

на правах рукописи

Элиович Ян Александрович

**ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННАЯ
ДИАГНОСТИКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2020

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

Научный руководитель: **Ковальчук Михаил Валентинович**
доктор физико-математических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
президент НИЦ «Курчатовский институт»

Официальные оппоненты:

1. **Менушенков Алексей Павлович**
доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твёрдого тела и наносистем Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
2. **Бублик Владимир Тимофеевич**
доктор физико-математических наук, профессор кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» (БФУ им. И. Канта).

Защита диссертации состоится «___» _____ 2020 г. в ___ ч. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (<http://kif.ras.ru>)

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
доктор физико-математических наук

К.В. Фролов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Рентгеновские методы исследования являются ключевым инструментом для изучения разнообразных объектов, от сложных биологических молекул и белковых комплексов и разработки методов синтеза новых материалов до применения в легкой и тяжелой промышленности. Такое разнообразие решаемых задач во многом связано с универсальностью применения рентгеновского излучения – на его основе было создано огромное количество экспериментальных методов – рентгеновская дифрактометрия, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, методы рентгеновской спектроскопии и рассеяния. 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 процессов в перспективных кристаллических материалах или проведение исследований сложных переходных процессов.

В связи с этим актуальной задачей является разработка новых подходов и методов, дающих возможность проводить исследования в реальном масштабе времени и с большей чувствительностью. В свою очередь, развитие аппаратно-методического обеспечения позволит изучать и физику происходящих процессов, открывая новые возможности для исследования динамики структурных изменений различных кристаллических материалов в условиях внешних воздействий.

Развитие существующих рентгеновских методов может осуществляться по нескольким основным направлениям – увеличение интенсивности падающего излучения, разработка быстрорегистрирующей аппаратуры и быстрая перестройка параметров эксперимента. Именно последнему направлению, наиболее слабо развитому на текущий момент, посвящена данная работа.

Существующие ограничения во многом связаны со спецификой аппаратуры, которая применяется для перестройки параметров рентгеновских экспериментов. Как правило, это сложные механические и гониометрические системы, которые не обладают достаточным быстродействием для проведения экспериментов с временным разрешением.

Однако существует возможность избавиться от этих недостатков путем контролируемого воздействия на параметры среды, в которой распространяется рентгеновское излучение, 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. Было доказано, что ультразвуковая модуляция кристаллической решетки позволяет проводить угловую перестройку рентгеновского пучка аналогично тому, как это происходит при обычном повороте кристалла. Дальнейшему развитию этого актуального направления и посвящена данная работа.

Цели и задачи работы:

Основной целью работы является 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.

Задачи диссертационной работы:

1. Методическое и аппаратное обеспечение эффективной быстрой перестройки параметров рентгеновского и синхротронного пучков;
2. Создание адаптивных элементов рентгеноакустической оптики и изучение их функциональных характеристик;
3. Исследование эволюции изменений кристаллической решетки в условиях внешних воздействий, в том числе при статических и динамических нагрузках с помощью рентгеноакустической дифрактометрии;
4. 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; впервые 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) впервые показана возможность изучения и контролируемой перестройки с помощью предложенной методики области многоволнового взаимодействия;
5. Предложена новая 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 как минимум на порядок большей точностью по сравнению с данными, получаемыми с помощью традиционных гониометрических систем.

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 изменения 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 необходимости 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.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны различные перспективные кристаллические материалы, применяемые в микроэлектронной промышленности, в которых могут наблюдаться структурные изменения в условиях статических и динамических внешних воздействий. Для проведения экспериментов использовались методы рентгеновской дифрактометрии, включая двух- и трехкристалльную рентгеновскую дифракцию, метод многоволновой рентгеновской дифракции, рентгеновская топография, методы исследования амплитудно-частотных характеристик и колебательных спектров резонаторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый класс адаптивных элементов рентгеновской оптики – изгибные элементы, позволяющие 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 двухкристалльной, так и трехкристалльной 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.

Достоверность полученных результатов:

Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием современных методов проведения экспериментов и обработки получаемых результатов, а также наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях и докладами на различных национальных и международных конференциях.

Апробация результатов работы:

Результаты, приведенные в данной диссертационной работе, были представлены в 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, Россия), AFLS-2015 (2015, ESRF, Франция), Совещание пользователей синхротронных и нейтронных источников (2015, Москва), XFEL User meeting (2016, Германия), Первый Российский Кристаллографический Конгресс (2016, Москва), 24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography (2017, Hyderabad, India), Школа ФКС-2019 (2019, Санкт-Петербург) и других.

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

Публикации:

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

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 «Курчатовской 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.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения с выводами и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 128 страниц, включая 44 рисунка, 1 таблицу и список литературы из 134 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В главе 1 содержатся обзорные сведения по тематике работы, основные данные об актуальности методов, основанных на применении рентгеновского излучения, указаны их возможности и недостатки при решении современных научных задач. Представлены сведения о возможностях и способах управления параметрами рентгеновского пучка, которые используются в современной науке, а также о возможных путях их дальнейшего развития. Обозначена проблема, связанная со сложностью применения современных методов перестройки параметров пучка для проведения исследований объектов наномасштаба, в том числе перспективных кристаллических материалов, в динамическом режиме. Показано, что существующие методы исследования зачастую не дают возможности проводить *in-situ* исследования из-за ограниченного быстродействия, т.е. не подходят для исследования динамики структурных изменений, происходящих в кристаллических материалах в условиях внешних воздействий или изучения сложных переходных процессов.

Представлен обзор методик, позволяющих решить данные проблемы, включающий в себя возможности модуляции среды, в которой распространяется рентгеновское излучение. В работах М.В. Ковальчука и В. Л. Носика [1] впервые была теоретически показана возможность быстрой перестройки параметров рентгеновского пучка (фокусировки) посредством ультразвуковых колебаний низкой частоты. Показано, что ультразвук является наиболее эффективным способом модуляции параметров среды, причем такая модуляция кристаллической решетки позволяет проводить угловую перестройку рентгеновского пучка аналогично тому, как это происходит при обычном повороте кристалла. Ранее уже были рассмотрены различные соотношения между длиной волны ультразвука и размерами рентгеновского пучка [2]. Было показано, что в низкочастотной области рентгеновским лучом засвечивается часть кристалла, в которой ультразвук создает деформации, аналогичные случаю статически изогнутого или нагретого кристалла, но в отличие от них, деформация изменяется во времени, что позволяет проводить управляемую перестройку рентгеновского пучка [3].

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. В частности, была показана возможность регистрации КДО (кривой дифракционного отражения) исследуемых кристаллов без необходимости использовать гониометрическое сканирование, были зарегистрированы КДО для ряда совершенных кристаллов (кремния, германия, кварца) [4]. Также с помощью предложенного метода был зарегистрирован спектр лабораторного источника – рентгеновской трубки, тем самым была показана возможность спектральной перестройки рентгеновского пучка [5]. Однако при проведении данных экспериментов существенным ограничением были диапазоны перестройки, достижимые с помощью рентгеноакустических резонаторов, величин которых оказалось недостаточно для полноценной регистрации спектра источника или КДО дефектного кристалла. В процессе экспериментов были достигнуты

диапазоны по сканированию углового диапазона и энергии вплоть до 200 угл. с и 50 эВ (рис. 1), с теоретически доступным временным разрешением вплоть до микросекунд. Достигнутых диапазонов было недостаточно для полноценного исследования дефектных кристаллов и структур, полуширина КДО которых может составлять сотни и тысячи угловых секунд.

