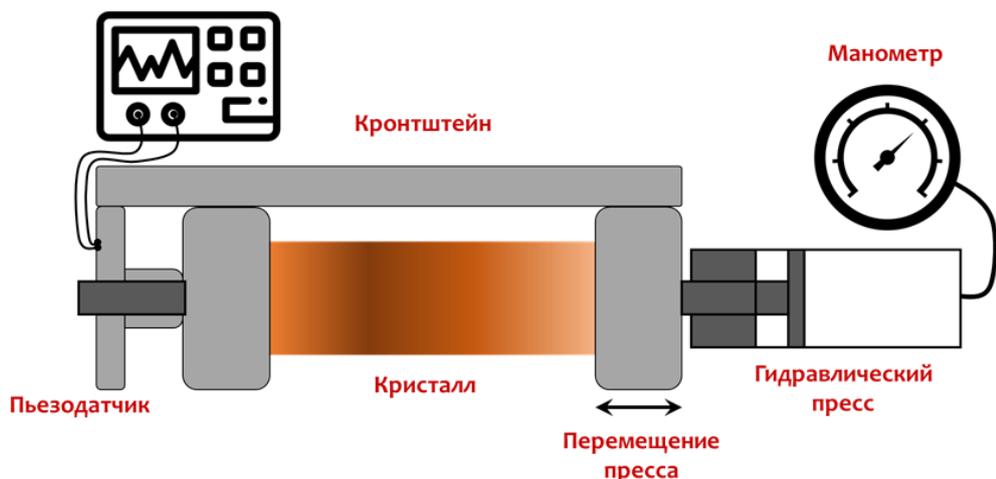


Рис. 33. Эскиз нового держателя для кристаллических образцов, позволяющего проводить эксперименты с регулируемой одноосной механической нагрузкой до 2000 кг, оснащенного пьезодатчиком для отслеживания прилагаемой нагрузки.

В рамках проведения экспериментов измерялись КДО для трех степеней сжатия: без сжатия – исходное положение образца без приложения внешней механической нагрузки, а также с «умеренным» и «сильным» сжатием. Для каждой степени нагрузки измерения КДО кристалла-образца проводились как с помощью гониометрического сканирования, так и с помощью адаптивного изгибного элемента. Полученные результаты представлены на рис. 34.

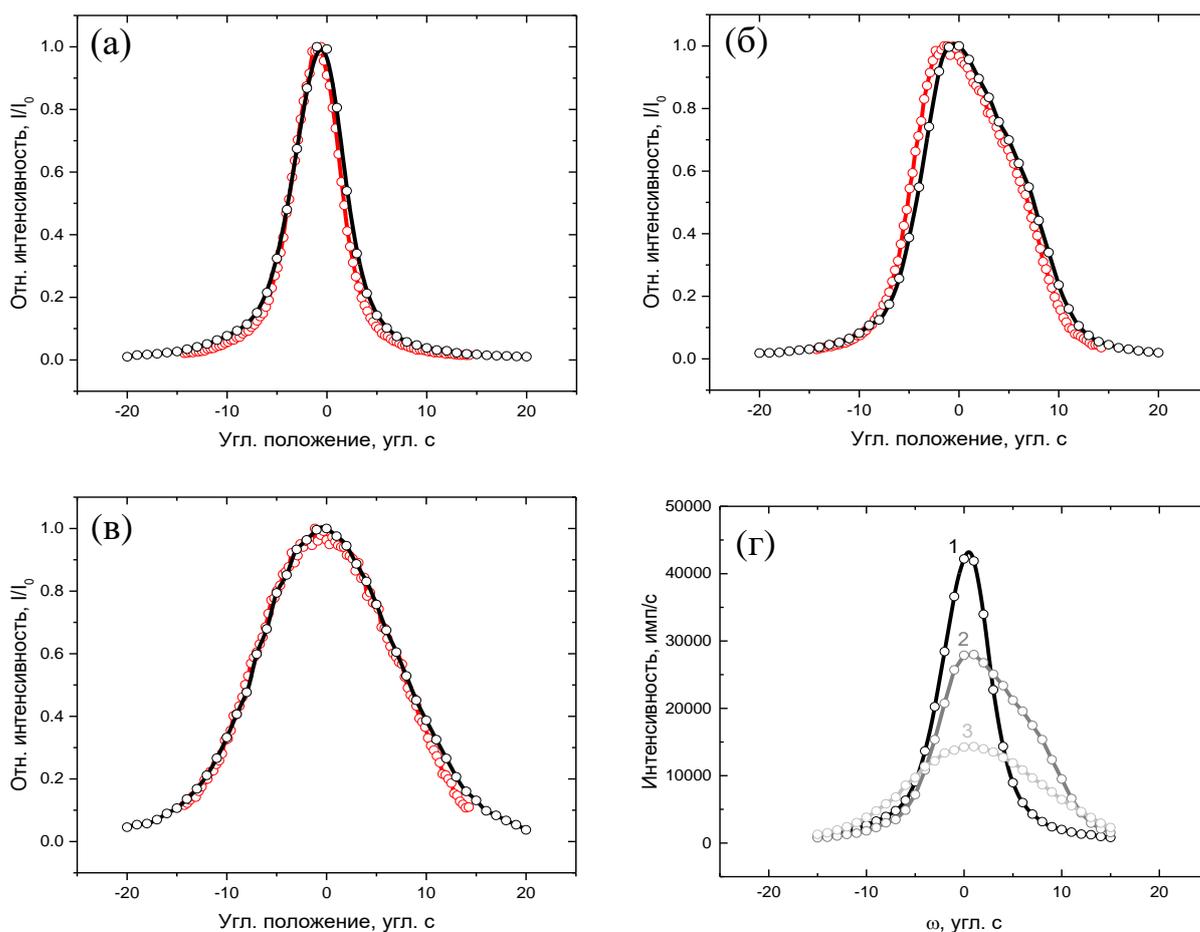


Рис. 34. Результаты измерения КДО кристалла кремния, рефлекс (220), в трех состояниях: без нагрузки (а), с «умеренным» сжатием (б) и с «сильным» сжатием (в), везде черная кривая – измерение с помощью гониометрического сканирования, красная кривая – измерение с помощью адаптивного элемента; сравнение КДО для трех степеней сжатия в едином масштабе (г).

Из полученных результатов видно, что КДО, зарегистрированные обоими методами, совпадают для каждого значения внешней нагрузки. При этом время измерения одной КДО с помощью адаптивного элемента сокращается с нескольких минут, необходимых для проведения гониометрического сканирования, до нескольких секунд. Например, при частоте управляющего

сигнала 1 Гц время измерения одной КДО сокращается до 0.5 с, причем этого времени достаточно для получения качественной кривой даже на лабораторном источнике излучения, интенсивность которого сильно ограничена.

Однако у получаемых с помощью метода двухкристальной дифрактометрии результатов есть существенный недостаток. Он связан с тем, что по изменению пика КДО, регистрируемой в процессе эксперимента, нельзя однозначно определить природу происходящих в кристалле изменений в результате внешнего воздействия. В данном случае, когда кристалл подвергается действию внешней механической одноосной нагрузки, двухкристальная дифрактометрия не позволяет отделить вклад изгиба кристаллических плоскостей от изменения параметра решетки. Решение данной проблемы возможно, например, с помощью проведения экспериментов в трехкристальной схеме, что будет описано в пятой главе настоящей работы.

3.2. Исследования кристаллов в условиях динамических нагрузок

Более сложной задачей является изучение кристаллов при воздействии различных динамических нагрузок, например интенсивным ультразвуком. В работе [120] изучалось воздействие интенсивного ультразвука на кристаллы фторида лития и парателлурита. Было показано, что при постепенном увеличении амплитуды ультразвукового сигнала происходит сначала значительное изменение параметра решетки, а затем и полное разрушение кристалла. При этом для некоторых дефектных кристаллов фторида лития наблюдался противоположный эффект – при увеличении амплитуды ультразвукового сигнала происходило уменьшение полуширины регистрируемых в процессе эксперимента КДО. Также в некоторых образцах после длительного ультразвукового воздействия наблюдался переход на некоторое новое квазистационарное состояние, когда полуширина пика КДО после длительного ультразвукового воздействия и отключения сигнала не

соответствовала исходным значениям для данного образца. Примеры полученных в рамках данных работ результатов представлены на рис. 35.

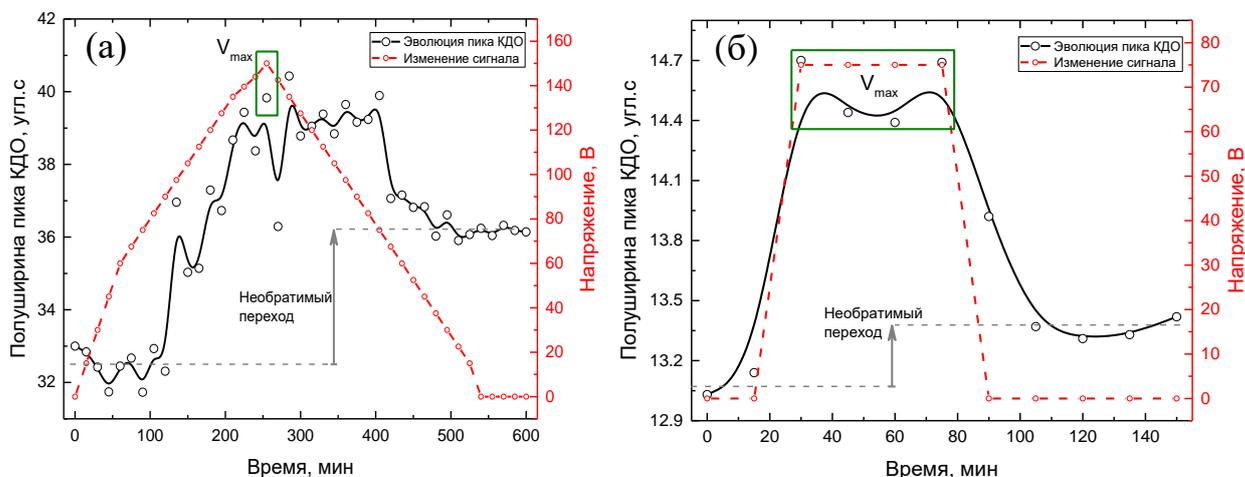


Рис. 35. Эволюция кристаллической структуры фторида лития при динамическом ультразвуковом воздействии; (а) – постепенное увеличение и уменьшение напряжения ультразвукового сигнала, отмечена точка с максимальной амплитудой 150В; (б) – мгновенное включение сигнала с напряжением 75В, затем мгновенное отключение; везде черная кривая – изменение полуширины пика КДО, красная кривая – изменение напряжения сигнала; серым обозначено необратимое изменение полуширины пика КДО.

Ключевой проблемой при проведении данных измерений был недостаток быстродействия используемого экспериментального оборудования. Все измерения проводились путем последовательного измерения КДО с помощью классического гониометрического сканирования. При этом для дефектных кристаллов фторида лития, ширина пиков которых достигала нескольких сотен угловых секунд, время на одно измерение составляло порядка 10-15 минут. Уже разработанная на тот момент методика измерения КДО с помощью продольных рентгеноакустических резонаторов не могла решить данную проблему из-за ограниченного диапазона перестройки, связанного с прочностью используемых при производстве резонаторов кристаллов, и составляющего не более 100 угловых секунд. В свою очередь, как было показано во второй главе, разработанная в рамках данной работы методика, основанная на применении изгибных элементов, может обеспечить диапазоны угловой перестройки вплоть

до нескольких тысяч угловых секунд при использовании резонансных режимов работы изгибных элементов.

