

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

На правах рукописи

АККУРАТОВ ВАЛЕНТИН ИВАНОВИЧ

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

Специальность 1.3.20. – «Кристаллография, физика кристаллов»

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент Российской академии наук,
доктор физико-математических наук,
Благов Александр Евгеньевич

Москва – 2023

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1 Механические свойства кристаллов и методы их изучения.....	13
1.1.1 Упругая и пластическая деформация кристаллов	14
1.1.2 Механизмы упругой и пластической деформаций кристаллов	16
1.1.3 Методы изучения механических свойств кристаллов	19
1.1.4 Высокорастворяющие методы исследования механических свойств кристаллов.....	22
1.2 Высокорастворяющая рентгеновская дифрактометрия и топография.....	24
1.2.1 Двухкристалльная дифрактометрия.....	24
1.2.2 Трехкристалльная дифрактометрия	26
1.2.3 Рентгеновская двухкристалльная топография	30
1.2.4 Рентгеновская дифрактометрия и топография для исследования монокристаллов в условиях внешних воздействий.....	32
1.3 Рентгеновская дифрактометрия с временным разрешением с использованием адаптивных элементов рентгеновской оптики.....	34
1.3.1 Конструкция и режимы работы адаптивных элементов рентгеновской оптики на изгибных колебаниях.....	38
1.4 Выводы из литературного обзора.....	41
Глава 2. Разработка аппаратно-методической базы для рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением с использованием АЭРО	43
2.1 Возможности применения АЭРО в двухкристалльной и трехкристалльной дифрактометрии на лабораторном источнике рентгеновского излучения	43
2.2 Модифицированная система управления экспериментами на трехкристалльном дифрактометре	46

2.3	Методика регистрации данных с помощью АЭРО	48
2.4	Картирование обратного пространства при помощи двух адаптивных элементов рентгеновской оптики	52
2.5	Сравнение карт обратного пространства, полученных с помощью гониометрических систем и адаптивных элементов рентгеновской оптики на изгибных колебаниях	59
2.6	Выводы к главе 2	62
Глава 3. Разработка методики исследования кристаллических материалов при помощи рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки		
3.1	Электромеханическая система вибрационной нагрузки монокристаллов для рентгенодифракционных исследований	64
3.2	Исследование деформационного поведения монокристалла фторида лития (LiF) в условиях вибрационной нагрузки в двухкристальной схеме	69
3.3	Исследование деформационного поведения монокристалла кварца (SiO ₂) в условиях вибрационной нагрузки в трехкристальной схеме	72
3.4	Выводы к главе 3	76
Глава 4. Разработка методики исследования кристаллических материалов при помощи высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением в условиях одноосного сжатия		
4.1	Методика одноосного сжатия монокристаллов для рентгенодифракционных исследований	77
4.2	Исследование эволюции деформационных изменений монокристалла кварца (SiO ₂) в условиях одноосного сжатия в двухкристальной схеме	80
4.3	Исследование эволюции деформационных изменений монокристалла парателлуриата (TeO ₂) в условиях одноосного сжатия в двухкристальной схеме	84

4.4	Регистрация эволюции деформационных изменений монокристалла фторида лития (LiF) в условиях одноосного сжатия в трехкристальной схеме.	91
4.5	Выводы к главе 4.....	93
Глава 5.	Исследование деформационного поведения монокристалла триглицинсульфата (TGS) при одноосном сжатии.....	94
5.1	Сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства кристалла триглицинсульфата	94
5.2	Рентгеновская дифрактометрия и топография монокристалла триглицинсульфата (TGS) в условиях одноосного сжатия	99
5.3	Рентгеновская топография монокристалла триглицинсульфата (TGS) в условиях электрического поля.....	110
5.4	Выводы к главе 5.....	115
Заключение	116
Выводы и основные результаты работы.....		118
Список авторских публикаций по теме диссертации.....		119
Список литературы		125

Введение

Актуальность

Большой класс научных задач связан с исследованием влияния различных внешних воздействий на структуру материалов. Внешние воздействия – это механические нагрузки, низкие и высокие температуры, электрические и магнитные поля. Обычно, исследование влияния внешних воздействий заключается в измерении характеристик наблюдаемого образца до и после воздействия. Такой подход позволяет получить лишь косвенную информацию о физических процессах, происходящих в исследуемом образце непосредственно во время внешнего воздействия.

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

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

Возможность наблюдения динамики рентгendifракционных характеристик представляет большой интерес. Существует три основных направления развития методик для измерений рентгеновской дифракции с временным разрешением: создание быстрых детекторов, использование ярких источников рентгеновского излучения, таких как лазеры на свободных электронах (ЛСЭ), и использование устройств для быстрого управления пространственным и угловым положением рентгеновского пучка. Быстрые рентгеновские детекторы позволяют получать информацию об изменениях исследуемого объекта в режиме «рентгеновского кино» аналогично обычной оптической видеокамере. Источники синхротронного излучения нового, четвертого поколения, и ЛСЭ за счет высокой яркости при помощи банчевой или импульсной структуры пучка излучения позволяют увеличивать чувствительность и прецизионность современных исследовательских методов. Для быстрого управления пространственным и угловым положением рентгеновского пучка используется большое количество различных типов устройств, в том числе статичные и адаптивные элементы рентгеновской оптики. К этим устройствам также относятся адаптивные элементы рентгеновской оптики (АЭРО).

Ранее были определены характеристики и протестированы возможности применения изгибных АЭРО в рентгеновской двухкристальной и трехкристальной дифрактометрии с временным разрешением [1, 2]. Для метода рентгеновской дифрактометрии исследуемый кристалл необходимо правильно сориентировать относительно падающего рентгеновского пучка. Как правило, для этого используют специальные гониометрические системы – как для настройки позиционирования кристалла относительно падающего пучка, так и для изменения его положения в пространстве в процессе эксперимента, например, при измерении угловых зависимостей отраженного образцом пучка относительно брэгговского положения.

В абсолютном большинстве применяемых гониометрических систем возможности проведения быстрых измерений серьезно ограничены в связи с высокой инертностью и недостаточной точностью механических систем. В

особенности это касается исследований в непрерывном режиме, когда необходимо многократно повторять процесс измерения одной и той же характеристики, например, для отслеживания происходящих в кристалле изменений. Таким образом, для непрерывных и повторяемых измерений динамических процессов с временным разрешением дифрактометры, основанные на механических устройствах прецизионного изменения угла приспособлены плохо.

Настоящая диссертационная работа фокусируется на разработке и апробации методик с использованием АЭРО для времяразрешающих прецизионных исследований деформационного поведения монокристаллов в условиях внешних механических нагрузок. В перспективе апробированные методики двухкристальной и трехкристальной дифрактометрии планируется использовать на специализированной станции отечественного источника синхротронного излучения СИЛА (Синхротрон-лазер).

Цель работы

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

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

1. Разработка экспериментальной и методической базы на основе времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии с использованием изгибных адаптивных элементов рентгеновской оптики.

2. Изучение динамики формирования деформаций в кристаллах на примере кварца, фторида лития и парателлурита в условиях воздействия ультразвуковой вибрационной нагрузки и одноосного сжатия при помощи разработанного комплекса методик с временным разрешением.