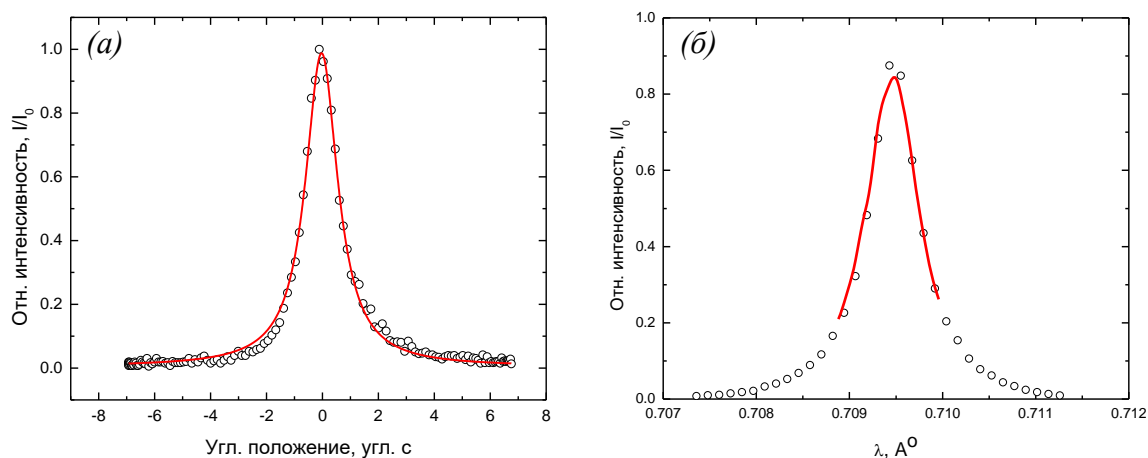


Рис. 1. Полученные ранее результаты: сканирование КДО кристалла кремния на лабораторном дифрактометре с помощью рентгеноакустического метода (черные точки) и аппроксимация пика КДО (красная кривая), рефлекс 220 (а); сканирование с помощью рентгеноакустического способа (красная кривая) части спектра лабораторной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

В главе 2 рассмотрены основные возможности, используемые для управления параметрами рентгеновских пучков, включая управление с помощью изменений параметров среды, в том числе с помощью продольных и изгибных акустических колебаний. Показано, что помимо продольных колебаний, хорошо изученных ранее, существует также возможность экспериментальной реализации потенциально более эффективных изгибных колебаний. Такой тип колебаний – относительно новый метод в области управления параметрами рентгеновского пучка. Основная идея данного метода заключается в использовании пьезокристаллических пластин специальной конструкции, в которых одна часть сжимается, а другая – растягивается, что приводит к изгибу всей пластины. При повторяющемся внешнем воздействии – в данном случае электрическом поле – происходят изгибные колебания таких пластин. Эта идея давно используется для производства различных пьезоактуаторов [6], в том числе и изгибных, однако, ее современная реализация обладает рядом существенных недостатков. Во-первых, наиболее распространенным материалом для элементов такого типа является пьезокерамика, которой присущ гистерезис зависимости механического сдвига (или изгиба) от величины управляющего напряжения, что делает затрудненным их применение в областях, требующих точного позиционирования, в том числе при проведении прецизионных, в особенности повторяющихся, рентгеновских экспериментов. Во-вторых, эти элементы состоят из двух кристаллов с различными полярными свойствами, которые скрепляются между собой особым образом, что существенно усложняет конструкцию и приводит к снижению эффективности колебаний.

Однако существует технология [7, 8] синтеза монолитных бидоменных кристаллов ниобата лития (рис. 2), которая позволяет создавать такие элементы на

основе единственного монокристалла, причем готовые элементы лишены характерного для пьезокерамики гистерезиса.

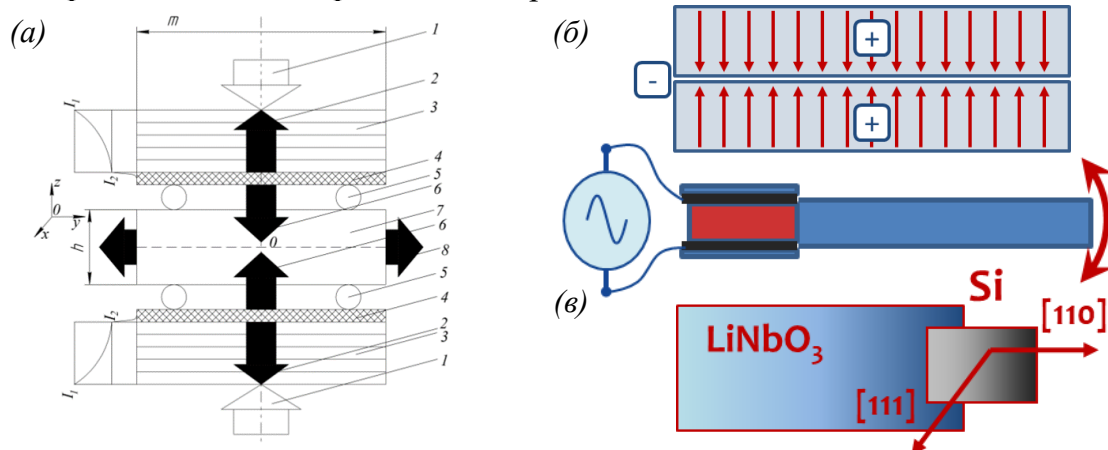


Рис. 2. Формирование бидоменной структуры в кристаллах ниобата лития с помощью метода внешнего нагрева (а): противоположно направленные тепловые потоки при световом нагреве формируют градиенты температуры, направленные в центр образца: 1 – световые потоки, 2 – тепловые потоки выхода из системы, 3 – сапфировые пластины, 4 – кремниевые пластины, 5 – сапфировые спицы, б – 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 схема готового элемента (в).

Изготавливаемые таким способом элементы – бидоменные кристаллы ниобата лития – отличаются достаточно низким рентгенооптическим качеством, что делает их непригодными для использования непосредственно в качестве элементов адаптивной рентгеновской оптики. Для решения данной проблемы была разработана специальная конструкция элементов, состоящая из двух основных частей – бидоменного кристалла ниобата лития и совершенного рентгенооптического кристалла кремния, скрепленных между собой (рис. 3). Предложенная конструкция легла в основу нового вида адаптивных элементов рентгеновской оптики – изгибных элементов.

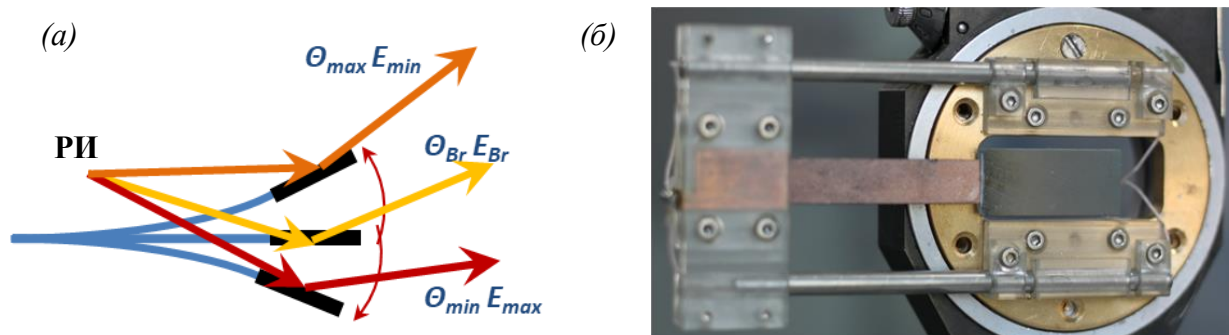


Рис. 3. Схема отклонения рентгеновского пучка с помощью изгибного элемента (а); фотография готового элемента в держателе (б).

Тестирование предложенных элементов включало в себя ряд экспериментов как в лабораторных условиях, так и на синхротронных станциях. Первый этап тестирования проходил на лабораторном дифрактометре ТРС [9]. Адаптивный элемент с закрепленным кристаллом кремния устанавливался в положении образца в специальном держателе, обеспечивающем подвод управляющего электрического сигнала. При включении сигнала кристалл ниобата лития изгибается, что приводит

к угловому отклонению рентгеновского пучка, дифрагированного на прикрепленном кристалле кремния. В схеме двухкристальной рентгеновской дифракции проводилась оценка отклонения рентгеновского пучка (диапазона перестройки) путем анализа углового смещения двухкристальной КДО при различных значениях управляющего напряжения, подаваемого на изгибный элемент. Затем в той же схеме измерялась зависимость углового отклонения КДО от напряжения, подаваемого на кристалл для проверки отсутствия гистерезиса в предлагаемых элементах [10]. Результаты представлены на *рис. 4*.