Для проверки указанной возможности был выбран один из ультразвуковых резонаторов, изготовленных из кристаллов фторида лития из той же самой партии, в которой впервые наблюдались указанные аномальные эффекты при воздействии интенсивным ультразвуком. При проведении экспериментов использовалась схема двухкристальной рентгеновской дифрактометрии, реализованная на базе модернизированного дифрактометра ТРС. Рентгеноакустический резонатор, изготовленный из кристалла фторида лития и пьезокристалла кварца, закреплялся в положении образца в специальном держателе, обеспечивающем повод рентгеноакустического сигнала резонансной частоты, определяемой с помощью автоматического анализатор спектров Rigol DSA815TG. В свою очередь, адаптивный элемент рентгеновской оптики располагался в положении монохроматора и позволял осуществлять угловую перестройку рентгеновского пучка, попадающего на образец, осуществляя тем самым сканирование КДО кристалла-образца.

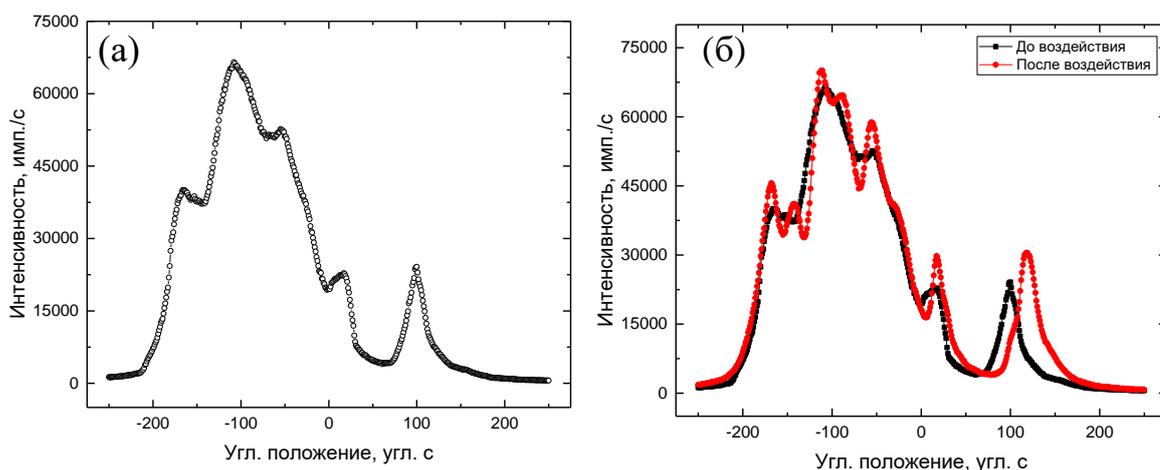


Рис. 36. Сравнение КДО (отражение 220) дефектного кристалла фторида лития до подачи интенсивной ультразвуковой нагрузки (слева) с КДО, полученной для того же кристалла спустя 30 минут подачи нагрузки.

На первом этапе проведения экспериментов с данным образцом была проверена его реакция на длительную интенсивную ультразвуковую нагрузку.

Для этого на образец подавался сигнал резонансной частоты 165 кГц, амплитудой порядка 100В в течение получаса. С помощью гониометрического сканирования измерялись КДО образца до воздействия и спустя 30 минут после непрерывной подачи внешнего сигнала. Сравнение полученных результатов представлено на рис.. 36.

3.3. Времяразрешающая регистрация структурных изменений в исследуемых кристаллах

С помощью адаптивных элементов можно реализовать режим непрерывной съемки КДО исследуемого образца прямо в процессе происходящих изменений. При таком режиме регистрации адаптивный элемент непрерывно колеблется по гармоническому закону с частотой управляющего сигнала собственной резонансной частоты, а многоканальный анализатор с помощью внешней синхронизации осуществляет покадровую регистрацию КДО для каждого периода колебаний. В случае необходимости, например при ограниченной интенсивности используемого рентгеновского пучка, возможно объединение нескольких кадров для улучшения соотношения сигнал-шум.

В данном случае измерения проводились для адаптивного элемента, резонансная частота которого составляла 270 Гц, т.е. при достаточной интенсивности пучка такой элемент может осуществлять регистрацию КДО исследуемого образца 540 раз в секунду (два раза за один период колебаний). Однако при проведении экспериментов с рентгеновской трубкой в лабораторных условиях интенсивность пучка сильно ограничена, поэтому для регистрации каждого кадра, т.е. каждой КДО, использовалось многократное накопление в течение 500 циклов колебаний. Таким образом итоговое время измерения каждой КДО составляло менее 2 секунд, т.е. практически в 500 раз быстрее гониометрического сканирования. Примеры полученных с помощью такой методики измерений результатов, демонстрирующих эволюцию

дефектной структуры кристалла фторида лития при воздействии интенсивным ультразвуком представлены на рис. 37.

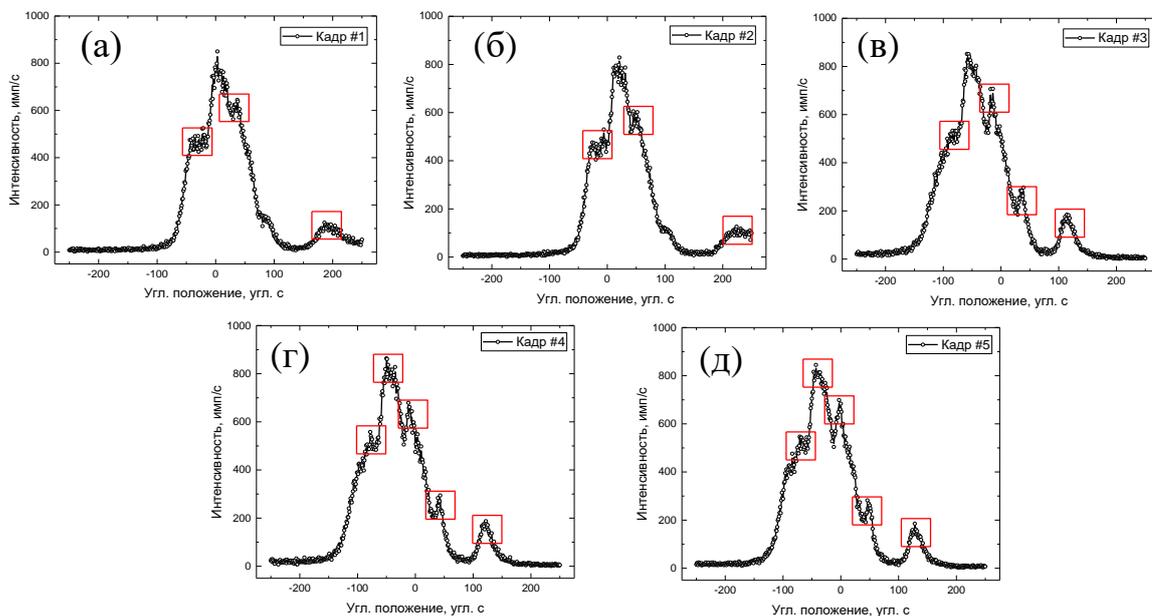


Рис. 37. Покадровая непрерывная регистрация структурных изменений в кристалле фторида лития при воздействии интенсивным ультразвуком (а-д), время одного кадра порядка 2 секунд.

Полученные результаты представляют собой кадры «рентгеновского кино», которое позволяет в реальном времени отслеживать процессы, происходящие в кристаллической структуре исследуемого образца. Иными словами, каждая из измеренных КДО является «снимком» кристалла в определенный момент времени, а с помощью их объединения в единый фильм можно в режиме реального времени наблюдать за происходящими структурными изменениями в исследуемом кристалле.

Выводы к Главе 3

Предложенная методика позволяет в режиме «реального времени» проводить анализ динамики структурных изменений в кристаллах в условиях внешних воздействий, причем она позволяет существенно увеличить временное разрешение при проведении экспериментов относительно гониометрических систем: вплоть до 5 порядков относительно существующих гониометрических

систем. Показаны возможности методики при исследовании кристаллов в условиях статических и динамических нагрузок, в том числе проведены исследования кристалла кремния, подвергнутого одноосной статической механической нагрузке и кристаллов фторида лития, подвергнутых интенсивной ультразвуковой динамической нагрузке. Показано, что предложенная методика позволяет получать результаты, принципиально недоступные при использовании традиционных подходов, в том числе экспериментально зарегистрированы обратимые изменения в кристаллах фторида лития с временным разрешением порядка секунд на лабораторном дифрактометре.

Однако с помощью двухкристальной дифрактометрии, как уже упоминалось в предыдущем разделе, нельзя определить природу происходящих с кристаллической структурой изменений, можно лишь увидеть, что они происходят на качественном уровне. Полученные в данной главе наработки могут быть использованы при разработке методик проведения экспериментов с временным разрешением в трехкристальной схеме рентгеновской дифракции. Соответствующие материалы представлены в пятой главе настоящей работы.

Глава 4. Исследования в режиме «реального времени» процессов деформации в кристаллах при динамических воздействиях с помощью трехволновой рентгеновской дифрактометрии.

При проведении экспериментов в двухкристальной схеме рентгеновской дифракции, как с помощью гониометрических систем, так и с помощью предложенных в прошлой главе адаптивных элементов существует традиционная проблема, связанная с невозможностью определения фазы рентгеновских волн, т.к. в процессе экспериментов регистрируется только амплитуда дифрагированного рентгеновского излучения. Одним из немногих способов выявления фазы рентгеновских волн является случай многоволновой дифракции [121, 122], при которой наблюдается интерференция однократно дифрагированной волны с волной, переотраженной несколькими системами кристаллических плоскостей в тот же самый рефлекс.

Ранее уже было показано, что метод многоволновой дифракции (МД) может использоваться для изучения пространственного распределения дефектов кристаллической структуры вдоль поверхности и в объеме образца на примере кристалла парателлуриата [123, 124].

Остается актуальным вопрос о возможности практической реализации прецизионного сканирования и перестройки области многоволнового взаимодействия. Одним из возможных способов является применение рентгеноакустического метода управления параметрами рентгеновского пучка [125, 126], позволяющего осуществлять угловую или спектральную перестройку рентгеновского пучка с временным разрешением вплоть до 3 мкс. Ранее уже было показано, что ключевым недостатком данного метода является ограниченный диапазон возможной угловой перестройки, составляющий порядка 100 угл.с, лимитирующий возможности рентгеноакустической методики при исследовании, например, дефектных кристаллов с широкими пиками КДО. Однако исследования области многоволнового взаимодействия не требуют больших диапазонов, на первый план выходит быстрое и

прецизионное сканирование в весьма ограниченном угловой диапазоне, что делает использование рентгеноакустического метода крайне перспективным. В данной главе показано влияние ультразвуковых колебаний на многоволновое взаимодействие в кристалле-пьезоэлектрике – парателлурите (TeO_2), в котором ранее уже изучалась многоволновая дифракция, в том числе и на лабораторном источнике. Показана возможность управления параметрами пучка без необходимости одновременной подстройки отражений сразу в нескольких направлениях с помощью сложных механических систем поворота образца.

4.1. Трехволновая рентгеновская дифракция в кристаллах TeO_2

В настоящей работе для реализации многоволновой дифракции в кристалле использована схема высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Изучался случай трехволновой компланарной геометрии дифракции, когда отражения от трех систем атомных плоскостей происходят в одной и той же плоскости рассеяния. Отражения от двух систем плоскостей регистрируются в эксперименте, третье отражение является связующим и определяет трехволновое взаимодействие в кристалле [122]. Более подробно данный случай был рассмотрен в первой главе, в разделе, посвященном многоволновой рентгеновской дифракции.