3. Установление особенностей деформационного поведения в рентгенопрозрачных кристаллах триглицинсульфата при воздействии одноосного сжатия.

Научная новизна

1. Впервые продемонстрирована эффективность методики одновременного использования двух адаптивных элементов рентгеновской оптики в трехкристальной схеме дифракции при исследовании структурных процессов с временным разрешением в промышленно важных кристаллах. Проведено сравнение экспериментальных данных, полученных с помощью разработанной методики и традиционной рентгеновской дифрактометрии в идентичных условиях. Установлено, что новая методика позволяет регистрировать карты обратного пространства быстрее и с большей точностью.

2. Предложены и экспериментально реализованы новые методики рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения на основе адаптивных элементов рентгеновской оптики для исследования кристаллических материалов в условиях механического одноосного сжатия и вибрационной нагрузки *in situ*.

3. Исследовано деформационное поведение монокристалла кварца при возбуждении ультразвуковых колебаний, распространяющихся в кристаллографическом направлении $[1\bar{1}00]$ при помощи трехкристальной дифрактометрии.

4. При помощи двухкристальной рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением зарегистрирована эволюция деформационных изменений в монокристалле кварца в условиях упругого одноосного сжатия.

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

Практическая значимость

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

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

4. Динамика дифракционных параметров деформированных монокристаллов кварца и парателлуриита при воздействии одноосного

механического сжатия, полученная при помощи разработанной методики двухкристальной рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением.

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

Личный вклад автора

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

Достоверность полученных результатов

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

Апробация результатов работы:

Результаты, приведенные в данной диссертационной работе, были представлены в 26 устных и стендовых докладах на профильных Российских и международных конференциях, в том числе: RACIRI (2016, Санкт-Петербург и 2019, Калининград, Россия), Первый Российский Кристаллографический Конгресс (2016, Москва), Школа ФКС (2017, 2018, 2019, Санкт-Петербург), Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов (2019

и 2021, Москва, Россия), XFEL User Meeting (2020, Гамбург, Германия), 25th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography (2021, Prague, Czech Republic), и других. Материалы работы представлены в четырех проектах РФФИ.

Структура и объем диссертации

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

В **Главе 1** представлены обзорные сведения по тематике работы. Глава включает в себя три раздела. Первый раздел посвящен описанию механических свойств кристаллов, существующим методам изучения этих свойств и механизмам упругой и пластической деформации. Второй раздел посвящен описанию методов высокоразрешающей дифрактометрии и топографии, используемых для исследования монокристаллов в условиях внешних воздействий, таких как электрические поля [3–5] и механические нагрузки [6–8]. Третий раздел посвящен описанию конструкции адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО) и методик на их основе для исследований кристаллов с временным разрешением.

Глава 2 посвящена разработке аппаратно-методической базы для высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением с использованием АЭРО. Проведено тестирование методики картирования обратного пространства с помощью синхронизированного сканирования двумя адаптивными элементами рентгеновской оптики. Представлены экспериментальные результаты, демонстрирующие карты обратного пространства, полученные с помощью новой методики и классической трехкристальной дифрактометрии в одинаковых условиях.

Глава 3 посвящена разработке и применению методики исследования кристаллических материалов при помощи времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии с АЭРО в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки. Описана электромеханическая система для ультразвуковой вибрационной нагрузки монокристаллов. Представлены результаты апробации методики двухкристальной

дифрактометрии на примере кристалла фторида лития и методики трехкристальной дифрактометрии на примере кристалла кварца.

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

Глава 5 посвящена исследованию динамики локальных деформаций кристаллов триглицинсульфата (TGS) при воздействии одноосного сжатия при помощи дифрактометрии и топографии в геометрии «на просвет». Изучена локальная динамика деформаций кристаллов TGS в условиях одноосного сжатия до 3,5 МПа. Выявлено образование аномальной изгибной деформации при сжатии вдоль направления [100] при измерении рефлекса 400.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Механические свойства кристаллов и методы их изучения

Механические свойства твердых тел определяются реакцией на приложенную механическую нагрузку. При описании этих свойств используются три основные характеристики: упругость, пластичность и прочность.

Упругость представляет собой способность твердого тела восстанавливать свою форму в течение некоторого времени после приложения нагрузки. Упругие свойства проявляются на начальной стадии деформации, которая является обратимой и называется упругой деформацией.

Пластичность задает способность исследуемого материала в условиях воздействия нагрузки получать необратимые деформации без разрушения. Эта характеристика определяет поведение твердых тел во время второй стадии деформации, которая называется пластической деформацией.

Прочность является свойством твердого тела, определяющим его устойчивость к разрушению под действием внешних нагрузок. Разрушение представляет собой нарушение целостности или разделение исследуемого объекта на части и происходит на финальной стадии деформации.

Кроме трех основных характеристик механических свойств, можно выделить отдельные важные параметры. Ими являются трещиностойкость, способность материала сопротивляться развитию трещин при однократном, циклическом и замедленном разрушении, и твердость. В механике разрушения к основным характеристикам трещиностойкости относят критическое значение коэффициента интенсивности напряжения (K_{Ic}) и критическое раскрытие берегов трещины (σ_c) в тупиковой части при ее срагивании.

Общей особенностью механических испытаний кристаллических материалов является ярко выраженная анизотропия механических свойств. Также, значительная часть исследуемых кристаллических материалов являются хрупкими или малопластичными, что накладывает дополнительные требования на испытательное оборудование.

Механические свойства кристаллов, основные виды механических испытаний и свойства, которые определяются в ходе этих испытаний, представлены на (рис. 1).



Рисунок 1. Механические свойства кристаллов (выделены синим), основные виды механических испытаний (выделены зеленым) и свойства, которые определяются в ходе этих испытаний (выделены оранжевым).

1.1.1 Упругая и пластическая деформация кристаллов

В кристаллах упругие свойства зависят от поведения составляющих их частиц, таких как атомы, ионы или молекулы. Пластические свойства зависят от поведения цепочек таких частиц, которые называются дислокациями. Прочность зависит от свойств поверхностей, образованных этими частицами [9].

При приложении к кристаллу сжимающей или растягивающей силы его поведение описывается законом Гука в тензорной форме [10]:

$$S_{ij} = s_{ijkl}T_{kl} \quad (1)$$

где S – деформация (strain), s – упругая податливость, T – механическое напряжение, давление (stress).

При упругой нагрузке кристалла зависимость деформации от напряжения является линейной и обратимой, и описывается законом Гука. Наклон этого линейного участка к оси деформаций определяет модуль Юнга. Напряжение,

соответствующее окончанию стадии упругой деформации, называется пределом упругости.

Напряжение, при котором наклон кривой зависимости напряжения от деформации резко изменяется, является пределом текучести. Предел текучести соответствует началу пластической деформации. Пластическая деформация происходит без упрочнения, если кривая зависимости напряжений от деформации параллельна оси деформации после предела текучести, что означает отсутствие необходимости увеличивать нагрузку для продолжения деформации.