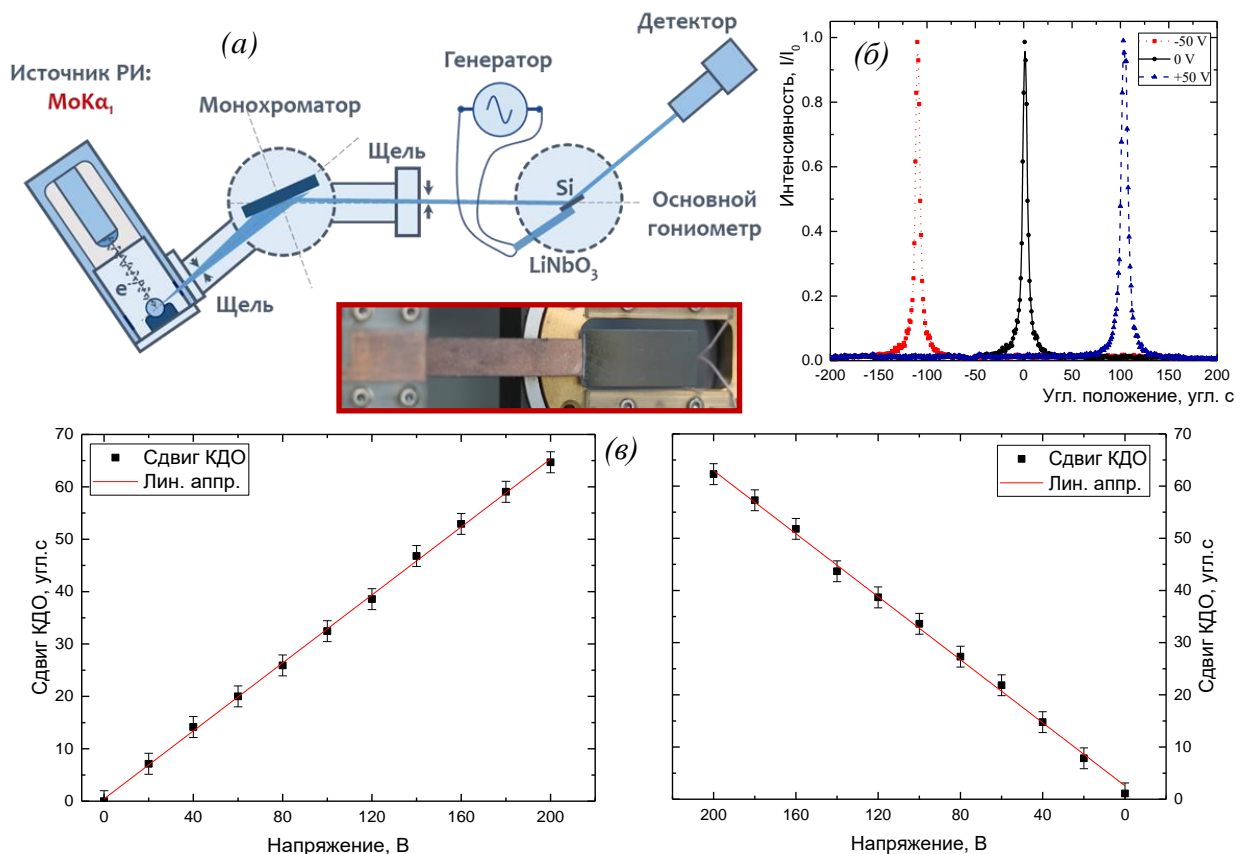


Рис. 4. Тестирование элементов в лабораторных условиях; экспериментальная схема (а), возможность угловой перестройки пучка – сдвиг КДО кристалла кремния, рефлекс 220, используется изгибный кристалл толщиной 0.5 мм (б); отсутствие гистерезиса зависимости угловой перестройки (максимума пика КДО кремния 220) от напряжения для изгибного кристалла толщиной 1.5 мм (в).

Аналогичные эксперименты были проведены на синхротроне КИСИ НИЦ «Курчатовский институт», на станции РКФМ. Получена оценка достижимого диапазона угловой перестройки, показано отсутствие гистерезиса у предлагаемых элементов (*рис. 5*).

Для проведения измерений с помощью изгибных элементов была разработана методика регистрации КДО исследуемых кристаллов, являющаяся доработанной версией использованного ранее метода [3-5]. Механизм проведения измерений выглядит следующим образом: на адаптивный элемент подается треугольный сигнал невысокой частоты (0.1-10 Гц), что приводит к непрерывному изменению угла отклонения элемента, и, соответственно, отраженного элементом рентгеновского пучка.

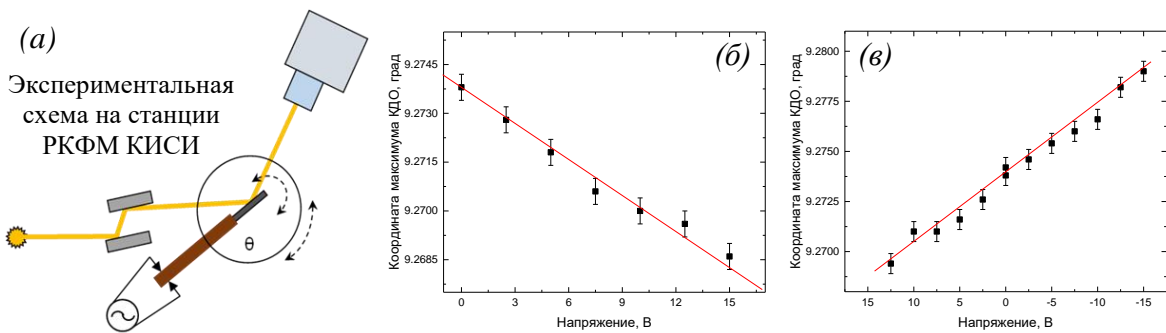


Рис. 5. Результаты тестирования элементов на синхротроне на станции РКФМ КИСИ: экспериментальная схема (а); зависимость положения максимума КДО Si (220) при приложении постоянного электрического поля в диапазоне от 0 до 15 В (а), и измерения в диапазоне от 15 до -15 В (б).

При этом отклонение в каждый момент времени соответствует определенной фазе управляющего сигнала. С помощью специального прибора – многоканального анализатора можно получить зависимость интенсивности от фазы сигнала (номера канала), которая затем с помощью коэффициента пересчета, получаемого в процессе калибровки, переводится в зависимость интенсивности от угла поворота, что является аналогом измерения КДО с помощью поворота гониометра. Схематически процесс регистрации показан на рис. 6.

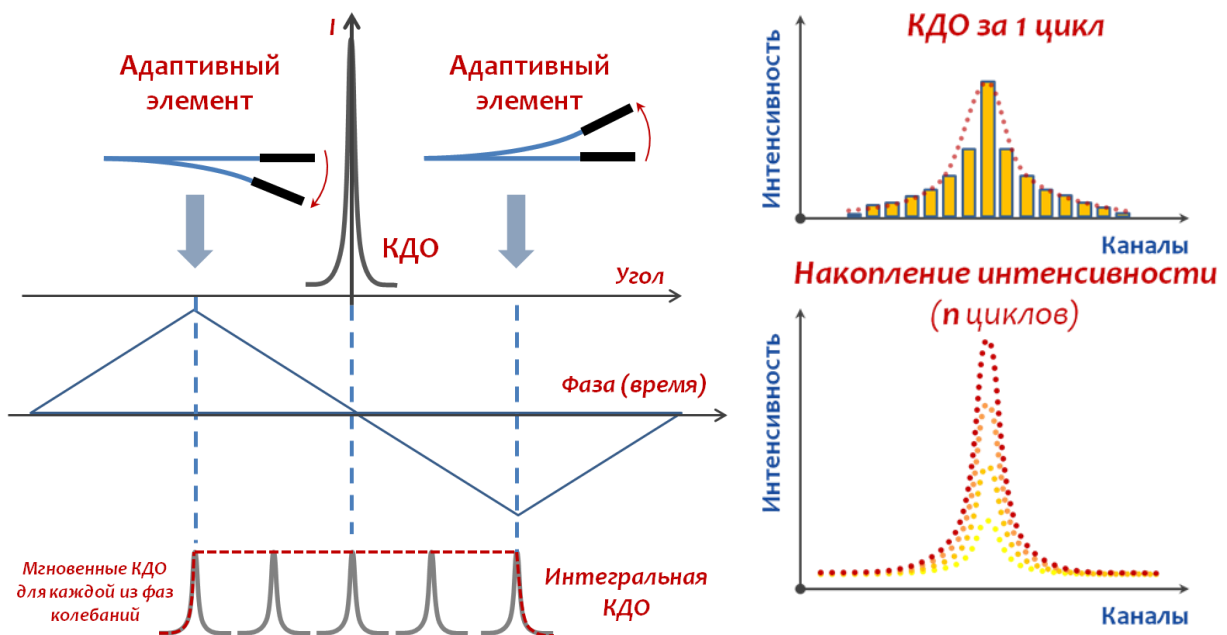


Рис. 6. Методика регистрации КДО с помощью адаптивного изгибного элемента и многоканального анализатора.

Особый интерес представляло определение быстродействия предложенных элементов, т.е. оценка возможного временного разрешения. С практической точки зрения это означает необходимость проведения исследования поведения изгибных элементов в зависимости от частоты управляющего сигнала. Для этого изгибный элемент закреплялся в положении монохроматора, в качестве образца использовался 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.

В процессе такого измерения вместо обычного пика двухкристальной КДО получается интегральный пик, являющийся суперпозицией всех мгновенных пиков КДО для каждой из фаз колебаний кристалла. По форме полученной кривой можно судить о характере колебаний адаптивного элемента на текущей частоте. Если форма максимума интегрального пика ровная, то кристалл полностью успевает отработать внешнее воздействие, а если на ней наблюдаются локальные максимумы и минимумы, то характер колебаний не является гармоническим.