Помимо способа, описанного в разделе 1.7, существует также еще одна возможность реализации трехволновой дифракции в лабораторных условиях при $\Psi_0 > 0$ с помощью модуляции величины межплоскостного расстояния Δd в кристалле. На практике модуляция Δd осуществляется путем создания деформаций кристаллической решетки различного рода, например с помощью ультразвуковых колебаний. Наиболее эффективная модуляция достигается, когда $d_{h_1k_1l_1}$ практически не меняется, а $d_{h_2k_2l_2}$ меняется существенно, что приводит к изменению расстояния O_1O_2 и угла Брэгга θ_2 и позволяет реализовать перестройку условий дифракции вблизи трехволновой области взаимодействия. Более подробно методика возбуждения ультразвуковых колебаний и модуляции параметра Δd в исследуемом кристалле описывается в

[127]. Ключевым преимуществом такого подхода, в отличие от азимутальной перестройки, является сохранение изначальной юстировки образца, что позволяет сохранить компланарность рентгенодифракционной схемы.

4.2. Схема эксперимента

Все эксперименты проводились в двухкристальной схеме рентгеновской дифракции, собранной на базе лабораторного дифрактометра ТРС-1. Экспериментальная схема представлена на рис. 38. Возможность модульной модернизации дифрактометра ТРС позволила добавить в экспериментальную конфигурацию второй детектор для одновременного наблюдения пары рефлексов 220, 371, а возможность прецизионного перемещения кристалла на гониометре позволяла осуществлять продольное сканирование образца.

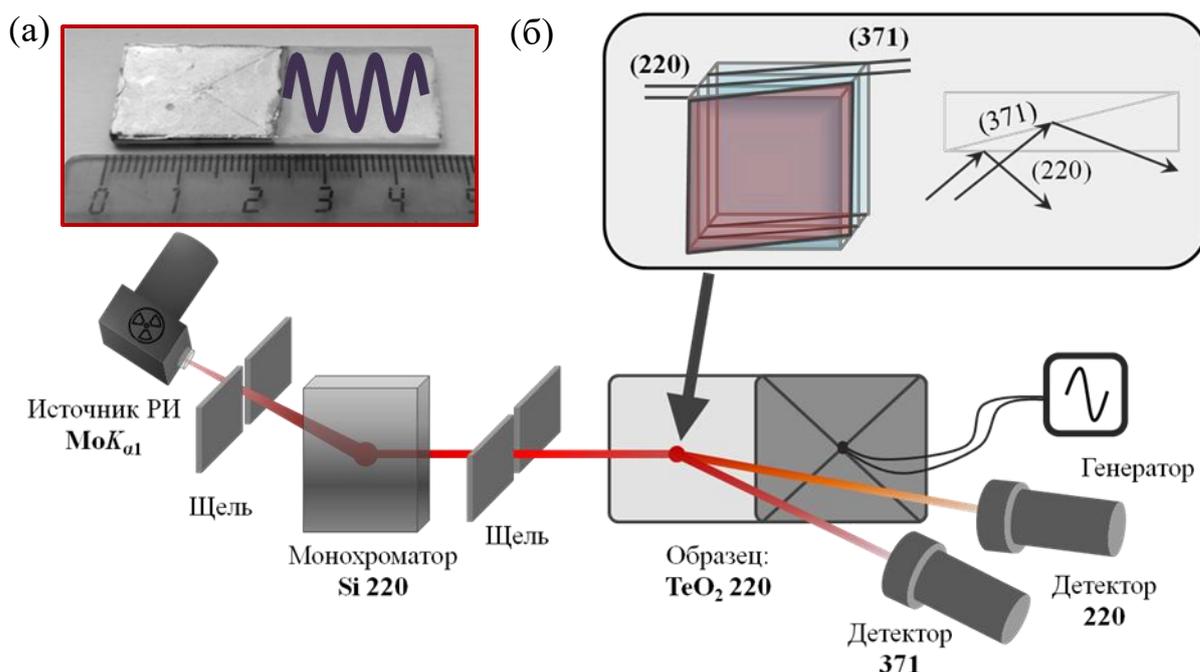


Рис. 38. Образец – рентгеноакустический резонатор на основе кристалла парателлуриата (а). Двухкристальная параллельная схема для проведения исследований многоволновой дифракции, реализованная на базе ТРС (б).

Источником излучения являлась лабораторная рентгеновская трубка с молибденовым анодом. С помощью совершенного кристалла кремния (отражение 220, угол Брэгга 10.64°), используемого в качестве монохроматора, и двух механических щелей шириной 0.15 мм выделяли линию MoK_{α1}.

Излучение направляли на исследуемый кристалл парателлурита, расположенный на втором гониометре. Угол падения рентгеновских лучей на образец составлял 12.04° , а двойные углы Брэгга для установки детекторов – 24.08° , 68.58° относительно падающего пучка. Слабый рефлекс 371 регистрировали с помощью схемы совпадения, позволяющей анализировать не только интегральную интенсивность дифракционного отражения, но и регистрировать интенсивность дифракции в определенных фазах колебаний, например, в фазах максимального растяжения или сжатия.

Наиболее удобной конфигурацией образца для возбуждения низкочастотных ультразвуковых колебаний на основной резонансной частоте при использовании пьезоэлектрических кристаллов с высоким коэффициентом электромеханической связи является монокристалл, при которой одна часть кристалла используется для возбуждения колебаний, а другая – для дифракции рентгеновских лучей [4]. В настоящей работе использован резонатор, изготовленный из кристаллической пластинки с размерами $47.67 \times 15.02 \times 1.54$ мм (рис. 38а), которая была вырезана из кристалла, выращенного методом Чохральского на установке, позволяющей получать высококачественные кристаллы диаметром до 50 мм, не содержащие двойников. Широкие грани перпендикулярны направлению $[110]$ и наполовину покрыты токопроводящим слоем (серебряная паста). При приложении переменного электрического поля в пластине возбуждаются ультразвуковые колебания вдоль оси $[\bar{1}10]$. В данной геометрии локальные искажения решетки должны слабо сказываться на рефлексе 220, основную роль будет играть эффект Пуассона. Изменяться будут рефлекс 371 и связующий рефлекс 151.

4.3. Численное моделирование колебаний. Полученные результаты.

Амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) получившегося резонатора измерена с помощью электронного анализатора цепей, реализованного на основе осциллографа с трекинг-генератором (TiePie HS5). На рис. 39а приведена часть АЧХ, содержащая резонансную частоту, которая составляла

118.5 кГц. Все измерения в условиях ультразвуковых колебаний проведены при данной частоте. Области с максимальными относительными деформациями в кристалле были определены путем анализа уширения кривой дифракционного отражения (КДО), полученной для разных участков кристалла при продольном сканировании [12]. На рис. 39б показано распределение полуширины КДО по длине пластины в направлении $[\bar{1}10]$ при выключенном (черная кривая) и включенном (красная кривая) ультразвуке. Видно, что распределение имеет сложный характер, и деформации существенно изменяются от одной точки к другой. Для выяснения причин возникновения данных особенностей с помощью метода конечных элементов [128] проводилось численное моделирование акустических полей в резонаторе, изготовленном из кристалла парателлурита.

Расчеты показали, что в используемом резонаторе на самом деле возбуждается не чистая мода колебаний (о возникновении которой можно судить по анализу АЧХ), а смешанные колебания со смещениями по всем трем направлениям. Смещения распределены неоднородно, что и приводит к сложной картине распределения искажений по объему пластины, значительно отличающейся от той, что предсказывает простая одномерная модель. Более подробно информация о расчетах представлена в [3].

Из анализа распределения полуширины КДО по длине пластинки при выключенном ультразвуке хорошо видно, что оно достаточно равномерное, что говорит о высоком качестве используемого в работе кристалла парателлурита. При приложении переменного электрического сигнала на резонансной частоте 118.5 кГц распределение полуширины вдоль кристалла существенно изменилось. Оно похоже по форме на распределение, полученное при исследовании резонатора на основе кварца–германия [3], что связано, по-видимому, с наличием паразитных мод колебаний.

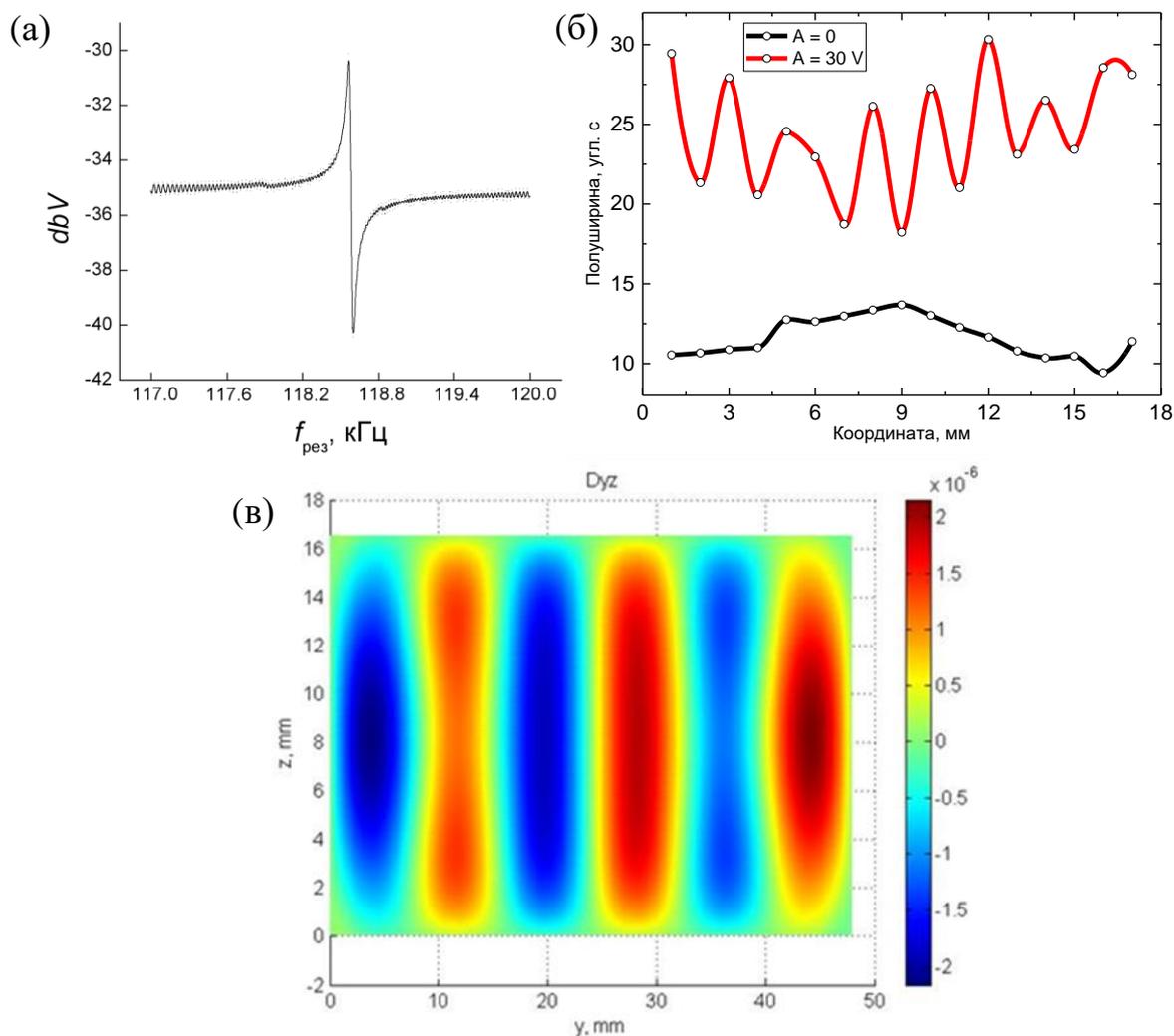


Рис. 39. АЧХ резонатора TeO_2 (а). Результаты продольного сканирования готового резонатора без звука (1) и со звуком (2, 3) (б). Результаты численного моделирования колебаний в резонаторе на частоте 117 кГц (в).