В реальных условиях увеличение деформации обычно требует повышения нагрузки. Это происходит из-за упрочнения исследуемого материала, величину которого можно определить по наклону кривой зависимости напряжение-деформация к оси деформаций. По наклону кривой определяется коэффициент упрочнения (или модуль пластичности).

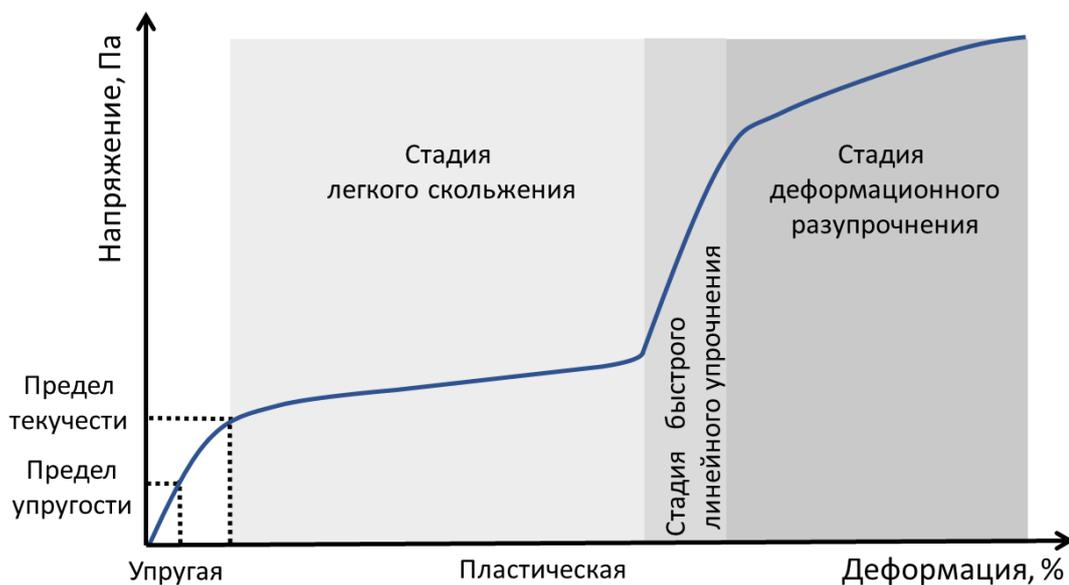


Рисунок 2. Кривая зависимости напряжения от деформации.

Кривая зависимости напряжения от деформации представлена на (рис. 2). Упругая деформация в реальных кристаллах обычно не превышает одного процента, за исключением нитевидных и бездислокационных кристаллов, где деформация может достигать четырех процентов [11].

При больших деформациях кристалл приобретает остаточную деформацию, которая сохраняется после разгрузки и называется пластической. Порог начала

пластической деформации является индивидуальным для различных кристаллов. В некоторых кристаллах пластическая деформация начинается при приложенных нагрузках порядка г/мм², а в других – при кг/мм². Пластическая деформация может варьироваться от нескольких процентов до сотен процентов. Кристаллы, в которых перед разрушением наблюдаются лишь небольшие деформации, называются хрупкими.

1.1.2 Механизмы упругой и пластической деформаций кристаллов

Основным механизмом пластической деформации кристаллов при низких и нормальных температурах является трансляционное скольжение [12]. Это смещение одной части кристалла относительно другой без изменения объема кристалла. Скольжение обычно происходит вдоль определенных кристаллографических плоскостей и в определенных кристаллографических направлениях.

При скольжении части кристалла смещаются на величину, кратную вектору трансляции кристаллической решетки в направлении скольжения. Поэтому скольжение часто называют поступательным (трансляционным). Трансляционное скольжение может распространяться по всему сечению образца при определенных условиях.

В результате скольжения происходит сдвиговая деформация. Механизм пластической сдвиговой деформации значительно отличается от механизма упругой деформации (рис. 3). В случае упругой деформации атомы перемещаются в новые положения равновесия, но межатомные расстояния сохраняются, что приводит к угловым вращениям кристаллической решетки. При пластической деформации благодаря поступательному (трансляционному) характеру перемещений наблюдается только изменение формы тела, а вращения кристаллической решетки не происходит.

Плоскости, по которым перемещаются слои кристалла при пластической деформации, называются плоскостями скольжения, а направления смещения слоев называются направлениями скольжения. Плоскость скольжения и параллельное ей направление скольжения называются элементами скольжения и образуют систему

скольжения. Набор всех кристаллографически эквивалентных плоскостей и направлений скольжения составляет семейство систем скольжения. Элементы скольжения можно предсказать по структуре кристалла [13].

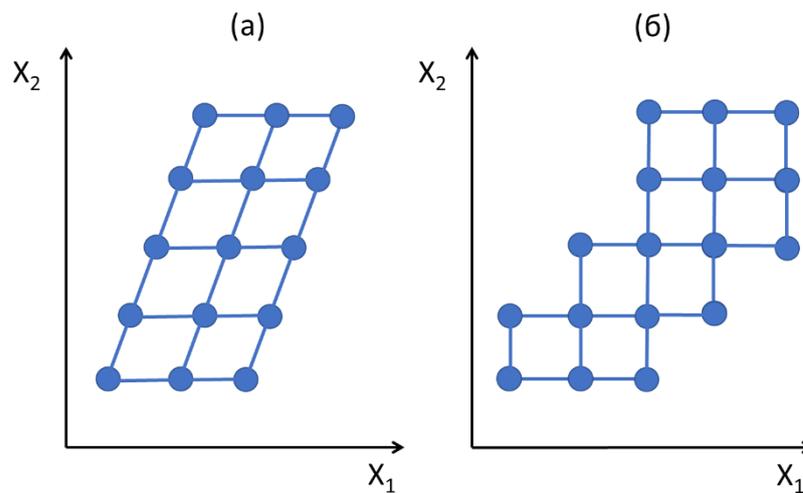


Рисунок 3. (а) Упругая и (б) пластическая деформация атомной сетки при сдвиге вдоль оси X_1 .

Если в кристалле скольжение происходит по одной плоскости или в одном направлении, это называется простым скольжением. Существуют и случаи сложного скольжения, которое происходит, когда одновременно задействовано несколько плоскостей или направлений скольжения. Три способа переориентации решетки в результате сложного неравномерного скольжения представлены ниже (рис. 4). К этим способам относятся иррациональное двойникование, полосы сброса и деформационные полосы.

Деформация, связанная с вращением решетки из-за действия различных систем скольжения в соседних областях, называется иррациональным двойникованием, а сами разориентированные области называются иррациональными двойниками, или полосами Бриллиантова-Обреимова. В отличие от классического двойникования, угол разориентации не является постоянным и зависит от степени деформации.

Полосы с локализованным скольжением (при отсутствии скольжения в окружающих частях кристалла) называются полосами сброса, а промежуточные

слои кристалла, в которых решетка повернута относительно окружающего материала из-за отсутствия скольжения, называются полосами деформации.

Обычное двойникование кристаллов играет сравнительно незначительную роль в деформации и проявляется только тогда, когда деформация скольжения затруднена. Механические двойники образуются в кристаллах при затруднении деформации скольжением в направлении приложенной нагрузки.