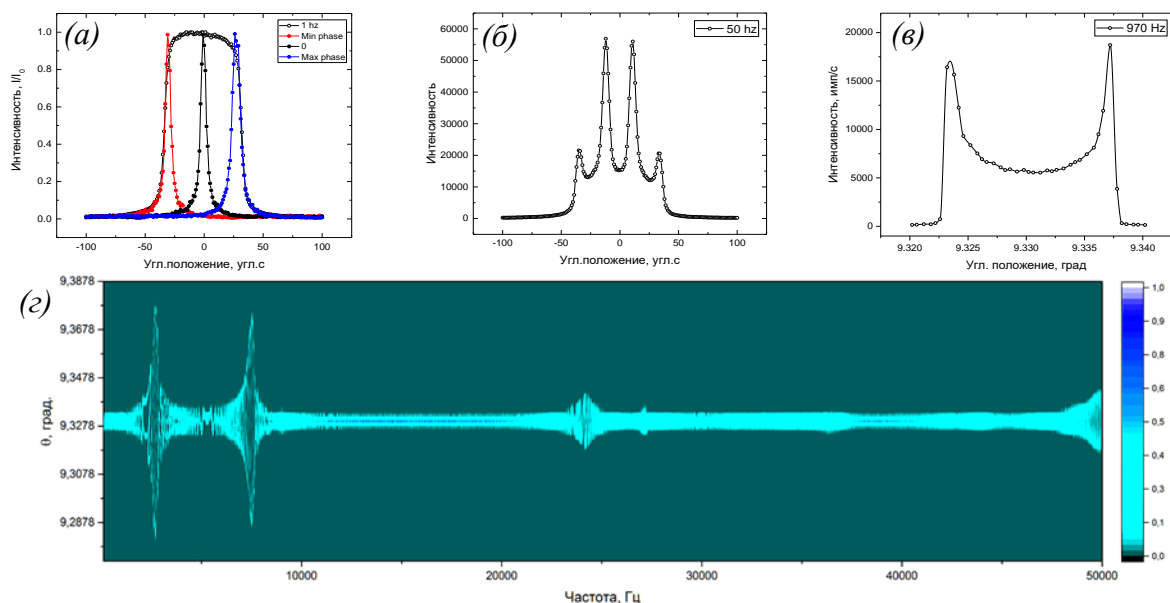


Рис. 7. Фазовая характеристика изгибного элемента для частот 1, 50 и 970 Гц, демонстрирующая особенности колебаний на различных частотах (а-в); АЧХ изгибного элемента, полученная в режиме сканирования по частоте длительностью 10 секунд в интервале 0.1-50 кГц (г); вертикальное сечение для каждой из частот является уширенной КДО, по аналогии с (а-в).

В процессе проведения экспериментов было показано, что на частотах вплоть до 10 Гц угловая перестройка адаптивных элементов полностью повторяет изменение фазы управляющего сигнала, а на более высоких частотах наблюдаются аномалии и биения, связанные с тем, что элемент «не успевает» отработать изменение параметров внешнего сигнала (рис. 7а и рис. 7б). Однако при дальнейшем увеличении частоты и приближении к резонансным значениям диапазон раскачки существенно увеличивается, а характер колебаний становится гармоническим (рис. 7в). В таком режиме интегральная кривая имеет вид двугорбой кривой, т.к. кристалл колеблется по синусоидальному закону, т.е. проводит наибольшее число времени в фазах максимального отклонения. При резонансных частотах диапазон раскачки значительно увеличивается, поэтому этот режим лучше всего подходит для проведения исследований дефектных кристаллов и процессов изменения их структуры, т.к. позволяет сканировать достаточно большие диапазоны (сотни угловых секунд) за маленькое время (вплоть до микросекунд). Такой режим также является наиболее быстрым, при этом фактическое быстродействие определяется лишь значением резонансной частоты и интенсивностью используемого источника и может быть выбрано исходя из задач эксперимента. В качестве демонстрации быстродействия на рис. 8в представлена

КДО кристалла кремния, зарегистрированная за 1 цикл колебаний (половину полного периода) при частоте 4.64 кГц, т.е. примерно за 100 микросекунд.

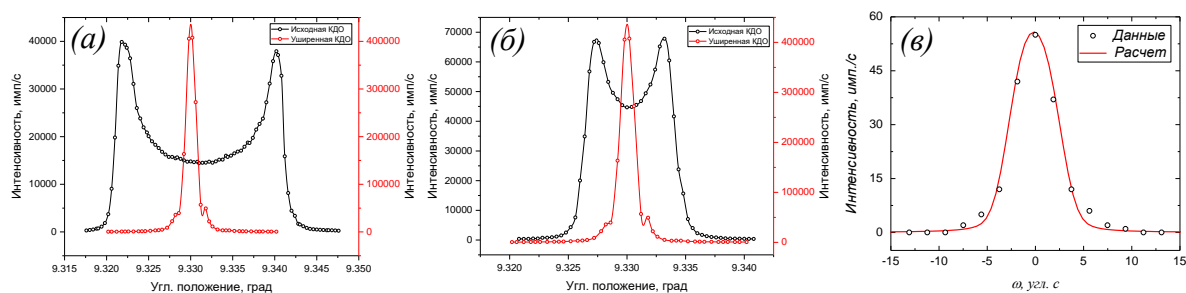


Рис. 8. Сравнение собственной КДО кремния, отражение 220, закрепленного на изгибном элементе, с уширенными кривыми при подаче переменного синусоидального сигнала напряжением 75В с различными резонансными частотами: (а) 337 Гц, (б) 5 кГц; КДО кристалла кремния, зарегистрированная за время порядка 100 микросекунд при частоте сигнала 4.64 кГц (в).

Таким образом, были выделены три основных режима работы адаптивных элементов, отличающиеся по частоте управляющего сигнала: статический, квазистатический и резонансный. Каждый из этих режимов работы может использоваться для анализа своего класса задач, их сравнительные характеристики представлены ниже на рис. 9.

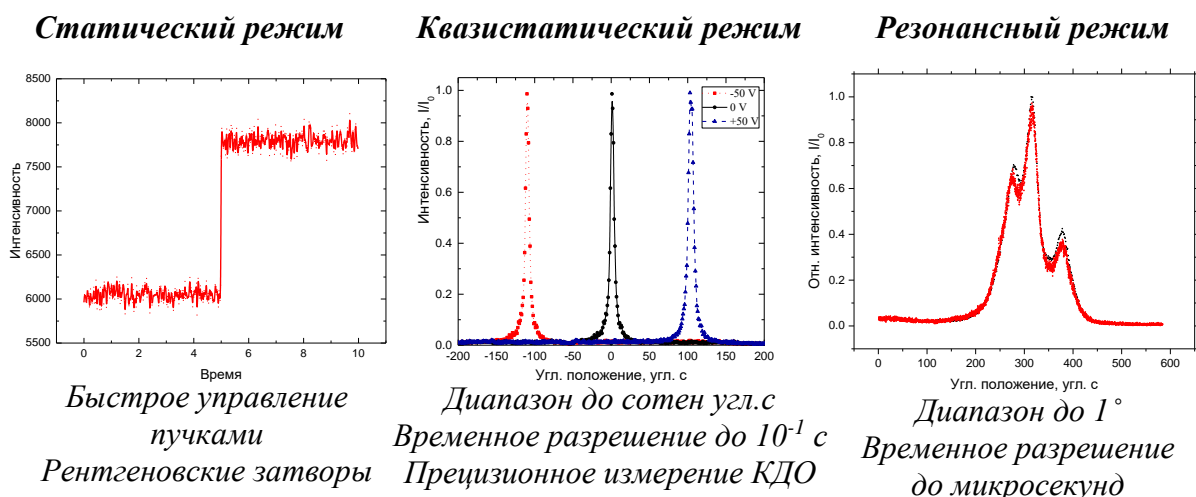


Рис. 9. Режимы работы изгибных элементов.

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.

Дальнейшее развитие методики потребовало разработки и модернизации экспериментального оборудования, что привело к созданию нового универсального узла дифрактометра для ТРС. Также были изготовлены три различные модели специальных кристаллодержателей для изгибных элементов. В результате на базе дифрактометра ТРС была создана универсальная экспериментальная установка – адаптивный рентгеновский дифрактометр (рис. 10), позволяющий проводить

эксперименты по исследованию структурных изменений в перспективных кристаллических материалах в лабораторных условиях в режиме реального времени.