Ранее было установлено, что воздействие достаточно интенсивного ультразвука приводит к созданию метастабильной дефектной структуры, которая релаксирует в исходное состояние при выключении ультразвука [120]. В настоящей работе данный эффект проявился в том, что со временем при возбужденных ультразвуковых колебаниях полуширина КДО увеличилась более чем на 30%, при отключении ультразвука кристалл вернулся в исходное состояние (рис. 39). Исследования многоволновых взаимодействий проводились в области, соответствующей максимальному уширению КДО (рис. 39, точка с координатой 12 мм), спустя длительное время нахождения

кристалла под ультразвуковой нагрузкой, когда полуширина уже не увеличивалась.

В дальнейшем проводили юстировку и настройку экспериментальной схемы по азимутальному углу для второго, слабого рефлекса 371. Начальная точка азимутального сканирования была выбрана исходя из условия расстояния между максимумами пиков порядка 100 угл. с (рефлексы 220 и 371 только начинают вовлекаться в многоволновую дифракцию). Затем с азимутальным шагом 10 угл. мин для каждой точки проводили серию из пяти экспериментов – ω -сканирование, осуществляемое с помощью поворота гониометра в следующих случаях: ультразвук выключен; ультразвук включен; при включенном ультразвуке и задействованной системе стробоскопической регистрации три сканирования для каждой фазы ультразвуковых колебаний – “нейтральной”, фазы максимального растяжения и фазы максимального сжатия. Здесь приведены лишь некоторые, самые наглядные результаты для точек с азимутальной подстройкой 0, 30, 40 и 80 угл. мин. На рис. 40 (а,б) представлены результаты, полученные при выключенном ультразвуке (исходное состояние) и при нулевой фазе колебаний, когда кристалл находится в невозмущенном состоянии. На рис. 40 (в,г) представлены результаты, полученные для двух противоположных фаз колебаний. На всех графиках узкий пик – отражение 220, широкий пик – отражение 371.

Из полученных результатов можно сделать несколько выводов. Результаты хорошо согласуются в случае кристалла, не подвергнутого ультразвуковой деформации, и нулевой фазы колебаний, т.е. в случае “невозмущенного” состояния кристалла. На рис. 40 отчетливо видна разница между противоположными фазами колебаний.

Наиболее заметно это в точке с азимутальной подстройкой (+30 угл. мин), в области центра совпадения пиков – в разных фазах происходит сдвиг одного пика относительно другого, многоволновое взаимодействие при этом сохраняется. Это дает возможность контролируемо изменять область

многоволнового взаимодействия и открывает новые перспективы для проведения прецизионных экспериментов в этом направлении. Стоит также отметить, что влияние ультразвуковых колебаний на пик 220 минимально, и основные изменения происходят именно с пиком 371, что полностью согласуется с теоретической моделью.

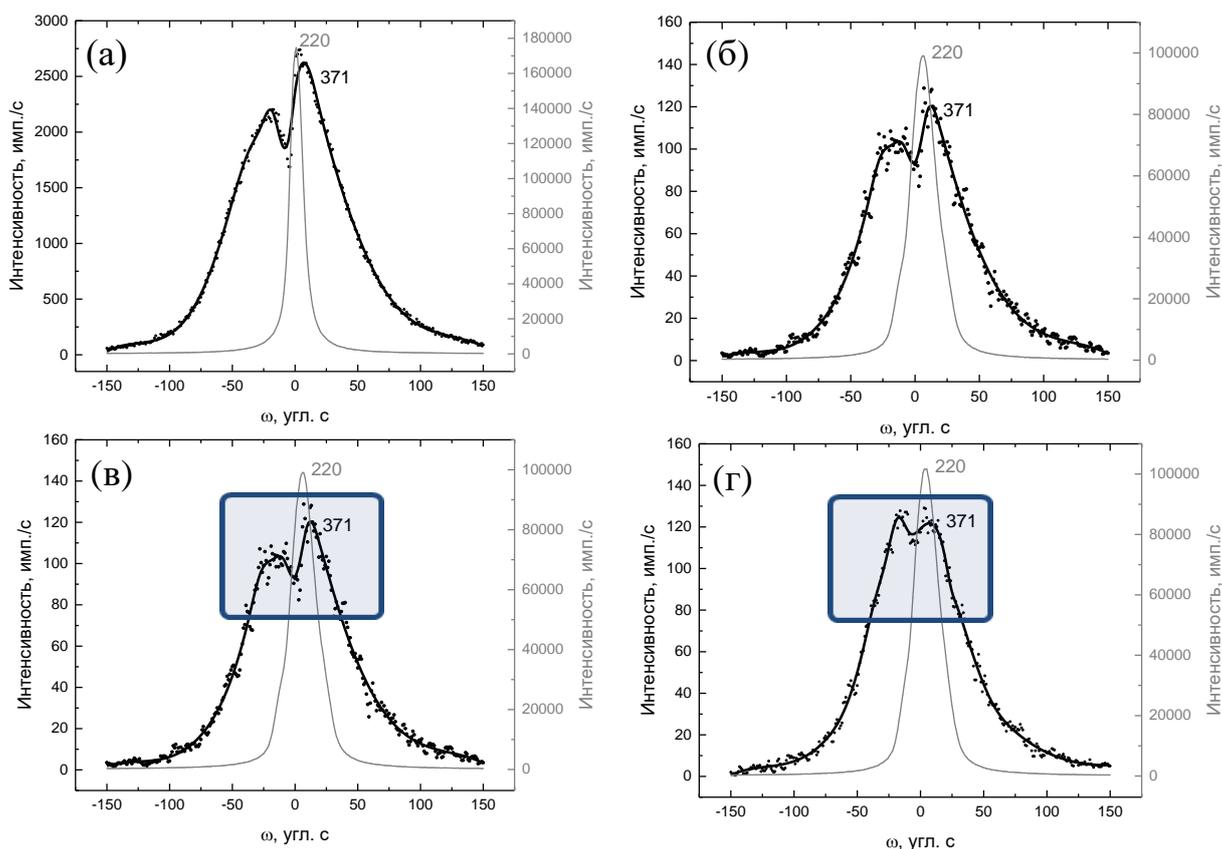


Рис. 40. Результаты сканирования области многоволновой дифракции кристалла парателлуриата, пара (220, 371), в условиях внешней ультразвуковой нагрузки в различных режимах; (а): интегральный; (б): стробоскопический (фаза 0); (в): стробоскопический (фаза -90); (г): стробоскопический (фаза +90).

Выводы к Главе 4.

Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что низкочастотные ультразвуковые колебания изменяют взаимное расположение дифракционных пиков и изменяют картину рассеяния в условиях многоволновой дифракции, что дает возможность подстраивать условия многоволнового взаимодействия и находить оптимальные точки для контроля

дефектной структуры без использования большого количества шагов сканирования. Анализ области многоволнового взаимодействия лучей показал, что даже небольшие изменения структуры вне зависимости от направления вызывают значительные изменения картины рассеяния, что можно использовать, например, для диагностики нанослоев с деформациями в латеральных направлениях. В дальнейшем планируется также провести аналогичные эксперименты на синхротронном источнике, позволяющем осуществлять гибкую настройку по энергии и длине волны используемого излучения.

Еще одним перспективным направлением может стать настройка бездисперсионной схемы для слабого рефлекса, что позволит уменьшить влияние аппаратной функции на уширение КДО слабого рефлекса и тем самым детально изучить эффекты, связанные с влиянием ультразвуковой модуляции на область многоволнового взаимодействия.

Многоволновую дифракцию также можно использовать для пространственного разделения пучков, а изменение профиля кривой вследствие наложения рефлексов и возможность быстрой перестройки схемы с помощью ультразвука позволяют рассматривать такие элементы в качестве потенциальных рентгенооптических устройств в линиях задержки и разделения сигнала для синхротронных источников и лазеров на свободных электронах.

Таким образом, были впервые проведены исследования многоволновой дифракции в кристаллах в условиях внешних ультразвуковых воздействий на примере кристалла парателлуриата, был обнаружен эффект существенного изменения дифракционной картины рассеяния в области многоволнового взаимодействия при ультразвуковой нагрузке. Показано, ультразвуковая модуляция может использоваться для перестройки области многоволнового взаимодействия.

Глава 5. Времяразрешающая трехкристальная рентгеновская дифрактометрия.

5.1. Трехкристальная рентгеновская дифрактометрия

Зачастую при проведении экспериментов с помощью метода двухкристальной дифрактометрии возникает проблема невозможности однозначной интерпретации получаемых результатов. Это связано с тем, что получаемые данные (КДО) имеют очень общий, интегральный характер и не позволяют получать информацию о природе возникающих изменений. В случае, когда получение соответствующей информации является необходимым используется метод трехкристальной рентгеновской дифрактометрии [10-13].

В отличие от двухкристальной, трехкристальная дифрактометрия позволяет регистрировать не отдельные пики КДО, а целые наборы из КДО, которые могут быть объединены в двумерные изображения, являющиеся образом узлов обратного пространства исследуемого кристалла, называемые картами обратного пространства (КОП). По анализу регистрируемых карт можно сделать вывод о степени дефектности исследуемого образца, определить природу возникающих структурных изменений, разделяя вклады в картину рассеяния от различных источников, например точечных дефектов, деформаций (изменений межплоскостного расстояния) и от локальной разориентации и мозаичности кристалла.

Принципиальная конфигурация трехкристальной схемы включает в себя кристалл-монохроматора, образец и кристалл-анализатора. Измерение КОП происходит путем регистрации интенсивности дифрагированного рентгеновского пучка в окрестностях точного брэгговского положения для кристаллов образца и анализатора. По аналогии с двухкристальным экспериментом, обычно для этого используются гониометрические системы, обладающие ограниченным быстродействием и точностью. Регистрация одной карты на таких приборах может занимать десятки сотни минут. Поэтому несмотря на уникальные возможности методики трехкристальной

дифрактометрии, существует серьезное ограничение по ее применению для исследования динамики структурных изменений в кристаллах, требующей проведения быстрых измерений.

Как уже упоминалось в первой главе настоящей работы, на сегодняшний день не существует универсального решения, позволяющего проводить исследования динамики структурных изменений в кристаллических материалах с субсекундным (от секунд до микросекунд) временным разрешением, поэтому дальнейшее развитие методики трехкристальной дифрактометрии в этом направлении представляется крайне интересной задачей. Одним из путей является использование адаптивных изгибных элементов рентгеновской оптики (АЭРО) [129, 130], изготовленных из кристаллов ниобата лития с бидоменной структурой [118, 131], которые ранее уже применялись при модернизации методики проведения экспериментов в двухкристальной рентгенооптической схеме [132], где с их помощью было достигнуто существенное (на несколько порядков) увеличение быстродействия относительно гониометрических систем при проведении экспериментов на лабораторном источнике излучения.

В данной главе представлены результаты, полученные в рамках проведения экспериментов по регистрации карт обратного пространства с помощью адаптивных элементов рентгеновской оптики, а также приведено их сравнение с результатами, полученными с применением традиционного метода регистрации КОП с помощью гониометрического сканирования.

5.2. Схема эксперимента

Для проверки возможности экспериментальной реализации времяразрешающей трехкристальной дифрактометрии с помощью адаптивных элементов рентгеновской оптики был выбран эксперимент, аналогичный описанному в третьей главе данной работы. Изучался совершенный кристалл кремния, подвергнутый одноосной статической механической нагрузке. Эксперименты проводились на модернизированном дифрактометре ТРС производства СКБ РАН, который был дополнительно оснащен узлом

адаптивного элемента в положении монохроматора, а также плечом третьего кристалла, используемом для кристалла-анализатора. Экспериментальная схема, используемая в процессе проведения измерений, представлена на рис. 41.