Низкие температуры и ударные нагрузки способствуют двойникованию кристаллов. Это происходит, поскольку величина необходимого для скольжения критического напряжения при снижении температуры и увеличении скорости деформации растет быстрее, чем для двойникования. Процесс двойникования может происходить во всех кристаллах. При механических испытаниях двойникование сопровождается резким уменьшением напряжений в образце, что отражается на кривой напряжение-деформация в виде отдельных «провалов».

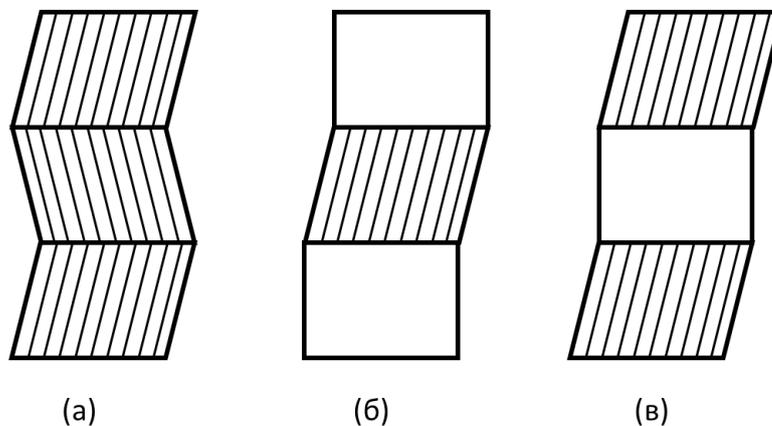


Рисунок 4. (а) Иллюстрация формирования иррациональных двойников, (б) деформационных полос, и (в) полос сброса.

Кристаллы обладают плоскостями спайности. Это определенные кристаллографические плоскости, вдоль которых кристаллы могут легко разрушаться. Эти плоскости характеризуются слабой силой межатомных связей в перпендикулярном им кристаллографическом направлении. Разрушение кристаллов, кроме как вдоль плоскостей спайности, может легко осуществляться вдоль границ блоков и полос сброса, а также плоскостей скольжения и двойникования.

1.1.3 Методы изучения механических свойств кристаллов

Механические свойства определяются реакцией на механические нагрузки различных видов, таких как сжатие, растяжение, сдвиг или разрушение. Для описания механических свойств кристаллов используются три главные характеристики: упругость, пластичность и прочность.

Определение механических свойств кристаллов происходит с помощью испытаний, которые выявляют оцениваемые механические характеристики. Тип испытаний и условия деформации исследуемого образца выбираются таким образом, чтобы интересующие упругопластические или прочностные свойства становились наиболее заметными.

В этой главе описаны методы механических испытаний, которые обычно используются при изучении механических свойств кристаллов. Механические свойства кристаллов и компонентов, в которых кристаллы используются, являются входными параметрами для структурного проектирования электронных устройств. Точность численного моделирования и его результатов зависит от точности, с которой были определены свойства материалов, предоставленных в качестве входных данных. По этой причине в течение последних десятилетий было разработано много методов для повышения точности измерений и увеличения числа определяемых механических величин. Для измерения механических характеристик используются и макроскопические и микроскопические методы.

Самым быстрым и простым видом механических испытаний являются широко используемые многочисленные методики при помощи вдавливания индентора, например, для определения твердости. Существует множество различных методов измерения твердости образцов: статическое и динамическое вдавливание, царапание, истирание, сверление, измерение высоты отскока пенетратора, упавшего на образец.

Для оценки пластичности и хрупкости кристаллов используются методы вдавливания (индентирования) и методы царапания при заданных условиях. Твердость, измеренная методом индентирования, обычно называется микротвердостью, поскольку твердость оценивается в пределах ограниченной

области. Данные полученные при измерениях микротвердости с помощью индентирования сильно зависят от метода подготовки образцов, свойств и анизотропии исследуемой поверхности, величины приложенной к индентору нагрузки, длительности времени нагружения и рисунка отпечатков индентора на испытуемом образце [14, 15]. Используемые современные способы для измерения микротвердости предназначены для исследований на нано- и микро- масштабах и применяются, например, для исследования двумерных материалов [16], исследования механических свойств тонких покрытий [17], молекулярных кристаллов [18] и композитов [19]. Инструментальные методы микро- и наноиндентирования были разработаны в период с 1970-х по 1980-е годы [20, 21], но они стали очень популярными с 1992 года, когда Оливер и Фарр [22] представили улучшенный аналитический метод для правильного определения твердости и модуля упругости по кривым глубины проникновения наноиндентирования. Были опубликованы тысячи работ на эту тему, и в литературе имеется ряд обзоров, посвященных наноиндентированию [23–25].

Количественная оценка упругих свойств требует знания упругих констант кристалла. Определение упругих констант монокристаллов, таких как модули упругости и коэффициенты Пуассона, производится и статическими, и динамическими методами.

Статические методы основываются на регистрации деформации исследуемого образца при сжатии, растяжении, изгибе и кручении. Деформация измеряется с использованием различных оптических, электрических или механических датчиков. К статическим методам относится использование специальных испытательных машин, оснащенных датчиками для фиксации различных типов деформаций при подаче на исследуемые образцы механических нагрузок. В процессе измерений, образец устанавливается в испытательную машину, к нему прикладывается постепенно увеличивающаяся нагрузка, и по показаниям датчиков можно рассчитать деформацию для каждой фазы нагружения. Из данных по деформации образца по специальным формулам рассчитываются модули упругости и коэффициенты Пуассона.

Похожие подходы для регистрации деформации при сжатии, растяжении, изгибе и кручении применяются и для измерений на нано- или микромасштабе. Несмотря на общие черты, стандартные хорошо зарекомендовавшие себя методы определения механических характеристик на макромасштабе зачастую не могут быть прямо перенесены на микро- или наномасштабы, поскольку машины и оборудование, которые они используют, не подходят для исследования образцов субмиллиметрового размера. Кроме того, было показано, что механические свойства материалов в меньших масштабах обычно не могут быть получены из объемных свойств, определяемых обычными методами. Как следствие, испытательные сооружения должны быть оснащены измерительными системами высокого разрешения для точного измерения нагрузок и перемещений. Основными направлениями для исследования механических свойств микро- и нанокристаллов [26] являются металлы (медь, никель, алюминий), кремний (монокристаллический или поликристаллический, и его соединения: оксид кремния и силициды, такие как карбид кремния и нитрид кремния) и алмаз.

Также механические свойства кристаллов тестируются динамическими методами, которые можно условно разделить на несколько групп.

1. Резонансные методы, включающие определение собственных частот колебаний определенно ориентированных образцов. Резонансные методы используются для оценки констант упругости и остаточных напряжений путем измерения резонансных частот различных объектов, включая монокристаллы [27, 28] нанопроволоки [29], тонкие пленки [30] и нанокристаллы различных форм [31, 32].

2. Методы, основанные на определении скорости звука в выбранных кристаллографических направлениях. К ним относятся оптический метод Шефера-Бергмана [33], метод клина [34], импульсные методы [35].