Данная модернизация была запатентована (патент №2654375 «Дифрактометр»). Важно отметить, что разработанный модуль адаптивного элемента является универсальным решением и подходит для модернизации других дифрактометров или синхротронных станций.

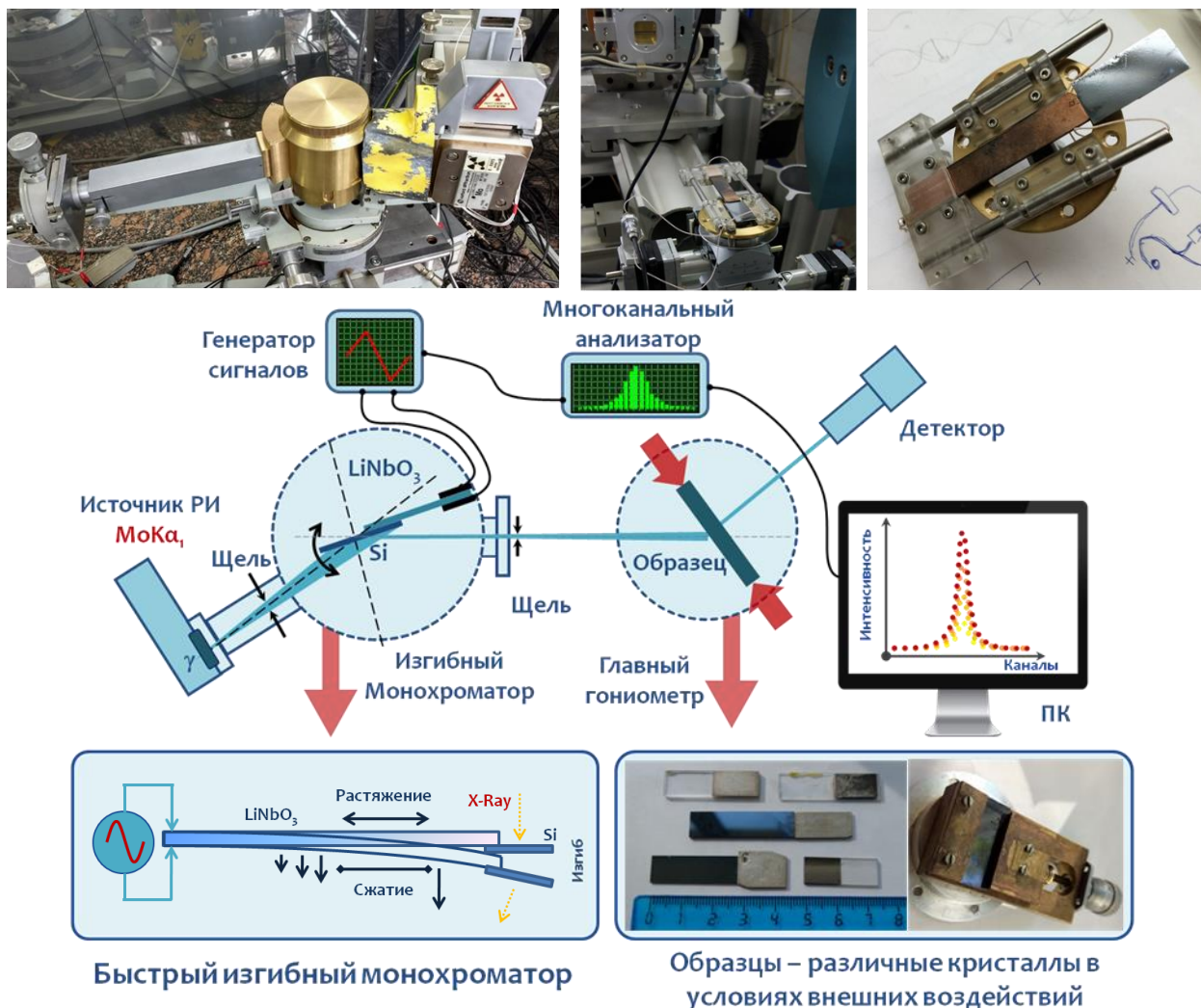


Рис. 10. Фотографии узла адаптивного элемента, а также принципиальная конфигурация адаптивного дифрактометра на базе ТРС.

Таким образом, был 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.

В главе 3 рассмотрены возможности применения разработанной методики для исследования структурных изменений с временным разрешением в различных кристаллических материалах с помощью двухкристалльной дифрактометрии. Проведены исследования кристалла кремния, подвергнутого одноосной

механической статической нагрузке. Измерения проводились в бездисперсионной схеме рентгеновской дифракции для трех степеней сжатия, в каждой из которых регистрация КДО рефлекса 220 кристалла кремния осуществлялась как с помощью традиционного метода поворота гониометра, так и с помощью методики с использованием адаптивных элементов, предложенной в данной работе. Измерения с помощью адаптивного элемента проводились в квазистатическом режиме работы с частотой управляющего сигнала 0.3 Гц и напряжением 75 В.

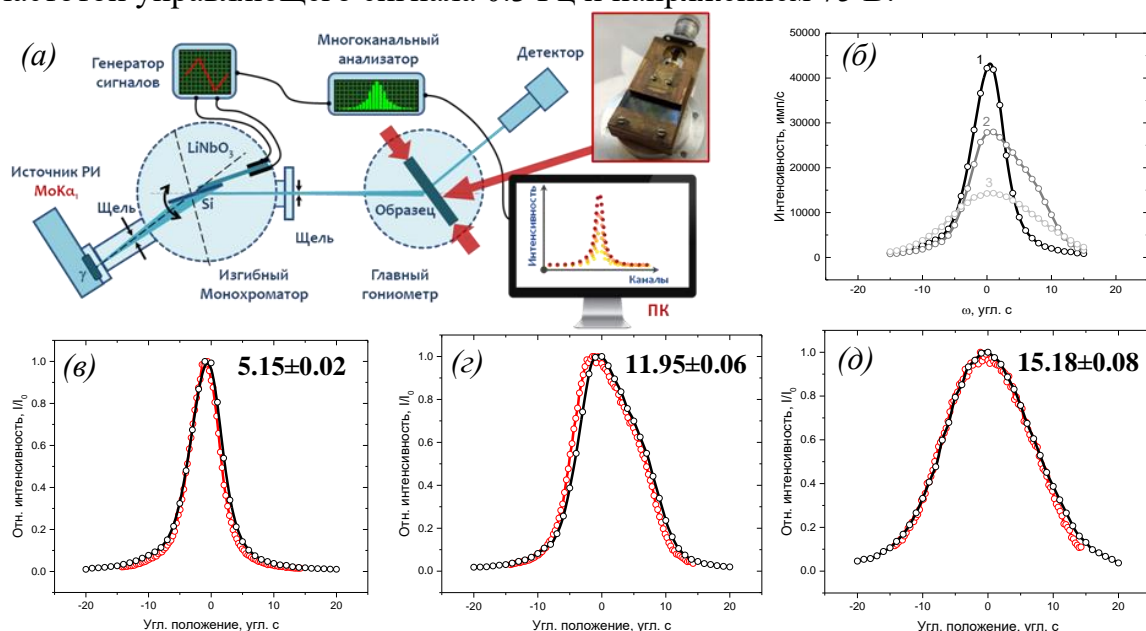


Рис. 11. Измерения КДО кристалла кремния, рефлекс 220, подвергнутого одноосной механической статической нагрузке. Схема эксперимента (а); сравнение КДО для трех степеней нагрузки (б), КДО без нагрузки (в), с «умеренным» сжатием (г) и с «сильным» сжатием (д). Везде черная кривая – измерение с помощью гониометрического сканирования, красная кривая – измерение с помощью адаптивного элемента в квазистатическом режиме (частота 0.3 Гц, напряжение 75 В).

Показано полное соответствие полученных результатов (рис. 11), при этом достигнуто существенное улучшение временного разрешения и увеличение быстродействия – на сканирование КДО в таком режиме требуется около двух секунд, что дает выигрыш как минимум в два порядка по времени относительно поворота гониометра [11]. Полученные изменения КДО могут объясняться как деформацией сдавливания, так и локальной разориентацией кристаллических плоскостей. В двухкристальной схеме рентгеновской дифракции разделение этих вкладов затруднено, т.к. используется точечный детектор, т.е. рассеяние на образце интегрируется по всем углам в пределах апертуры приемного окна. Это приводит к сложностям с идентификацией наблюдаемых отклонений параметров КДО, полученных в ходе экспериментов, от расчетных значений. Более детальный анализ можно провести с помощью трехкристальной схемы, анализируя направления рентгеновских лучей, рассеянных на образце, с помощью дополнительного кристалла-анализатора.