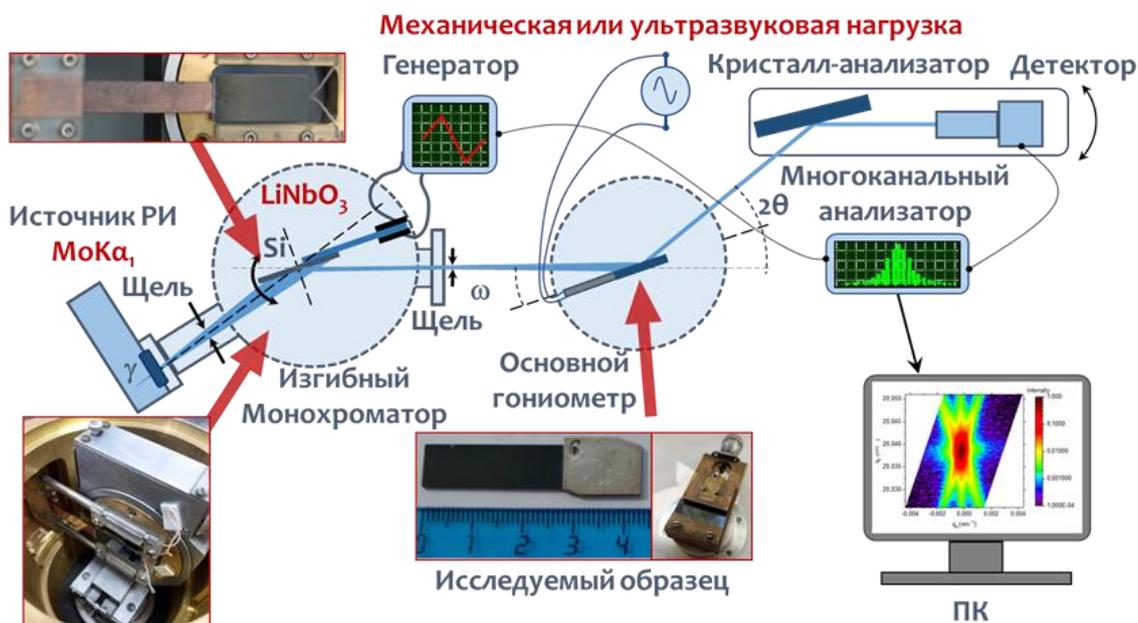


Рис. 41. Экспериментальная схема для регистрации карт обратного пространства на базе дифрактометра ТРС, позволяющая проводить эксперименты как с помощью поворота гониометра, так и с помощью адаптивного элемента рентгеновской оптики.

В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с молибденовым анодом, из спектра излучения которого с помощью механических щелей выделялась спектральная линия $MoK_{\alpha 1}$. Монохроматор – совершенная кристаллическая пластинка кремния, закрепленная на изгибном кристалле ниобата лития. При проведении измерений с помощью гониометра электрический сигнал на изгибный кристалл не подавался, он выступал в роли обычного монохроматора. Кристалл-анализатор – кремний (111), закреплялся на специальном плече вместе с детектором, в процессе сканирования они одновременно перемещались вокруг оси 2θ .

В качестве управляемого элемента использовался монолитный бидоменный элемент с размерами $75 \times 10 \times 0.5$ мм, который был изготовлен из

монокристаллической пластины ниобата лития по особой технологии [119], с предварительно нанесенными методом магнетронного распыления электродами. Рентгенооптические свойства кристалла ниобата лития не позволяли проведение прецизионных экспериментов, поэтому для управления параметрами дифрагированного рентгеновского пучка использовался совершенный кристалл кремния размерами $26.5 \times 10 \times 0.5$ мм и рабочей поверхностью (111), который закреплялся на бидоменном элементе с помощью торцевой склейки (рис. 42). Перед измерениями изгибный элемент был откалиброван и подготовлен к работе, более подробно процесс калибровки описан в [133, 134].



Рис. 42. Фотография используемого адаптивного элемента, а также его схематичное изображение.

Электрический управляющий сигнал имел треугольную форму для удобства точного определения отклонения изгибного кристалла в зависимости от фазы управляющего электрического сигнала. Амплитуда электрического сигнала, подаваемого на изгибный элемент, была равна 75 В, диапазон углового сканирования составлял 60.8 угл. с.

В качестве образца был выбран совершенный кристалл кремния, с которым ранее проводились аналогичные исследования в двухкристальной схеме. Измерения проводились в геометрии Лауэ (на просвет), использовался рефлекс 111, что позволило получить информацию об объемной структуре дефектов, а также нивелировать вклад дисперсии при проведении экспериментов, т.к. для изгибного элемента, образца и кристалла-анализатора использовался один и тот же рефлекс рефлекс 111, угол Брэгга которого составляет 6.4945° .

В настоящей работе измерения карт обратного пространства проводились для трех степеней нагрузки на исследуемый образец при статическом механическом одноосном сжатии, аналогичном описанному ранее в [132]. Были получены результаты сканирования обратного пространства при помощи АЭРО в трехкристальной рентгенооптической схеме и проведено их сравнение с результатами обычного ω - 2θ гониометрического сканирования.

5.3. Регистрация карт обратного пространства с помощью адаптивного элемента

Методика регистрации карт обратного пространства с помощью гониометрической системы подробно описана в разделе 1.5. В случае сканирования при помощи АЭРО эксперимент проводился в трехкристальной рентгенооптической схеме, показанной на рис. . 43а. Регистрация рентгеновского излучения осуществлялась с помощью специальной системы набора данных, которая состоит из многоканального анализатора, регистрирующего интенсивность рентгеновского излучения в зависимости от напряжения, подаваемого на изгибный кристалл электрического сигнала определенной частоты и точечного сцинтилляционного детектора. Прикладывая электрическое поле к АЭРО и таким образом меняя угол падения рентгеновского пучка на образец (вместо поворота образца при помощи гониометра) при серии фиксированных ω положений образца также можно получить карту узла обратного пространства, получив набор точек с координатами (номер канала, ω).

При таком способе сканирования угол падения α_i рентгеновского пучка на образец изменяется не только при помощи поворота образца вокруг оси ω , но и при помощи изгибного монохроматора, из-за чего направления сканирования в обратном пространстве заданы по другому, как показано на рис.. 43 (б,в).

Таким образом, вид полученных массивов данных будет различаться. В ходе экспериментов также были получены результаты для β - 2θ сканирования. Такой способ представляет собой комбинацию частей уже описанных типов сканирования, как показано на рис. . 43г.

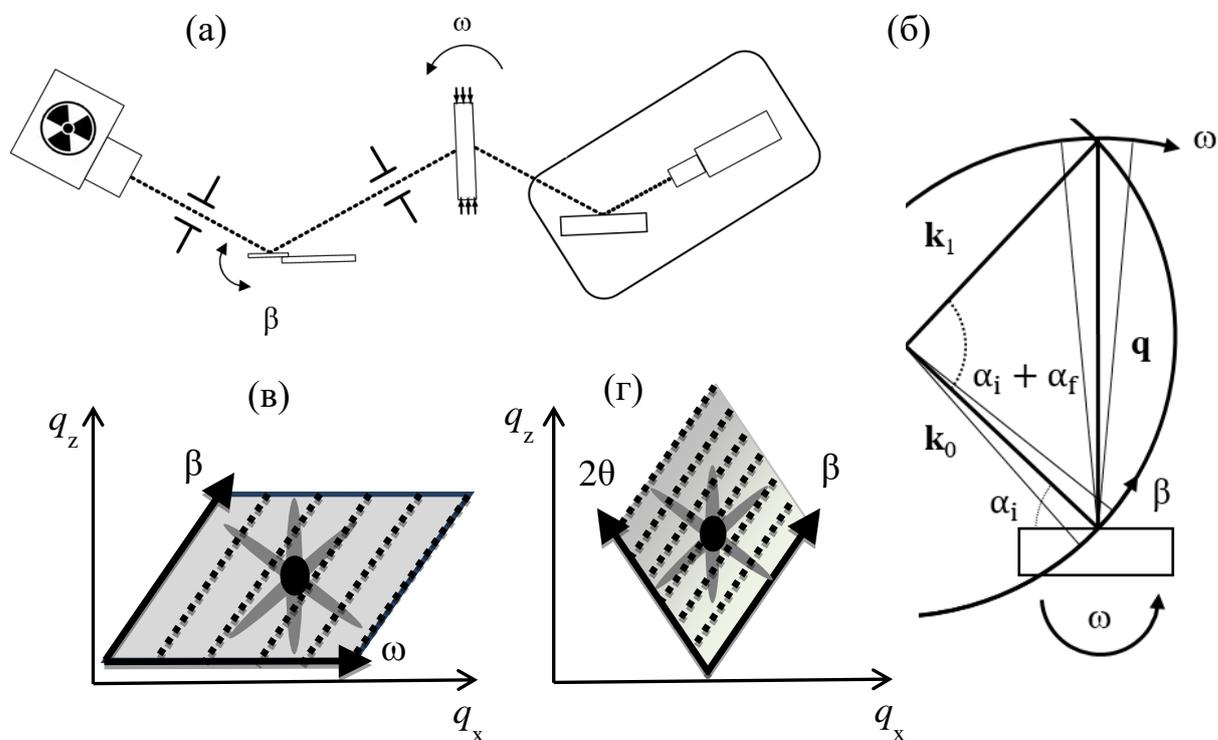


Рис. 43. Трехкристальная бездисперсионная схема, используемая в эксперименте, в которой управление рентгеновским пучком осуществляется с помощью адаптивного изгибного рентгенооптического элемента, используемого в качестве монохроматора (а). Порядок сканирования обратного пространства в случае АЭРО сканирования (б). β - ω сканирование в масштабе узла обратного пространства, где β – угол, определяемый положением изгибного монохроматора (в). β - 2θ сканирование в масштабе узла обратного пространства (г).

Чтобы иметь возможность представить полученные с помощью АЭРО данные в координатах обратного пространства (q_x , q_z), сначала необходимо провести калибровку. Калибровка представляет собой пересчет данных, полученных при помощи многоканального анализатора из зависимости от номера канала в зависимость от углового положения монохроматора.

КОП состоит из набора КДО, поэтому коэффициент пересчета определяется на основании сравнения двух зарегистрированных

последовательно КДО при помощи вращения гониометра и с использованием АЭРО в одинаковых условиях. Каждому каналу соответствует определенная величина напряжения (т.е. фазы управляющего сигнала), которую можно пересчитать в угловое отклонение, подобрав такое значение коэффициента пересчета, при котором полученные кривые совпадают по своей форме и полуширине.

Данные, полученные при помощи гониометрического и изгибного сканирований, находятся в разных системах угловых координат. Чтобы иметь возможность сравнить экспериментальные результаты, необходимо перейти к общей системе координат обратного пространства (q_x, q_z). Для перехода из ω - 2θ координат в случае сканирования с использованием гониометра применялись следующие формулы:

$$k = 2\pi/\lambda \quad (5.1)$$

$$q_x = k(\cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)) \quad (5.2)$$

$$q_z = k(\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f)) \quad (5.3)$$

$$\alpha_i = \omega \quad (5.4)$$

$$\alpha_f = 2\theta - \omega \quad (5.5)$$

Где λ – длина волны рентгеновского излучения, α_i – угол падения пучка рентгеновского излучения на образец по отношению кристалла-образца, α_f – угол отраженного от образца пучка рентгеновского излучения относительно кристалла-образца.

В случае использования изгибного элемента сначала необходимо перевести каналы в углы, откалибровав элемент. Для обработки данных, полученных с использованием изгибного рентгенооптического элемента, формулы были модифицированы исходя из геометрии рентгенооптической схемы эксперимента. В случае (β, ω) сканирования:

$$\alpha_i = \beta + \omega \quad (5.6)$$

$$\alpha_f = \omega \quad (5.7)$$

Где β – угол, определяемый положением изгибного монохроматора.

В случае $(\beta, 2\theta)$ сканирования $\alpha_i = \beta$ и $\alpha_f = 2\theta$.

5.4. Полученные результаты

Полученные при помощи сканирования гониометром (сканирование по ω при фиксированном 2θ) и сканирования изгибным монохроматором (сканирование изгибным монохроматором при фиксированном 2θ) карты обратного пространства кристалла кремния представлены на рис.. 44.