3. Методы измерения внутреннего трения. Внутреннее трение – способность твердого тела превращать в тепло механическую энергию, которая сообщается телу при деформации и вызывает нарушение термодинамического равновесия. Измерение внутреннего трения является одним из методов анализа взаимодействия

дислокаций с точечными дефектами [36]. В частности, область между пластической и упругой деформацией, которая называется областью несовершенной упругости, изучается путем измерения внутреннего трения.

4. К методам измерения механических свойств можно также отнести испытания на усталость. Эти испытания представляют собой приложение циклической нагрузки к кристаллическому образцу. Они используются либо для получения данных о долговечности материала при длительных нагрузках и росте трещин. Усталость вызывает непрерывное изменение свойств материала, что может быть причиной возможного разрушения. Знание динамических свойств материалов является ключевым вопросом для правильного инженерного проектирования.

5. Высокора разрешающие методы измерения механических свойств кристаллов, основанные на взаимодействии кристаллической решетки с рентгеновским излучением, нейтронами и электронами. Методы высокого разрешения позволяют с высокой точностью локально отслеживать структурные изменения кристаллических материалов. Более подробно о них рассказано в следующей главе.

1.1.4 Высокора разрешающие методы исследования механических свойств кристаллов

К используемым высокоразрешающим методам относятся методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, атомной силовой микроскопии, рентгеновских и нейтронных дифракционных методов.

Методы атомно-силовой, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии используются для *in situ* исследований механических свойств и деформационного поведения двумерных материалов, в том числе моно- и поликристаллических [37], а также органических и неорганических монокристаллов [38–40], металлов [41] и сплавов [42]. Нейтронная дифракция также применялась для исследования механических свойств монокристаллов, металлов и сплавов [43–46]. Рентгеновская дифракция использовалась для исследования деформационного поведения кристаллов кремния [6], эволюции структуры кристалла сульфида кадмия при ударных нагрузках [7],

времяразрешающих исследований упруго-пластической деформации в кристаллах фторида лития [8], а также механических свойств молекулярных кристаллов [47, 48] с целью связать механические свойства и структуру кристаллов на молекулярном уровне, измерения и анализа деформаций и напряжений в кристаллах [49–51].

Ниже представлена Таблица 1 со сравнительными характеристиками рентгеновских, нейтронных и электронных дифракционных методов.

Таблица 1. Сравнительные характеристики рентгеновских, нейтронных и электронных дифракционных методов.

Характеристика	Рентгеновское излучение	Нейтроны	Электроны
Пространственное разрешение	мкм	мкм	нм
Чувствительность к деформациям	10^{-7}	10^{-7}	10^{-3}
Проникновение	мм	см	мкм
Разрушение	Нет	Нет	Да
Поглощение	Низкое	Очень низкое	Высокое
Ширина кривой качания	Угловые секунды	<1 угловой секунды	Градусы

Нейтроны слабо поглощаются веществом, что позволяет интегрально исследовать объем образца, но источники нейтронов имеют малую интенсивность. Электроны имеют малую проникающую способность (для большинства веществ это несколько атомных слоев) а также обладают разрушающим характером воздействия на образец. Рентгеновское излучение занимает промежуточное место между нейтронами и электронами по способности к проникновению, а также обладает уникальными характеристиками, на основе которых разработано множество рентгеновских методов: рентгеноструктурный анализ, дифрактометрия, топография, томография, малоугловое рассеяние, рефлектометрия, спектроскопия поглощения, резонансная дифракция, флуоресцентный анализ, когерентные методы.

Ключевыми преимуществами рентгенодифракционных методов является возможность бесконтактно и без разрушения проводить *in situ* измерения образцов непосредственно во время внешних воздействий. При исследовании механических

свойств кристаллов важно измерять характеристики образцов не только до и после внешнего воздействия, но и непосредственно во время него. При измерении образца до и после воздействия можно получать лишь косвенную информацию о поведении образца непосредственно во время внешнего воздействия, и в случае исследования обратимых процессов, таких как упругие механические деформации, этот подход малополезен. Необходимы исследования с временным разрешением, которые позволили бы регистрировать данные непосредственно во время внешних воздействий.

Именно поэтому необходимо развитие неразрушающих и бесконтактных методик с временным разрешением для получения более детальной информации о механических характеристиках монокристаллов в условиях внешних статических и динамических механических нагрузок. В следующей части обзора описаны методы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и топографии, которые могут быть применены для этой цели.

1.2 Высокорастворимая рентгеновская дифрактометрия и топография

1.2.1 Двухкристальная дифрактометрия

Двухкристальная рентгеновская дифрактометрия используется для измерения кривой дифракционного отражения (КДО) [52, 53]. КДО – это зависимость интенсивности дифрагированного рентгеновского пучка от угла падения на образец в окрестности угла Брэгга. Анализ параметров КДО и их сравнение с теоретическими расчетами позволяет определять степень совершенства кристаллической структуры и ее дефекты. В рентгенооптической схеме при двухкристальных дифракционных измерениях есть только два кристалла: рентгеновский монохроматор и образец (рис. 5). Щели на пути рентгеновского пучка «вырезают» из спектра рентгеновской трубки участок с длиной волны с наибольшей интенсивностью, а также выполняют коллимирующую функцию. Детектор регистрирует интенсивность дифрагированного рентгеновского пучка после образца.

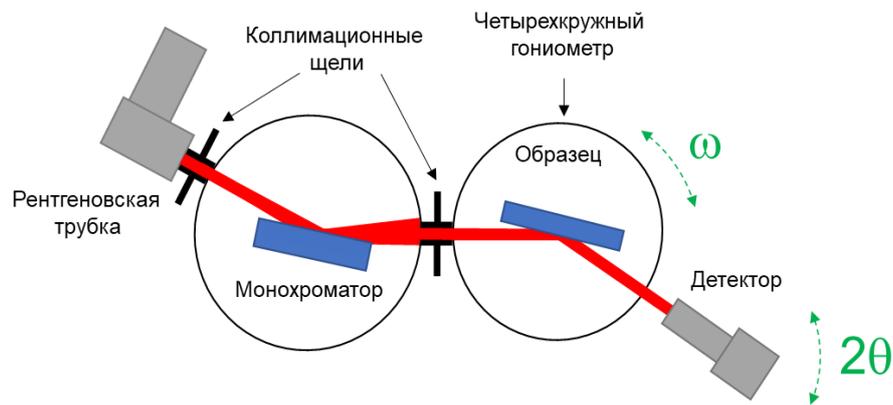


Рисунок 5. Планарная двухкристальная рентгенооптическая схема. На схеме показаны: лабораторный источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка); коллимационные щели; монохроматор; образец, установленный на гониометре; сцинтилляционный детектор. Отмечены угловые оси: ω ось вращения гониометра образца, 2θ ось вращения плеча с детектором.

Классический подход для регистрации КДО в двухкристальной схеме – вращение образца вокруг своей оси (ω сканирование). Измеренная КДО в таком случае является сверткой плосковолновых КДО монохроматора и кристаллического образца, и по параметрам данной кривой возможно определить большинство дифракционных характеристик образца. Как правило, регистрация КДО занимает несколько минут.