Предложенная методика также открывает новые возможности для исследования динамических процессов, связанных с изменением кристаллической структуры в условиях внешних воздействий. Ранее в дефектных кристаллах фторида лития был обнаружен ряд уникальных эффектов [12]. Так, в некоторых

кристаллах при воздействии интенсивным ультразвуком наблюдалось anomальное уменьшение значения полуширины КДО, свидетельствующее об «улучшении качества» кристалла. В ряде образцов наблюдалось существенное увеличение полуширины при длительном воздействии ультразвуком, которое затем не восстанавливалось до исходных значений после снятия внешней нагрузки. В кристаллах наблюдались процессы сложной многостадийной релаксации при отключении ультразвуковой нагрузки (рис. 12).

Ключевой проблемой при проведении данных измерений был недостаток быстродействия используемого экспериментального оборудования. Все измерения проводились путем последовательного измерения КДО с помощью 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.

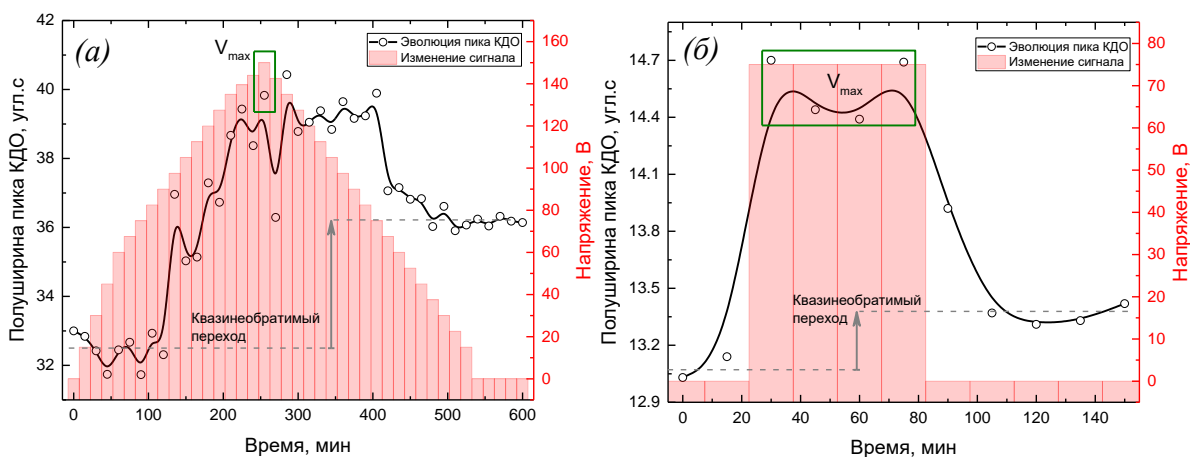


Рис. 12. Эволюция кристаллической структуры фторида лития при динамическом ультразвуковом воздействии; (а) – постепенное увеличение и уменьшение напряжения ультразвукового сигнала, отмечена точка с максимальной нагрузкой 150В; (б) – мгновенное включение сигнала с напряжением 75В, затем мгновенное отключение; везде черная кривая – изменение полуширины пика КДО, красный цвет показывает изменение напряжения сигнала; серым обозначено квазиобратимое изменение полуширины пика КДО.

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 200 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. Эксперименты проводились в двухкристальной схеме рентгеновской дифракции, реализованной на базе модернизированного дифрактометра ТРС с установленным узлом изгибного элемента. Перед проведением экспериментов была проведена калибровка на паре образцов фторида лития, затем с помощью изгибного элемента проводились исследования эволюции с шагом (кадром) около 2 секунд.

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 подвод управляющего сигнала резонансной частоты, определяемой с помощью автоматического анализатора спектров Rigol DSA815TG. Адаптивный элемент устанавливался в положении монохроматора, позволяя проводить угловую перестройку рентгеновского пучка и сканирование КДО кристалла-образца без необходимости механического поворота исследуемого кристалла.

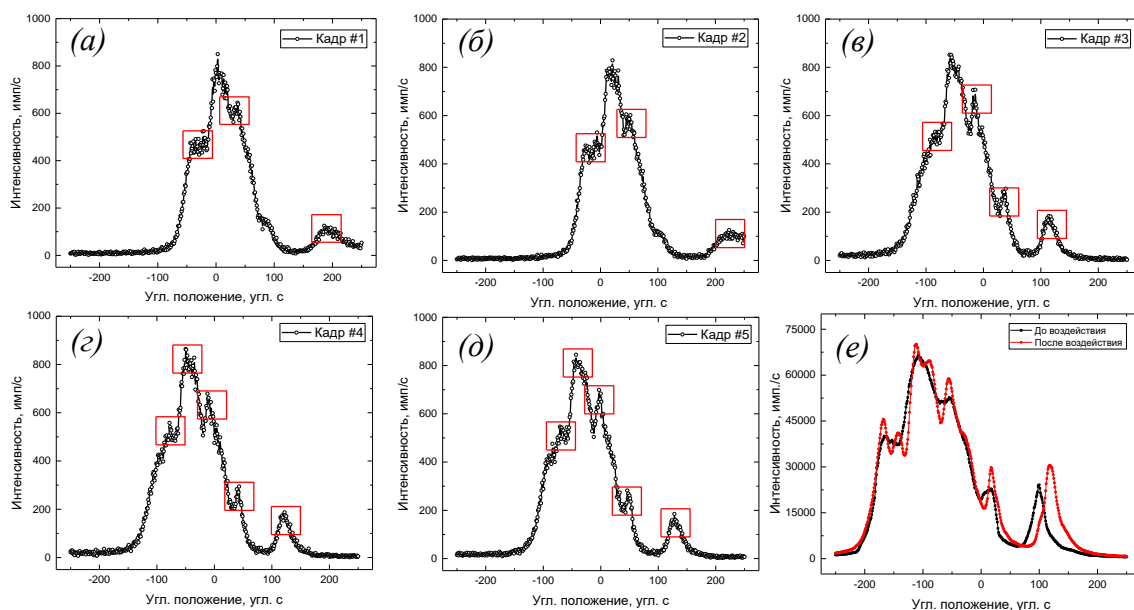


Рис. 13. Покадровая непрерывная регистрация структурных изменений в кристалле фторида лития при воздействии интенсивным ультразвуком (а-д), время одного кадра порядка 2 секунд; сравнение пиков КДО «до» и «после» ультразвукового воздействия (е).

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 вплоть до 540 раз в секунду (два раза за один полный 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 структурных изменений в кристалле фторида лития при воздействии интенсивным ультразвуком, представлены на *рис. 13*.

В главе 4 показано, что предложенный в рамках данной работы комплекс методик может использоваться для перестройки области многоволнового взаимодействия. Многоволновая дифракция, при которой наблюдается интерференция однократно дифрагированной волны с волной, переотраженной

несколькими системами кристаллических плоскостей в тот же самый рефлекс, является одним из немногих способов выявления фазы рентгеновских волн, а также позволяет получать информацию об объемной структуре дефектов без необходимости проведения последовательных экспериментов на различных рефлексах. Однако изучение многоволновой области затруднено в связи со сложностью настройки соответствующих экспериментальных схем и ограниченным набором подходящих для таких исследований пар рентгеновских рефлексов.

В данной работе изучалась практическая реализация прецизионного сканирования и перестройки области многоволнового взаимодействия. Исследования проводились на примере изученной ранее [13] многоволновой пары рефлексов 220, 371 кристалла парателлуриата TeO_2 в двухкристальной схеме рентгеновской дифракции, реализованной на базе дифрактометра ТРС, оснащенного двумя детекторами для одновременной регистрации дифрагированного излучения от рефлексов 220 и 371.