Известно, что карты обратного пространства в отличие от КДО позволяют определять происхождение деформаций в кристалле и отделять изменения межплоскостного расстояния от общей мозаичности кристалла. Как показано на рис. . 44, с увеличением силы сжатия размеры узла обратного пространства кристалла кремния увеличиваются по координатам q_x и q_y . В данном случае, изменение межплоскостного расстояния обусловлено влиянием статической механической нагрузки, а увеличение мозаичности обусловлено изгибом кристаллической пластины. Подробнее это можно оценить по данным, представленным в таблице 1.

Таблица 1. Полуширина на полувысоте вертикального и горизонтального сечений карты обратного пространства в точке максимальной интенсивности и значения межплоскостного расстояния.

Степень сжатия	Гониометрическое сканирование			Сканирование адаптивным рентгенооптическим элементом		
	Вертикальное сечение, $q_z, \text{nm}^{-1} \cdot 10^5$	Горизонтальное сечение, $q_x, \text{nm}^{-1} \cdot 10^6$	Межплоскостное расстояние, Å	Вертикальное сечение, $q_z, \text{nm}^{-1} \cdot 10^5$	Горизонтальное сечение, $q_x, \text{nm}^{-1} \cdot 10^6$	Межплоскостное расстояние, Å
Без сжатия	276±6	309±6	3,13496	257±5	225±5	3.13535
Умеренное сжатие	296±6	402±8	3,13563	298±6	375±8	3.13547
Сильное сжатие	328±7	765±15	3,13590	336±7	719±14	3.13558

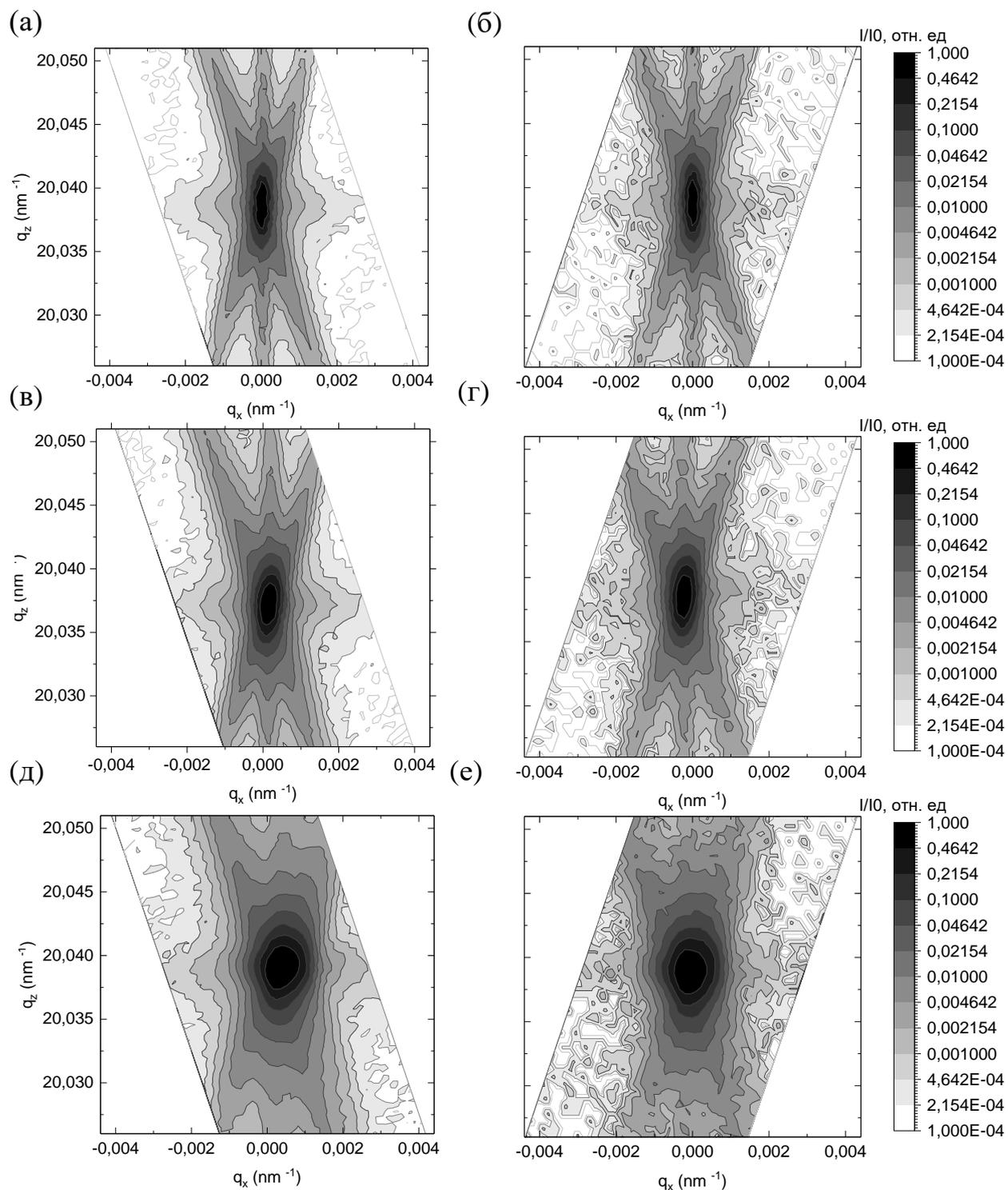


Рис. 44. КОП, полученные с помощью гониометра (слева) и АЭРО (справа) без сжатия (а,б), с умеренным сжатием (в,г), с сильным сжатием (д,е).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод об идентичности результатов, полученных с помощью обоих способов. Межплоскостные расстояния были рассчитаны из положения максимума интенсивности

рентгеновского излучения. Теоретическое значение межплоскостного расстояния для кремния (111) составляет 3.1355 Å.

Также нужно отметить, что в отличие от сканирования при помощи гониометрических систем, сканирование при помощи АЭРО позволяет получать гораздо более высокое пространственное разрешение из-за специфики использования системы сбора данных на основе многоканального анализатора. Так как весь угловой диапазон сканирования разбивается на количество каналов, что может позволить получить пространственное разрешение на несколько порядков выше, чем возможности самых лучших гониометрических систем, поскольку предельное разрешение ограничено лишь количеством каналов используемого многоканального анализатора. В данном эксперименте угловое разрешение (шаг измерения) АЭРО составило $1,698 \cdot 10^{-5}$ градуса.

Выводы к Главе 5

Реализован метод измерения КОП с использованием изгибного элемента в качестве монохроматора в трехкристальной бездисперсионной рентгенооптической схеме. На примере модельного эксперимента показано, что результаты, полученные сканированием обратного пространства при помощи гониометра, идентичны результатам, полученным сканированием при помощи изгибного рентгенооптического элемента.

Разработанный метод исследования может быть использован как для оперативной диагностики внутренних напряжений, так и для времяразрешающих исследований различных структурных процессов внутри кристаллических материалов. При измерениях с помощью лабораторной рентгеновской трубки время, необходимое для регистрации КОП при помощи АЭРО в 12 раз меньше времени, требуемого для регистрации КОП с использованием гониометра при условии одинакового пространственного разрешения КОП. Минимальное достигнутое время регистрации одной КОП с использованием рентгеновской трубки с пространственным разрешением, достаточным для оценки качества кристаллической структуры в 1000 каналов

для АЭРО и 2 угловых секунды для кристалла-анализатора составляло 5 минут. Это время на порядок превосходит возможности традиционных методов, ограничивается относительно небольшой мощностью лабораторного источника рентгеновского излучения и может быть уменьшено на несколько порядков, например, при проведении исследований на источнике синхротронного излучения, отличающемся более высокой интенсивностью пучка. Еще одним способом для увеличения временного разрешения метода может быть использование двух АЭРО, установленных как на месте монохроматора, так и на месте анализатора, что открывает широкие возможности для времяразрешающих рентгенодифракционных экспериментов в микросекундном диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы проведен обзор ключевых методик проведения рентгенодифракционных экспериментов, включая двух- и трехкристальную рентгеновскую дифрактометрию, а также многоволновую рентгеновскую дифракцию. Показано, что на сегодняшний день не существует универсального решения, которое позволило бы проведение исследований динамики структурных изменений в кристаллах в широком диапазоне временных разрешений. Существующие ограничения не являются фундаментальными и во многом связаны со спецификой используемого экспериментального оборудования, которое применяется для перестройки параметров рентгеновских экспериментов.

Представлен обзор способов, позволяющих обойти данные проблемы, включающий в себя возможность параметрического влияния на среду распространения рентгеновского излучения. Показано, что наиболее эффективным способом модуляции является ультразвук, причем такая модуляция кристаллической решетки позволяет проводить угловую

перестройку рентгеновского пучка аналогично тому, как это происходит при обычном повороте кристалла.

Предложен новый элемент адаптивной рентгеновской оптики, использующий «изгибающую» моду колебаний; на его основе реализована методика перестройки параметров эксперимента, отличающаяся расширенным диапазоном сканирования, линейностью, воспроизводимостью. Уникальной особенностью предложенных элементов является отсутствие гистерезиса, а благодаря более широкому диапазону перестройки данный тип элементов потенциально подходит для исследования различных разупорядоченных кристаллических структур и дефектных кристаллов. Разработана методика, позволяющая использовать предложенные элементы для управляемой перестройки пространственных и спектральных характеристик рентгеновского пучка при проведении различных экспериментов. Проведена разработка оборудования, обеспечивающего применение нового класса управляемых элементов рентгеновской оптики для их применения при проведении времяразрешающих экспериментов в условиях лабораторных источников и синхротронных станций. На базе лабораторного дифрактометра ТРС разработан и создан новый лабораторный прибор – рентгеноакустический дифрактометр, позволяющий проводить исследования структурных изменений в кристаллах с временным разрешением.

Предложенная методика позволяет в режиме «реального времени» проводить анализ динамики структурных изменений в кристаллах в условиях внешних воздействий, причем она позволяет существенно (до 5 порядков) увеличить временное разрешение при проведении экспериментов относительно гониометрических систем. Предложенная методика успешно применена для исследования кристаллов в условиях как статических, так и динамических нагрузок на примере кристаллов кремния, подвергнутого статической механической нагрузке и фторида лития, подвергнутого динамической ультразвуковой нагрузке.

Показано, что низкочастотные ультразвуковые колебания изменяют взаимное расположение дифракционных пиков и изменяют картину рассеяния в условиях многоволновой дифракции, что дает возможность подстраивать условия многоволнового взаимодействия и находить оптимальные точки для контроля дефектной структуры без использования большого количества шагов сканирования. Анализ области многоволнового взаимодействия лучей показал, что даже небольшие изменения структуры вне зависимости от направления вызывают значительные изменения картины рассеяния, что можно использовать, например, для диагностики нанослоев с деформациями в латеральных направлениях. В дальнейшем планируется также провести аналогичные эксперименты на синхротронном источнике, позволяющем осуществлять гибкую настройку по энергии и длине волны используемого излучения.

Впервые проведены исследования многоволновой дифракции в кристаллах в условиях внешних ультразвуковых воздействий на примере кристалла парателлурита, был обнаружен эффект существенного изменения дифракционной картины рассеяния в области многоволнового взаимодействия при ультразвуковой нагрузке. Показано, ультразвуковая модуляция может использоваться для перестройки области многоволнового взаимодействия.

Также с помощью предложенной методики реализован метод измерения КОП с использованием изгибного элемента в качестве монохроматора в трехкристальной бездисперсионной рентгенооптической схеме. На примере исследования кристалла кремния, подвергнутого одноосной статической нагрузке, показано, что результаты, полученные путем сканирования обратного пространства при помощи гониометра, идентичны результатам, полученным сканированием при помощи изгибного рентгенооптического элемента.