На (рис. 5) представлена так называемая бездисперсионная схема. Это означает, что кристаллы монохроматора и образца изготовлены из одного материала, расположены параллельно и в одном отражающем положении. Соответственно, схема является дисперсионной, если одно из этих условий не соблюдено.

Геометрия падения рентгеновского пучка на исследуемый образец определяет два типа принципиальных экспериментальных схем для рентгенодифракционных измерений кристаллических материалов. Рассмотрим эти геометрии для образца кубической сингонии, в котором отражающие плоскости строго параллельны поверхностям.

В геометрии Брэгга (рис. 6 а) пучок рентгеновского излучения падает под углом Брэгга на атомные плоскости, параллельные поверхности кристалла, что

позволяет оценить качество кристаллической структуры в небольшом приповерхностном слое толщиной несколько десятков микрон.

В геометрии Лауэ (рис. 6 б) рентгеновский пучок падает под углом Брэгга на атомные плоскости, перпендикулярные поверхности образца. Это позволяет наблюдать структуру внутри объема кристалла, поскольку исследуемый образец просвечивается рентгеновским пучком насквозь.

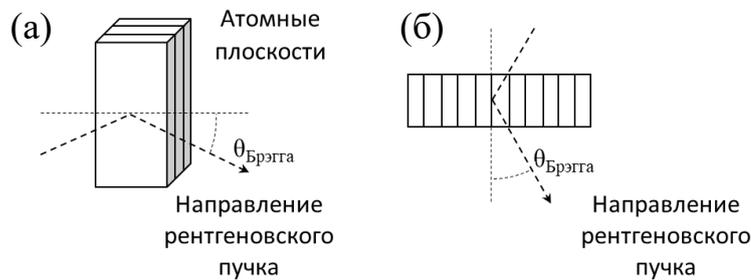


Рисунок 6. (а) Геометрия Брэгга, вид образца сбоку, (б) геометрия Лауэ, вид образца сверху. Стрелка обозначает направление рентгеновского пучка.

Штриховкой обозначены отражающие атомные плоскости.

Двухкристальная рентгенооптическая схема достаточно проста и широко используется при анализе совершенства кристаллических материалов. Существует большое количество возможностей по ее модификации. Однако, при использовании в классической двухкристальной схеме точечного детектора для регистрации интенсивности рентгеновского пучка, происходит интегрирование дифрагированного от образца излучения по всему сканируемому угловому диапазону в пределах апертуры детектора, что снижает чувствительность метода. Этот недостаток можно устранить с помощью анализа углового распределения рентгеновских лучей, рассеянных от образца, с помощью дополнительного элемента схемы, кристалла-анализатора. Добавление анализатора превращает двухкристальную схему в трехкристальную.

1.2.2 Трехкристальная дифрактометрия

Трехкристальная дифрактометрия является дальнейшим развитием метода высокоразрешающей дифрактометрии [54, 55]. В трехкристальной схеме помимо уже описанных рентгенооптических элементов перед детектором устанавливается кристалл-анализатор, что позволяет регистрировать карты обратного пространства

(КОП) [56]. КОП представляет собой серию КДО при разных угловых отстройках кристалла-анализатора. Это позволяет получать распределение интенсивности на двумерной координатной сетке, где координатами являются угловые положения кристалла-анализатора и кристалла-образца относительно падающего рентгеновского пучка. Монохроматор (коллиматор) и анализатор могут быть как одним кристаллом, так и системой из нескольких кристаллов.

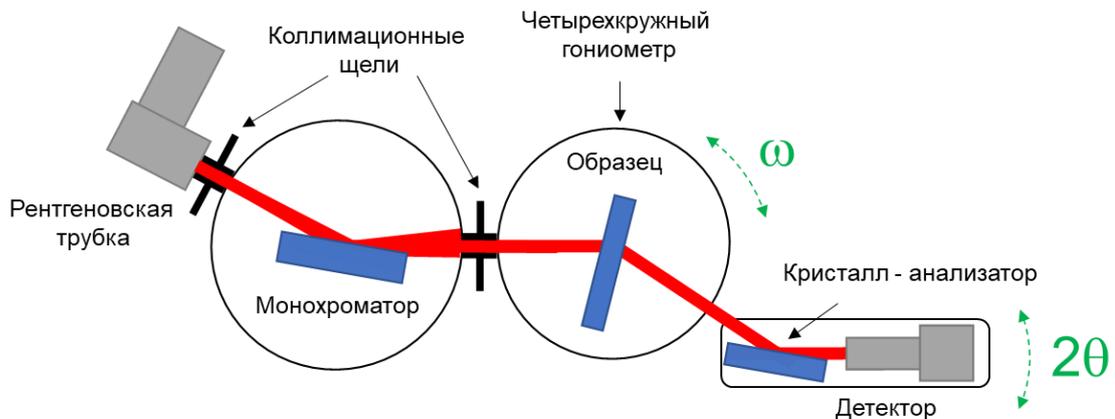


Рисунок 7. Трехкристалльная бездисперсионная схема. На схеме показаны: источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка); коллимационные щели; монохроматор; образец, установленный на гониометре; кристалл-анализатор; сцинтилляционный детектор.

Анализ КОП позволяет определить источники искажения кристаллической структуры образца, поскольку при картировании обратного пространства в окрестности рефлекса можно отделить вклады от точечных дефектов, градиента межплоскостного расстояния и от локальной разориентации блоков и мозаичности кристалла в картину рассеяния.

В случае измерений в бездисперсионной трехкристалльной рентгенооптической схеме, КОП в окрестности рефлекса в некотором малом объеме обратного пространства $[q_x, q_z]$ представляет собой контурную карту с изображением трех пересекающихся полос (рис. 8). Три полосы соответствуют рассеянию рентгеновского излучения от трех элементов схемы. Как правило, полоса динамической дифракции от образца расположена вертикально и параллельно оси координат q_z , и сдвинута относительно точного положения узла обратной решетки на величину поправки на коэффициент преломления.

Рассеянное излучение от монохроматора и кристалла-анализатора представляет собой две наклоненных под углом Брэгга полосы, пересекающие полосу динамической дифракции образца. В окрестности узла обратной решетки образуется область диффузного рассеяния, которая возникает из-за рассеяния рентгеновского излучения на точечных дефектах.