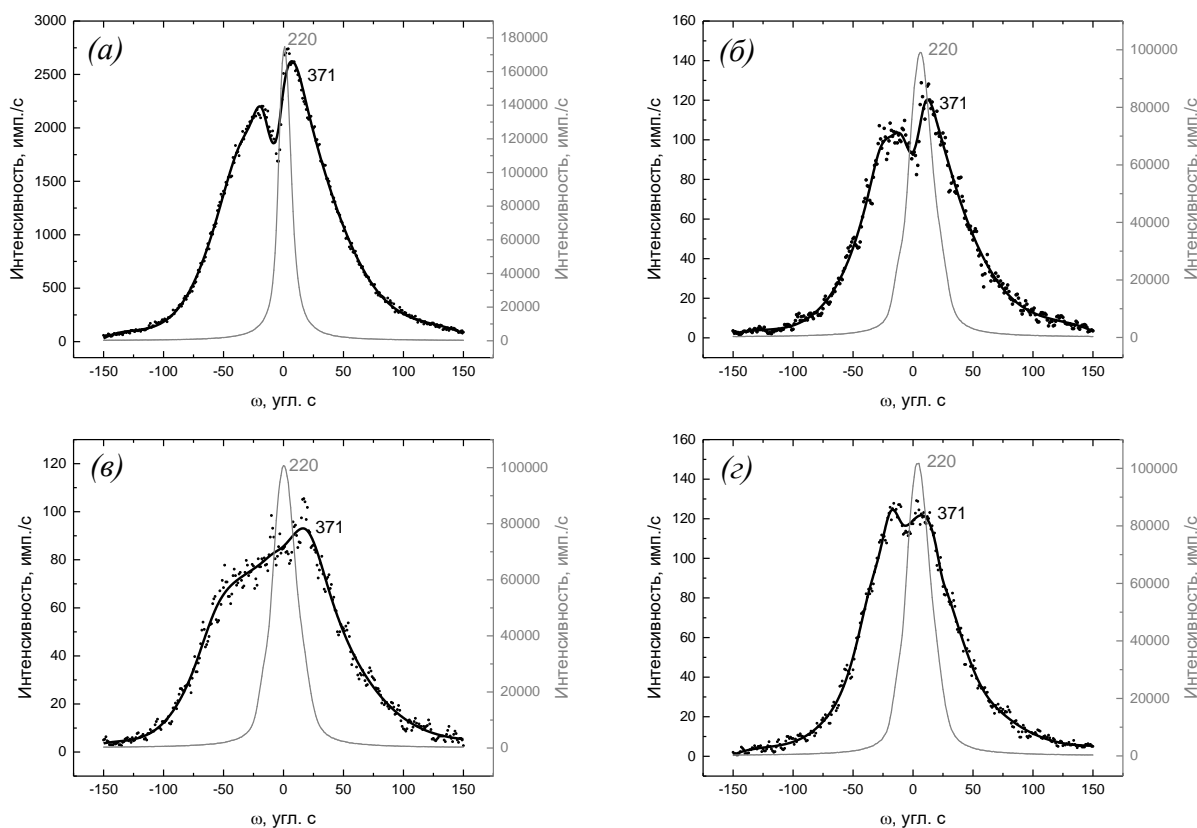


Рис. 14. Результаты сканирования области многоволновой дифракции кристалла TeO_2 , пара 220, 371, в условиях внешней ультразвуковой нагрузки в различных режимах; (а): интегральный; (б): стробоскопический (фаза 0); (в): стробоскопический (фаза -90); (г): стробоскопический (фаза +90).

Измерения проводились путем гониометрического сканирования в окрестности угла Брэгга при выключенном и включенном ультразвуковом сигнале. Показано, что ультразвук существенно меняет характер многоволнового взаимодействия (рис. 14). Однако получаемые таким образом данные являются интегральными, то есть содержат в себе результаты для всех фаз ультразвуковых колебаний. Для выделения каждой из фаз колебаний использовалась система стробоскопической регистрации, позволяющая изучать мгновенные деформации

кристаллической решетки, соответствующие определенной фазе колебаний. Пример полученных результатов для точки с азимутальной подстройкой, близкой к центру совпадения пиков, представлен на *рис. 14*.

Показано, что результаты хорошо согласуются в случае кристалла, не подвергнутого ультразвуковой деформации, и для нулевой фазы колебаний, т.е. в случае “невозмущенного” состояния кристалла. Также отчетливо видна разница между противоположными фазами колебаний – фазой максимального растяжения и фазой максимального сжатия – 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, основные изменения происходят именно с пиком 371, что полностью согласуется с теоретической моделью. Важно отметить, что в отличие от способа, основанного на азимутальной перестройке, метод модуляции параметра решетки не нарушает юстировку образца, что позволяет сохранить компланарность рентгенодифракционной схемы.

В главе 5 приведены результаты экспериментов в трехкристальной схеме рентгеновской дифракции, полученные с помощью предложенной методики. В главе 3 было показано, что двухкристальная дифрактометрия не позволяет однозначно определить причину наблюдаемых эффектов изменения КДО, в частности, при проведении эксперимента с кристаллом кремния, подвергнутого одноосному механическому сжатию, нельзя отделить вклад изгиба кристаллических плоскостей от механических деформаций.

Трехкристальная схема, за счет наличия дополнительной степени свободы – угла поворота кристалла-анализатора – позволяет регистрировать наборы из КДО, которые могут быть объединены в двумерные изображения, являющиеся образом узлов обратного пространства исследуемого кристалла, называемые картами обратного пространства (КОП). Такие карты позволяют не только определить степень дефектности кристаллической структуры образца, но и разделить вклады в дифракционную картину от точечных дефектов, деформаций (изменений межплоскостного расстояния) и от локальной разориентации и мозаичности кристалла. Обычно такие схемы реализуются на базе гониометрических систем, медлительность которых не позволяет проводить эксперименты по изучению динамики происходящих структурных изменений в образце. Альтернативной возможностью по проведению аналогичных экспериментов, получившей наибольшее развитие за последние десятилетия, является современная детектирующая аппаратура. 2D детекторы обеспечивают хорошую точность и скорость съемки, вплоть до миллисекунд на каждый «кадр». Получаемые с помощью таких детекторов кадры являются прямым снимком структуры образца. Путем последовательной регистрации набора кадров от образца при внешнем воздействии на последний можно регистрировать так называемое «рентгеновское кино», показывающее эволюцию внутренней структуры образца. Однако у данного направления существуют свои недостатки. Во-первых, точность получаемых данных напрямую зависит от параметров детектора – от размера пикселя и их количества в матрице. Во-вторых, быстродействие таких детекторов серьезно ограничено при проведении непрерывной регистрации, т.к. они позволяют записать

только определенное число кадров с максимальной скоростью, а дальше системе требуется существенное время на обработку и сохранение полученных данных.

Таким образом, несмотря на существенный прогресс по ряду направлений, представляется перспективным развитие методик, которые позволят существенно ускорить проведение экспериментов с помощью трехкристальной схемы рентгеновской дифракции. Возможным путем модернизации методики может быть использование адаптивных изгибных элементов рентгеновской оптики, применение которых помогло существенно ускорить проведение экспериментов в двухкристальной схеме рентгеновской дифракции. В данной главе представлены результаты регистрации КОП с помощью АЭРО, а также их сравнение с результатами, полученными с помощью традиционного метода измерения с помощью поворота гониометра.

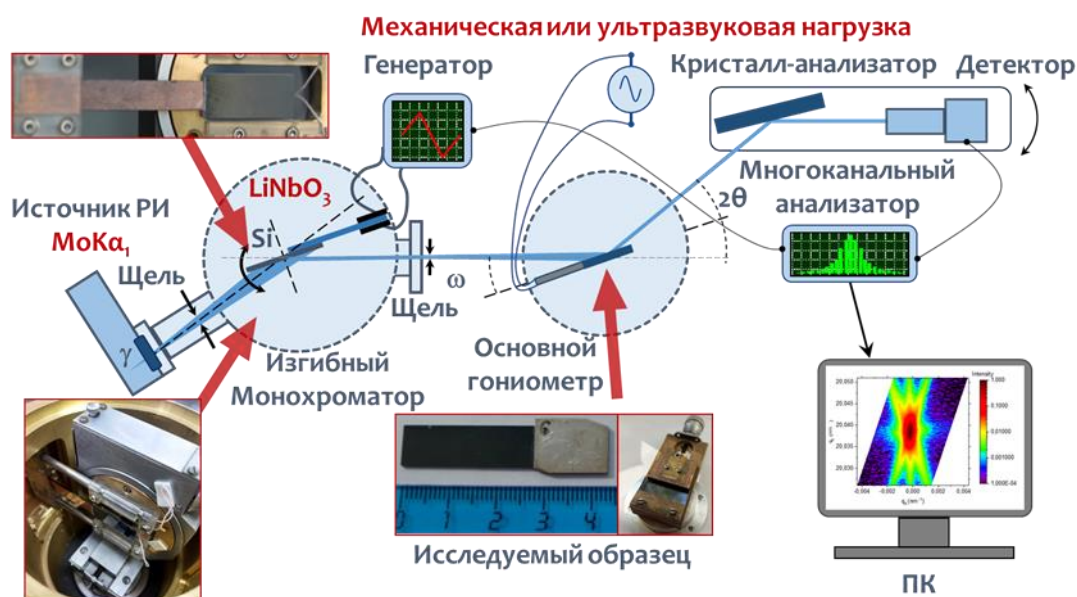


Рис. 15. Экспериментальная схема для регистрации карт обратного пространства на базе дифрактометра ТРС, позволяющая проводить эксперименты как с помощью поворота гониометра, так и с помощью адаптивного элемента рентгеновской оптики.