Разработанный метод исследования может быть использован как для оперативной диагностики внутренних напряжений, так и для времяразрешающих исследований различных структурных процессов внутри кристаллических материалов. Достигнуто минимальное время регистрации

одной КОП с помощью адаптивного элемента менее 5 минут, что на порядок превосходит возможности традиционных методов и ограничивается только относительно небольшой мощностью лабораторного источника рентгеновского излучения. Быстродействие методики может быть существенно увеличено, например, при проведении исследований на источнике синхротронного излучения, отличающемся более высокой интенсивностью пучка. Еще одним способом для увеличения временного разрешения метода может быть использование двух АЭРО, установленных как на месте монохроматора, так и на месте кристалла-анализатора, что открывает широкие возможности для времяразрешающих рентгенодифракционных экспериментов в микросекундном диапазоне.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый элемент адаптивной рентгеновской оптики, использующий «изгибающую» моду колебаний; на его основе реализована методика перестройки параметров эксперимента, отличающаяся расширенным диапазоном сканирования, линейностью, воспроизводимостью;

2. Развита методика, позволяющая в реальном времени проводить анализ динамики дефектной структуры кристаллов в условиях внешних воздействий, достигнуто существенное увеличение временного разрешения (до 100 микросекунд) относительно гониометрических систем;

3. Разработанная методика применена для изучения динамики структурных изменений в кристаллах кремния (Si) в условиях статических и в кристаллах фторида лития (LiF) в условиях динамических нагрузок с помощью двухкристальной рентгеновской дифрактометрии; обнаружен и исследован ряд уникальных эффектов, возникающих в кристаллах в условиях интенсивных ультразвуковых нагрузок;

4. Проведены исследования особенностей многоволновой области рентгеновской дифракции в кристалле парателлурита (TeO_2) в условиях ультразвуковых деформаций; показана возможность выделения определенной

фазы колебаний, что может быть использовано для изучения тонкой дефектной структуры исследуемых кристаллических материалов;

5. Разработанная методика применена для изучения структурных изменений в кристаллах кремния, подвергнутых статическим механическим нагрузкам с помощью трехкристальной рентгеновской дифрактометрии; показана возможность быстрой регистрации карт обратного пространства исследуемых кристаллов, достигнуто многократное превосходство как по точности получаемых результатов, так и по быстродействию.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.Л. Носик, М.В. Ковальчук. Рентгеновские элементы, основанные на колеблющихся кристаллах // *Поверхность*. 2000. №1. С.91-98.
- [2] Благоев А.Е., Ковальчук М.В. и др. // *Кристаллография*. 2006. Т.51. № 5. С. 779-784.
- [3] Благоев А.Е., Даринский А.Н., Ковальчук М.В. и др. // *Акустический журнал*. 2013. Т. 59. № 5. С. 561.
- [4] Благоев А.Е., Просеков П.А., Таргонский А.В. и др. // *Кристаллография*. 2015. Т. 50. № 2. С. 189.
- [5] Б.К.Вайнштейн. Современная кристаллография // Т.І. Наука. 1979. Москва.
- [6] Л.А.Асланов. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа // Изд-во МГУ. 1982. Москва.
- [7] Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Мир*. 1987. Москва.
- [8] Я.В.Зубавичус, Ю.Л.Словохотов. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях // *Успехи химии*. 2001. №70 Т.5. С. 429-463
- [9] Л.А.Асланов. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа // Изд МГУ. 1982. Москва.
- [10] Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокорастворяющая рентгеновская дифрактометрия и топография. // СПб.: Наука. 2002. 274 с.
- [11] Holy V., Pietsch U., Baumbach T. High-Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers. // Springer. 1999. 253 p.
- [12] Iida, A. and Kohra, K. Separate measurements of dynamical and kinematical X-ray diffractions from silicon crystals with a triple crystal diffractometer. // *Phys. stat. sol. (a)*. 1979. Vol. 51. P.533-542.
- [13] А.Ю. Серегин, П.А. Просеков, Ф.Н. Чуховский и др. Экспериментальное и теоретическое исследование трехкристальной схемы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии в методе картирования обратного пространства // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 4. С. 521-528
- [14] He В. В. Two-Dimensional X-Ray Diffraction. // Wiley. 2009. 426 p.
- [15] Fewster P. F. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. V. 22. P. 69.
- [16] P. F. Fewster, N. L. Andrew // *J. Appl. Cryst.* 1995. № 28. P. 451-458.
- [17] P. P. Ewald. Zur Begründung der Kristalloptic, Teil 1 // *Ann. Phys.* 1916. Vol. 49. P. 1-38
- [18] P. P. Ewald. Zur Begründung der Kristalloptic, Teil 2 // *Ann. Phys.* 1916. Vol. 49. P. 117-143

-
- [19] P. P. Ewald. Zur Begründung der Kristalloptik, Teil 3 // Ann. Phys. 1917. Vol. 54. P. 519-597
- [20] M. Laue. Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften, Vol. 10. // Berlin, Springer. 1931. P. 133-158
- [21] M. Laue, Röntgenstrahl-Interferenzen. // Akademische Verlag. Frankfurt, 1960.
- [22] P. Penning. Dynamical Theory for Simultaneous X-Ray Diffraction // Advances in X-Ray Analysis. 1967. Vol. 10, N.Y., Plenum Press. P. 67-79.
- [23] P. Penning. Dynamical Theory for Simultaneous X-ray Diffraction. Part 2. Application to the Three-Beam Case // Philips Res. Rep. 1968. Vol. 23 P. 12-24.
- [24] P. Penning, D. Polder. Dynamical Theory for Simultaneous X-ray Diffraction. Part 1. Theorems Concerning the n-Beam Case // Philips Res. Rep. 1968. Vol. 23. P.1-11.
- [25] A. M. Afanasev, V. G. Kohn. On the Theory of Simultaneous X-Ray Diffraction // Acta Cryst. A. 1976. Vol. 32. P.308-310.
- [26] R. Hoier, A. Aanestad. Three-beam effects in Pendellosung fringes // Acta Cryst. A. 1981. Vol. 37 P. 787-794.
- [27] R. Hoier, K. Marthinsen, "Effective structure factors in many-beam X-ray diffraction - use of the second Bethe approximation" // Acta Cryst. A. 1983. Vol. 39. P. 854-860.
- [28] K. Marthinsen, R. Hoier, "Many-Beam Effects and the Phase Information in Electron Channeling Patterns", Acta Cryst. A., 1986, 42, 484-492
- [29] Colella R., Multiple diffraction of X-rays and the phase problem. Computational procedures and comparison with experiment// Acta Cryst. 1974. Vol. A30. P.413-423.
- [30] Kohn V.G., On the theory of the Bragg reflection in the case of multiple x-ray diffraction// Phys. Status Solidi (a). 1979. Vol. 54. P. 375-384
- [31] Chang Sh.-L., // Acta Cryst. 1979. Vol. A38. P. 543.
- [32] Kohn V.G., A theory of multiple Bragg diffraction of x-rays in multilayer crystal systems// J. Moscow Phys. Soc. 1991. Vol. 1. №4. P. 425-434.
- [33] Huang H.-H., Chang Sh.-L. Theoretical consideration on two-beam and multi-beam grazing-incidence x-ray diffraction: Nonabsorbing case // Acta Cryst. 1989. Vol. A45. P. 823-833.
- [34] Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика // М.: Наука. 1982.
- [35] Чжан Ш. Многоволновая дифракция рентгеновских лучей в кристаллах // Пер. с англ. - М.:Мир. 1987.
- [36] G. Mayer. Über Aufhellungen in Röntgenspektrogrammen // Z. Kristall. A. 1928. Vol. 66. №5/6. P. 585-636.

-
- [37] M. Reninger. Umweganregung, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen. // Z. Phys. 1937. Vol. 106. №3/4. P. 141-176.
- [38] M. Reninger. Verstärkung schwacher und Vortauschung Verbotener Rontgenreflex durch Umweganregung // Z. Naturwissensch. 1937. Vol. 25. №3 P. 43.
- [39] M. Reninger. Rontrenometrische Beitrage zur Kenntnis der Ladungsverteilung im Diamantgitter // Z. Kristall. A. 1937. Vol. 97. №1/2. P. 107-121.
- [40] Lipscomb W.N. Relative phases of diffraction maxima by multiple reflection // Acta Cryst. 1949. Vol.2. P.193-194.
- [41] Patterson A.L. A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals // Zs. Kristallogr. 1935. Vol. A90. P. 517.
- [42] Woolfson M.M. Direct methods in crystallography // Oxford: Oxford University Press. 1961.
- [43] Perutz M.F. Proc. Roy. Soc. London. // 1954. Vol. A225. P. 264.
- [44] Rossman M.G., Hodgkin D.C. The molecular replacement method, ed. Rossman M.G. // New York: Gordon and Breach. 1972.
- [45] Okaya Y., Pepinsky R. Computing methods and the phase problem in X-ray crystal analysis, ed. Pepinsky R., Robertson J.M. and Speakman J.C. // Oxford: Pergamon. 1961. P. 273.
- [46] Caticha-Ellis S. Anomalous dispersion of X-rays in crystallography // Cardiff: University College Press. 1978.
- [47] Karle J. The relative scaling of multiple-wavelength anomalous dispersion data // Acta Cryst. 1983. Vol. A39. P. 1.
- [48] Post B. The intensities of multiple diffraction effects // Acta cryst. 1969. Vol. A25. P. 94.
- [49] Hummer K., Billy H.W. Theoretical considerations on phase determination by three-beam interference // Act Cryst. 1982. Vol. A38. P.841.
- [50] Post B. The experimental determination of the phases of X-ray reflections // Acta Cryst. 1983. Vol. A39. P. 711.
- [51] Кшевецкий С. А., Стецко Ю.П., Шелудько С. А. Многоволновой дифрактометрический метод определения фазовых инвариантов // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. С. 308-310.
- [52] Chang S.-L. Multiple diffraction of X-rays in crystals // Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo. 1984.
- [53] Chang S.-L. Solution to the X-ray Phase Problem Using Multiple Diffraction // Crystallography Reviews. 1987. Vol. 1. P. 87.

-
- [54] Hummer K., Schwegle W., Weckert E. Experimental determination of reflection phases by three-beam diffraction and its applications // *Acta Physica Polonica*. 1992. Vol. A82. JVsl. P. 83.
- [55] Weckert E., Schwegle W., Hummer K. Direct phasing of macromolecular structures by three-beam diffraction // *Proc. R. Soc. Lond.* 1993. Vol. A442. P. 33.
- [56] Weckert E., Hummer K. Multiple-beam X-ray diffraction for physical determination of reflection phases and its applications // *Acta Cryst.* 1997. Vol. A53. P. 108.
- [57] Shen Q., Colella R. Phase determination in an organic crystal (benzil: C₁₄H₁₀O₂) using long-wavelength X-rays // *Acta Cryst.* 1988. Vol. A44. P.17-21.
- [58] Chang Sh.-L. et al. Direct phase determination of large macromolecular crystals using three-beam x-ray interference // *Phys.Rev.Lett.* 1991. Vol. 67. №22. P. 3113-3116.
- [59] Huang M.-T., Wang C.-M. and Chang S.-L. Direct phase determination for macromolecular crystals using the multiple-diffraction technique and an in-house X-ray source // *Acta Cryst.* 1994. Vol. A50. P. 342.
- [60] Lee H., Colella R., Chapman L.D. Phase Determination of X-Ray Reflection in a Quasicrystal // *Acta Cryst.* 1995. Vol. A51. P. 367.
- [61] Salles de Costa et al. Simulation of Renninger scans for heteroepitaxial layers // *J.Appl.Cryst.* 1992. Vol. 25. P. 366-371.
- [62] Sasaki J. et al. Using synchrotron radiation X-ray multiple diffraction to examine the lattice coherency of semiconductor surfaces and epitaxial layers // *Phys.Rev.B.* 1996. Vol. 53. P. 7054-7069.
- [63] Post B. Accurate lattice constants from multiple diffraction measurements. I. Geometry, techniques and systematic errors // *J. Appl. Cryst.* 1975. Vol. 8 P. 452-456.
- [64] Horn T., Kiszenick W., Post B. Accurate lattice constants from multiple diffraction measurements. II. Lattice constants of germanium, silicon and diamond // *J. Appl. Cryst.* 1975. Vol. 8. P. 457-458.
- [65] Лидер В.В. // *Заводская лаборатория*. 2007. № 12. Т.73. С.25.
- [66] B. Henrich, J. Becker et al. The adaptive gain integrating pixel detector AGIPD a detector for the European XFEL // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2010.
- [67] J. A. Wojdyla, E. Panepucci, I. Martiel et al. Fast two-dimensional grid and transmission X-ray microscopy scanning methods for visualizing and characterizing protein crystals // *JAC*. 2016. Vol. 49. №3. P. 944-952.
- [68] Khan, S.; Holldack, K.; Kachel, T. et al. Femtosecond Undulator Radiation from Sliced Electron Bunches // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. #074801