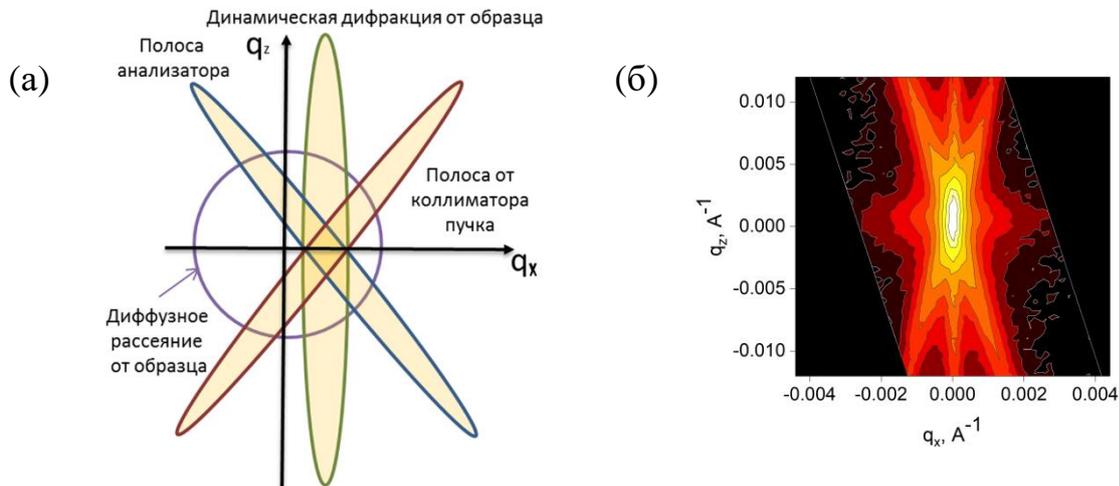


Рисунок 8. (а) Схематическое изображение КОП и (б) экспериментально полученная карта обратного пространства в окрестности рефлекса 220 кристалла кремния.

Итак, в трехкристальной рентгенооптической схеме добавление анализатора позволяет различать рассеяние, вызванное разными источниками. К примеру, рассеяние, вызванное наличием градиента межплоскостного расстояния будет выражено в уширении дифракционного пятна вдоль оси q_z . Изгибная деформация, разориентация доменов кристалла, вызовет уширение дифракционного пятна вдоль оси q_x . Исходя из карты обратного пространства, можно точно определить величины этих деформаций.

В результате картирования обратного пространства в окрестности рефлекса в планарной трехкристальной рентгенооптической схеме (рис. 9), исходные экспериментальные данные представляют собой серию сканирований при угловом вращении образца вокруг своей оси ω , при различных угловых отстройках плеча с закрепленными на нем кристаллом-анализатором и точечным детектором по оси 2θ .

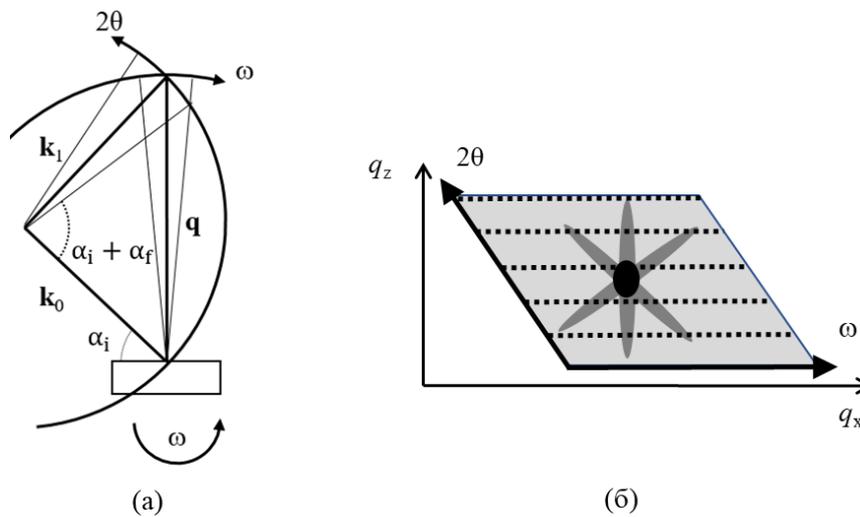


Рисунок 9. (а) Схема сканирования в обратном пространстве в трехкристальной схеме в случае ω - 2θ сканирования, где α_i – угол падения пучка рентгеновского излучения на образец по отношению кристалла-образца, α_f – угол отраженного от образца пучка рентгеновского излучения относительно кристалла-образца.

(б) Сканирование ω - 2θ в окрестности рефлекса в обратном пространстве, пунктирные линии представляют собой одно сканирование при фиксированной координате.

Измеряемые данные представляют собой набор точек, положение которых характеризуется тремя координатами: двумя угловыми осями (ω , 2θ) и значением интенсивности рентгеновского излучения. После обработки данных, координаты угловых осей преобразуются в координаты обратного пространства (q_x , q_z), и рассчитывается карта обратного пространства для дальнейшего анализа [57].

На (рис. 9) представлена схема классического ω - 2θ сканирования карты обратного пространства при помощи гониометрических систем. 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_z . 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 (ω сканирование). При вращении плеча с кристаллом-анализатором и детектором относительно образца вокруг 2θ оси, осуществляется сканирование обратного пространства в направлении q_z [58].

Для трансформации из ω , 2θ координат в координаты обратного пространства применяются следующие формулы:

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

$$q_x = k(\cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)) \quad (3)$$

$$q_z = k(\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f)) \quad (4)$$

$$\alpha_i = \omega \quad (5)$$

$$\alpha_f = 2\theta - \omega \quad (6)$$

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

1.2.3 Рентгеновская двухкристальная топография

Рентгеновская топография является прямым методом исследования реальной структуры кристаллов. Этот метод чувствителен к деформациям и дефектам, нарушающим периодическое строение кристаллической решетки [59], и позволяет проводить прецизионные структурные исследования с локализацией по объему. Принцип рентгеновской топографии состоит в фиксировании распределения дифрагированного пучка и формировании контраста изображения. Чувствительность метода достаточна, чтобы определять дислокации, магнитные домены и другие поля деформаций, но такой метод не может выделять точечные дефекты, за исключением их плотных скоплений [60].

К недостаткам метода относится низкое разрешение, составляющее величину порядка 1-5 мкм, и большая продолжительность эксперимента: в зависимости от методики исследования, параметров аппаратуры и характеристик образца оно может составлять от нескольких минут до сотен часов. Для того чтобы уменьшить время получения топограммы, необходимо использовать источники с высокой интенсивностью излучения.

Существуют различные методики рентгеновской топографии. Наиболее распространенной является методика двухкристальной рентгеновской топографии. В такой схеме с лабораторным источником рентгеновского излучения используется асимметричный монохроматор, позволяющий увеличить поперечное сечение рентгеновского пучка (рис. 10). При помощи монохроматора формируется рентгеновский пучок с малой угловой расходимостью, что позволяет увеличить чувствительность топографии к слабым деформационным полям, создаваемым структурными дефектами. Отразившись от монохроматора под углом Брэгга, пучок излучения попадает на исследуемый кристаллический образец, который имеет возможность плавного вращения вокруг своей оси. Либо в процессе вращения, либо при различных угловых отстройке образца происходит регистрация интенсивности отраженных рентгеновских лучей. Для регистрации дифрагированного рентгеновского пучка используется двумерный детектор.