Эксперименты проводились для кристалла-образца кремния, подвергнутого одноосной статической механической нагрузке, аналогично описанному в третьей главе. Адаптивный элемент был установлен в положении кристалла-монохроматора, в качестве кристалла-анализатора использовался совершенный кристалл кремния. Схема эксперимента представлена на *рис. 15*. Измерения карт обратного пространства проводились двумя способами – с помощью традиционного поворота гониометра и с помощью адаптивного элемента рентгеновской оптики. В случае гониометрического сканирования измерения производились в режиме $(\omega, 2\theta)$, то есть для каждого значения углового положения образца ω измерялась зависимость интенсивности от угла 2θ плеча кристалла-анализатора.

При измерениях с помощью адаптивного элемента плечо кристалла-анализатора оставалось неподвижным, измерения проводились с помощью системы многоканальной регистрации, записывающей интенсивность по номерам каналов в зависимости от фазы управляющего сигнала. Для каждого значения углового положения образца ω регистрировалась зависимость интенсивности от

фазы управляющего сигнала, которая затем пересчитывалась в зависимость интенсивности от углового положения адаптивного элемента. Полученные результаты представлены на *рис. 16*. Из полученных результатов видно, что 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.

При сравнении полученных данных показана их эквивалентность, однако время на измерение с помощью традиционного метода составляет один час с шагом сканирования в 1 угловую секунду, а с помощью адаптивного элемента с такой же точностью – несколько минут. При этом пространственное разрешение адаптивного элемента значительно выше, т.к. предельная точность сканирования с помощью гониометра составляет 0.2 угл.с, а точность сканирования адаптивного элемента определяется используемой системой обработки экспериментальных данных. Фактически предельное разрешение предложенной методики ограничено лишь количеством каналов в используемом многоканальном анализаторе.

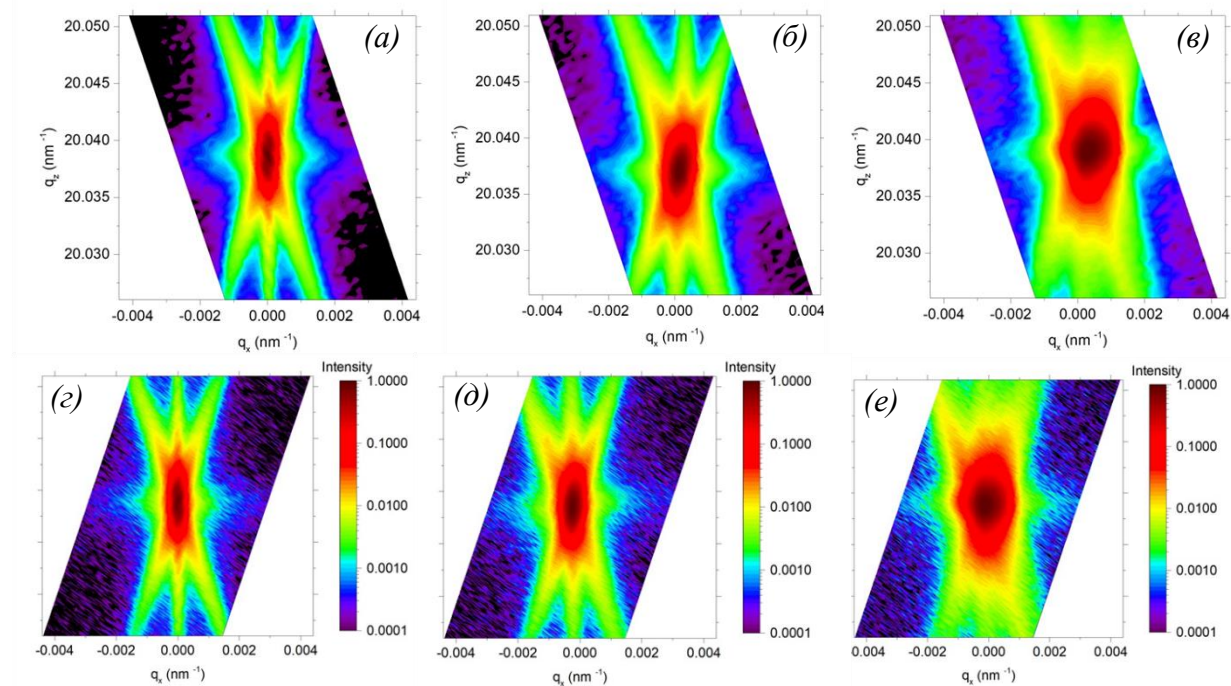


Рис. 16. КОП, полученные с помощью гониометра (верхний ряд) и АЭРО (нижний ряд) без сжатия (а, г), с умеренным сжатием (б, д), с сильным сжатием (в, е).

При измерении КОП с помощью адаптивного элемента было достигнуто фактическое разрешение $1.698 \cdot 10^{-5}$ градуса (0.06 угл.с), тогда как предельное разрешение предложенной методики составляет 10^{-7} градуса или $3.6 \cdot 10^{-4}$ угл.с, т.е. более чем на 3 порядка точнее любой существующей гониометрической системы. Эту возможность можно использовать для повышения углового разрешения при регистрации узких пиков КДО совершенных монокристаллов в условиях минимизации вклада аппаратной функции, когда полуширина пика КДО составляет менее 1 угловой секунды.

В заключении приведены основные результаты и выводы работы:

1. Предложен новый элемент адаптивной рентгеновской оптики, использующий «изгибную» моду колебаний; на его основе реализована методика перестройки параметров эксперимента, отличающаяся расширенным диапазоном сканирования (до тысяч угловых секунд), линейностью, воспроизводимостью;
2. Развита методика, позволяющая в реальном времени проводить анализ динамики дефектной структуры кристаллов в условиях внешних воздействий, достигнуто существенное увеличение временного разрешения (вплоть до 5 порядков и 100 микросекунд) относительно гониометрических систем;
3. Разработанная методика применена для *in-situ* 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 (за несколько минут) регистрации карт обратного пространства исследуемых кристаллов, достигнуто многократное превосходство как по точности получаемых результатов, так и по быстротедействию.

Основные публикации автора по теме диссертации:

A1. *Электромеханический рентгенооптический элемент на основе безгистерезисного монокристаллического биморфа.* Благоев 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.* Благоев 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., Благоев 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., Благоев

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. Vlagov, 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.*

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ РАБОТ

-
- [1] В.Л. Носик, М.В. Ковальчук. Рентгеновские элементы, основанные на колеблющихся кристаллах. // Поверхность. 2000. №1. С. 91-98.
- [2] А.Е. Благов, М.В. Ковальчук, В.Г. Кон и др. // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. № 5. С. 893.
- [3] А.Е. Благов, А.Н. Даринский, М.В. Ковальчук и др. // Акустический журнал. 2013. Т. 59. № 5. С. 561.
- [4] А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, М.В. Ковальчук // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 10.
- [5] А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков, А.В. Таргонский, Я.А. Элиович, А.И. Проценко, М.В. Ковальчук // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 870-875.
- [6] Frank Claeyssen; Ronan Le Letty; Francois Barillot; Nicolas Lhermet; H. Fabbro; Philippe Guay; Mickael Yorck; Philippe Bouchilloux. Mechanisms based on piezoactuators. Proceedings Volume 4332, Smart Structures and Materials 2001. Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies.
- [7] Nakamura K., Shimizu, H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer // Ferroelectrics. 1989. Vol. 93, P. 211.
- [8] A.S. Bykov, S.G. Grigoryan, R.N. Zhukov, D.A. Kiselev, S.V. Ksenich, I.V Kubasov, M.D. Malinkovich, Y.N. Parkhomenko. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method // Russian Microelectronics. 2014. Vol. 43. №8. P. 536.
- [9] А.с. 463045 (СССР) Рентгеновский спектрометр / ИК АН. Пинскер З.Г., Ковьев Э.К., Миренский А.В. и др. // 05.03.1975. Бюл. № 9.
- [10] А.Е. Благов, А.С. Быков, И.В. Кубасов, М.Д. Малинкович, Ю.В. Писаревский, А.В. Таргонский, Я.А. Элиович, М.В. Ковальчук // Приборы и техника эксперимента. 2016. № 5. С. 109-114.
- [11] Я. А. Элиович, В. И. Аккуратов, А. В. Таргонский, А. Е. Благов // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 708–712.
- [12] А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, А.В. Таргонский, Я.А. Элиович, М.В. Ковальчук // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 5. С. 947-950.
- [13] Н.В. Марченков, А.Е. Благов, В.А. Ломонов, Ю.В. Писаревский, М.В. Ковальчук // Кристаллография. 2013. Т. 58 № 2. С. 181–184.