-
- [69] P. Emma, K. Bane, M. Cornacchia et al. Femtosecond and Subfemtosecond X-Ray Pulses from a Self-Amplified Spontaneous-Emission–Based Free-Electron Laser // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 92. #074801.
- [70] Zamponi, F., Ansari, Z., Schmising C. V. K. et al. Femtosecond hard X-ray plasma sources with a kilohertz repetition rate // *Applied Physics A.* 2009. Vol. 96. №1. P. 51-58.
- [71] K. Kandori, H. Yamashige, N. Furuta et al. Direct Observation of Ion Concentration Distribution in All-Solid-State Rechargeable Battery Using operando X-ray Radiography and Silver-Ion Conductor // *J-stage Electrochemistry.* 2019. Vol. 87. I. 3. P. 182-187.
- [72] D. Coburn, E. Nazaretski, W. Xu et al. Design, characterization, and performance of a hard x-ray transmission microscope at the National Synchrotron Light Source II 18-ID beamline // *Rev. Sci. Instrum.* 2019. Vol. 90. #053701.
- [73] Debabrata S., Syamantak R., Ranjan S. et al. Solvent Adaptive Dynamic Metal-Organic Soft Hybrid for Imaging and Biological Delivery // *Angewandte Chemie.* 2019. Vol. 58. № 15. P. 5008-5012.
- [74] Fox G.W., Carr H.P. The effect of piezoelectric oscillation on intensity of x-ray reflections from quartz // *Physical review.* 1931. Vol 37.
- [75] Благоев А.Е., Ковальчук М.В., Кон В.Г. и др. // *ЖЭТФ.* 2005. Т. 128. Вып. 5(11). С. 893.
- [76] О.П. Алешко-Ожевский. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Москва 1992г.
- [77] Алешко-Ожевский О.П., Погосян А.С, Чуховский Ф.Н. и др. Исследование рентгенотопографического дифракционного контраста в циркулярных кварцевых резонаторах // *Кристаллография.* 1991. Том 36, Вып. 1. С 159-169.
- [78] B. Shilo, E. Zolotoyabko. Visualization of short surface acoustic waves by stroboscopic x-ray topography: analysis of contrast. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003 Vol. 36. A122–A127.
- [79] B. Shilo et al. Visualization of Acoustic wave front in crystals by Stroboscopic X-ray Topography // *Synchrotron radiation news.* 2002. Vol. 15, №2.
- [80] E. Zolotoyabko, D. Shilo, E. Lakin. X-ray imaging of acoustic wave interaction with dislocations. // *Materials Science and Engineering.* 2001. Vol. 23, A309/310.
- [81] И.Р. Энтин. Эффект резонансного подавления ультразвуком аномального прохождения рентгеновских лучей // *Письма в ЖЭТФ.* 1977. Т. 26. № 5. С. 392-395.
- [82] И.Р. Энтин, Э.В. Суворов, Н.П. Кобелев и др. Рентгеноакустический резонанс в совершенном кристалле кремния // *ФТТ.* 1978. Т. 20. № 5. С. 1311-1315.

-
- [83] Entin I.R. Theoretical and experimental study of X-Ray acoustic resonance in perfect silicon crystal // *Phys. status solidi. B.* 1978. Vol. 90. №2. P. 575-584.
- [84] A. Schelokov, Dmitry V. Roshchupkin, Dmitry V. Irzhak et al. Dynamical theory for calculations of X-ray spectra from crystals modulated by surface acoustic waves // *J. Appl. Cryst.* 2004. Vol. 37. P. 52–61.
- [85] R. Tucoulou, O. Mathon, C. Ferrero et al. Investigation of surface acoustic wave fields in silicon crystals by x-ray diffraction: A dynamical theory approach // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97.
- [86] D.V. Roshchupkin, I.A. Schelokov, R. Tucoulou et al. X-Ray diffraction on multiplayer mirror modulated by surface acoustic wave // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 1997. Vol. 129. P. 441-418.
- [87] D.V. Roshchupkin, R. Tucoulou, A. Masclet, et al. X-ray diffraction by standing surface acoustic waves // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 1998. Vol. 142. P. 432-436.
- [88] D.V. Roshchupkin, I.A. Schelokov, R. Tucoulou et al. X-ray focusing by a 1D-grazing incidence Fresnel zone plate modulated by a surface acoustic wave // *Optics Communications.* 1998. Vol. 146. P. 25–30.
- [89] D. V. Roshchupkin, R. Tucoulou, M. Brunel. X-ray standing waves effects for a multilayer mirror modulated by surface acoustic waves // *App. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75. №5. P. 639-640.
- [90] R. Tucoulou, O. Mathon, D. Roshchupkin. X-ray Bragg diffraction of LiNbO₃ crystals excited by surface acoustic waves // *Physical Review B.* 2001. Vol. 64.
- [91] Д.В. Рошчупкин, Р. Тукулу, О. Матон. Дифракция рентгеновского излучения на 127° Y-срезе кристалла LiNbO₃, промодулированном коротковолновой поверхностной акустической волной // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2002. № 1. С. 10–16.
- [92] Д.В. Рошчупкин, Д.В. Иржак, Р. Тукулу и др. Стробоскопическая рентгеновская топография бегущих поверхностных акустических волн в кристалле Si(111) // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2003. № 2. С. 25–27.
- [93] К.П. Ассур, И.Р. Энтин. Влияние ультразвуковых колебаний на динамическую дифракцию рентгеновских лучей в геометрии Брэгга // *ФТТ.* 1982. Т. 24. №7. С. 2122-2129.
- [94] S. Kikuta, T. Takahashi, S. Nakatani. High Frequency Time Modulation of X-Ray beam Diffracted from a LiNbO₃ Crystal by Surface Acoustic Waves. // *Japanese J. Of Appl. Phys.* 1984. Vol. 23. № 4. P. L193-L196.

-
- [95] I. Fujimoto. Direct Detection of Electric-Field-Induced Microscopic Structural Changes in LiNbO₃ by Modulation X-Ray Diffraction // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 40. №14. P. 941-941.
- [96] Тяпунина Н.А., Зиненкова Г.М., Наими Е.К. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами // Изд. МГУ, 1999 238с.
- [97] Пшеничнов Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов // М:Металлургия. 1974
- [98] Бушуева Г.В., Зиненкова Г.М. и др. // Кристаллография. 2008. Т.53. №3. С. 507-512.
- [99] Тяпунина Н.А., Красников В.Л. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 95-100.
- [100] Швидковский Е.Г., Дургарян А.А., Тяпунина Н.А. // Научные доклады высшей школы // Сер. Физ.-мат. Науки 1958. С. 172.
- [101] Кокер Э., Файлон Л. Оптический метод исследования напряжений // ОНТИ 1936
- [102] Quimby S.L. // Phys.rev. 1925. Vol. 25, № 2, P. 558
- [103] Zacharias J. // Phys.rev. 1933. Vol. 44, № 1, P. 117
- [104] Balamuth L. // Phys.rev. 1934. Vol. 45, № 3, P. 715
- [105] Cooke W.T. // Phys.rev. 1936. Vol. 50, № 5, P. 1158
- [106] Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике // М.: ИЛ, 1957.
- [107] Мазон У. Физическая акустика, Т.1, ч.А.:М.: Мир 1966
- [108] Александров А.Я., Ахметзянов М.Х. Поляризационно-оптические методы исследования механики деформируемого тела. М.: Наука, 1973
- [109] Степанов А.В. Основы практической прочности кристаллов М.: Наука 1974
- [110] Клявин О.В. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах М.: наука 1987
- [111] Дьяконов Е.А., Волошинов В.Б., Поликарпова Н.В. Акустооптическое исследование необычных случаев отражения объемных упругих волн в кристалле парателлурита // Акустический журнал. 2012. Т. 58. №1. С. 121-131.
- [112] Zolotoyabko E., Quintana J. P. Control of synchrotron x-ray diffraction by means of standing acoustic waves. // Rev. Sci. Instrum. 2004. Vol. 75. P. 699
- [113] R. Tucoulou, D. V. Roshchupkin, I. A. Schelokov et al. High frequency electro-acoustic chopper for synchrotron radiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1997. Vol. 132. P. 207-213.
- [114] R. Tucoulou, D. V. Roshchupkin, O. Mathon et al. High-Frequency X-ray Beam Chopper Based on Diffraction by Surface Acoustic Waves // J. Synchrotron Rad. 1998. Vol. 5. P. 1357-1362.

-
- [115] Д.В. Рощупкин, И.А. Щелоков, В.В. Аристов и др. Дифракция рентгеновского излучения на многослойных зеркалах, промодулированных ПАВ // Материалы совещания «Рентгеновская оптика». Нижний Новгород. 1999. С. 83-92.
- [116] Благов А.Е., Ковальчук М.В. и др. // Кристаллография. 2006. Т.51. № 5. С. 779-784.
- [117] Благов А.Е. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва. 2006.
- [118] K. Nakamura, H. Ando, and H. Shimizu // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 50. P. 1413.
- [119] Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N. // Russian Microelectronics. 2014. V. 43. P. 536.
- [120] Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В. и др. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 5. С. 947-950.
- [121] Weckert E., Hümmer K. // Acta Crystallogr. A. 1997. Vol. 53 P. 108.
- [122] Chang S.-L., Multiple Diffraction of X-rays in Crystals. Berlin: Springer Verlag, 1984. 300 p.
- [123] Марченков Н.В., Благов А.Е., Ломонов В.А. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 181.
- [124] Благов А.Е., Ковальчук М.В., Кон В.Г. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 12.
- [125] Zolotoyabko E. Basic Concepts of X-ray Diffraction // Weinheim: Wiley-VCH. 2014. 312 p.
- [126] Liss K.-D., Magerl A., Hock R. et al. // Proceed. SPIE. Int. Soc. Opt. Eng. 1998. Vol. 3451. P. 117.
- [127] Просеков П.А. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Москва.
- [128] Zienkewicz O.C., Taylor R.L., Zhu J.Z. The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals // Elsevier. 2016. 756 p.
- [129] Благов А.Е., Быков А.С., Кубасов И.В. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2016. Т. 59. № 5. С. 728.
- [130] Vlagov A.E., Kulikov A.G., Marchenkov N.V et al. // Experimental Techniques. 2017. Vol. 41. №5. P. 517.
- [131] Патент № 2492283 (РФ). Способ формирования бидоменной структуры в пластинах монокристаллов. / НИТУ «МИСиС». Малинкович М.Д., Антипов В.В., Быков А.С. // 2013.
- [132] Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Таргонский А.В., и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 1.

[133] Kulikov A.G., Blagov A.E., Marchenkov N.V et al. // Sensors and Actuators A: Physical. 2019. V. 291. P. 68.

[134] Marchenkov N.V, Kulikov A.G., Targonsky A.V. et al. // Sensors and Actuators A: Physical. 2019. V. 293. P. 48.