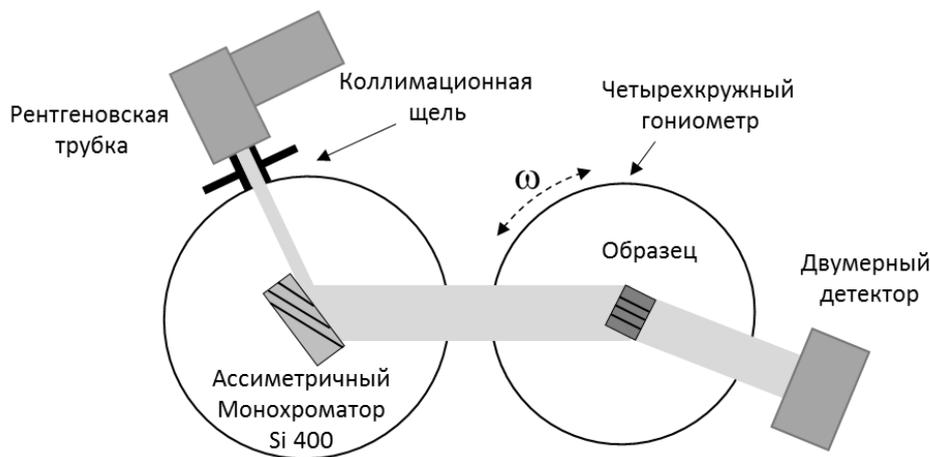


Рисунок 10. Двухкристальная рентгенооптическая схема для топографии. Внутри прямоугольников, изображающих монохроматор и образец, штриховкой показаны отражающие плоскости. Как правило, для уширения рентгеновского пучка используется асимметричный монохроматор. Для регистрации топограмм используется двумерный детектор.

Двухкристальная топография с угловой разверткой (или имаджинг КДО, rocking curve imaging) широко применяется для картирования макроскопических напряжений в кристаллах и кристаллических материалах. Такой метод заключается в съемке серии топограмм при разных угловых положениях образца – происходит

регистрация КДО при помощи двумерного детектора. В кристалле с деформациями в отражающее положение каждый раз будет попадать новая область с другой ориентацией атомных плоскостей.

1.2.4 Рентгеновская дифрактометрия и топография для исследования монокристаллов в условиях внешних воздействий

Кристаллические материалы широко используются для изготовления компонентов микро- и оптоэлектроники, фотоники, сенсоров. Требования к параметрам таких материалов можно разделить на три группы. К первой группе относятся параметры материалов, определяющие эффективность работы устройств, например, проводимость или оптическая плотность. Вторая группа параметров определяется возможностями технологий изготовления и обработки кристаллических материалов микро- и оптоэлектронных компонентов и приборов. К третьей группе относятся параметры условий эксплуатации таких материалов – рабочий диапазон температур, влажности, давления, вибрационная и радиационная стойкость и др. Контроль параметров обеспечивается специальными методиками и оборудованием, которые в настоящее время наиболее развиты для первой и второй групп.

Устойчивость кристаллических материалов к статическим и динамическим механическим нагрузкам относится к третьей группе требований. В условиях механических нагрузок в кристаллах происходят структурные изменения, которые включают смещение, вращение и деформацию атомных плоскостей, а также образование различных типов дефектов, что напрямую влияет на физические свойства материала. Особый интерес в данном случае представляет переходная область между упругой и пластической деформацией кристаллических материалов, когда начинается интенсивный рост концентрации дефектов, но структурные изменения все еще могут иметь обратимый характер.

Для прецизионных исследований обратимых структурных процессов на этом этапе деформаций требуется комплекс методик, позволяющих наблюдать изменения в кристаллах в режиме реального времени. Эту задачу можно решить использованием комбинации комплементарных методов времяразрешающей двух-

и трехкристальной рентгеновской дифрактометрии и топографии, что даст возможность локализации дефектных областей.

Методы двух- и трехкристальной рентгеновской дифрактометрии и топографии широко используются для исследований кристаллических материалов в условиях внешних нагрузок. Например, для уточнения значений пьезоэлектрических модулей при воздействии электрического поля [61, 62], для изучения миграции носителей заряда в кристаллах с ионной и вакансионной проводимостью во внешнем электрическом поле [3, 4] а также процессов структурной перестройки, вызванных воздействием интенсивного ультразвука [63], и освещения [64]. Метод стробоскопической рентгеновской дифракции с временным разрешением также применялся для исследования пьезоэлектрических монокристаллов в импульсном электрическом поле [5, 65]. Рентгеновская дифракционная топография успешно использовалась для изучения и визуализации моделей деформации в кварцевых резонаторах на различных частотах [66].

Одним из способов реализации метода рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением – применение адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО), подробнее о которых рассказывается в Главе 1.3. Такой подход позволяет получать информацию о поведении образца в случае исследования обратимых процессов, таких как упругие механические деформации, и необратимых, таких как пластические деформации. Особый интерес в данном случае представляет переходная область между упругой и пластической деформацией кристаллических материалов, когда начинается интенсивный рост концентрации дефектов, но структурные изменения все еще могут иметь обратимый характер. Для изучения деформационного поведения необходимо наблюдать структурные изменения во всем объеме кристалла при механической нагрузке в различных кристаллографических направлениях.

Поэтому возможность наблюдения динамики рентгendifракционных характеристик при помощи АЭРО представляет большой интерес. Наблюдение структурных процессов в кристаллах может помочь прогнозировать надежность кристаллических компонент микроэлектроники, работоспособность которых

зависит от дефектов кристаллической структуры. В перспективе, времяразрешающие методики могут использоваться не только для прогнозирования надежности кристаллических компонентов и исследования свойств кристаллов в условиях механических нагрузок, но и для контролируемой инженерии дефектов, которая позволяет влиять на свойства полупроводниковых кристаллов [67] и формировать новые [68], а также для стрейнтроники – науки об использовании физических эффектов, наведённых механическими деформациями для создания нового поколения устройств [69, 70].

Более подробно о применении рентгеновской дифрактометрии с АЭРО с временным разрешением рассказано в следующей главе.

1.3 Рентгеновская дифрактометрия с временным разрешением с использованием адаптивных элементов рентгеновской оптики

При измерениях рентгеновской дифрактометрии, для регистрации КДО или карт обратного пространства исследуемый кристалл необходимо правильно сориентировать относительно падающего рентгеновского пучка. Как правило, для этого используют специальные гониометрические системы – как для настройки положения кристалла относительно падающего пучка, так и для изменения его положения в пространстве в процессе эксперимента, например, при измерении угловых зависимостей отраженного образцом пучка относительно брэгговского положения.

Использование гониометрических систем для изменения углового положения элементов рентгенооптической схемы лабораторных дифрактометров устанавливает временные ограничения на регистрацию КДО порядка нескольких минут, а на регистрацию КОП с высоким пространственным разрешением – не менее часа. Это ограничивает временное разрешение измерений.

Для решения указанной проблемы в современных дифрактометрах используют, например, быстрые рентгеновские детекторы, позволяющие получать информацию об изменениях исследуемого объекта в режиме «рентгеновского кино» аналогично обычной оптической видеокамере, или же особую структуру

пучка, как, например, в методиках класса накачка–зонд (pump-probe) [71, 72]. Однако эти методики, подходят только для обратимых повторяемых процессов и требуют большого времени накопления, сложно масштабируются (например, их распространение на широкий круг лабораторных приборов существенно затруднено) и не позволяют в полной мере перекрыть временной диапазон от минут до микросекунд, в котором происходит значительное число физических процессов. Временное разрешение рентгенодифракционных методов и характерные времена различных объектов исследования показаны на (рис. 11).

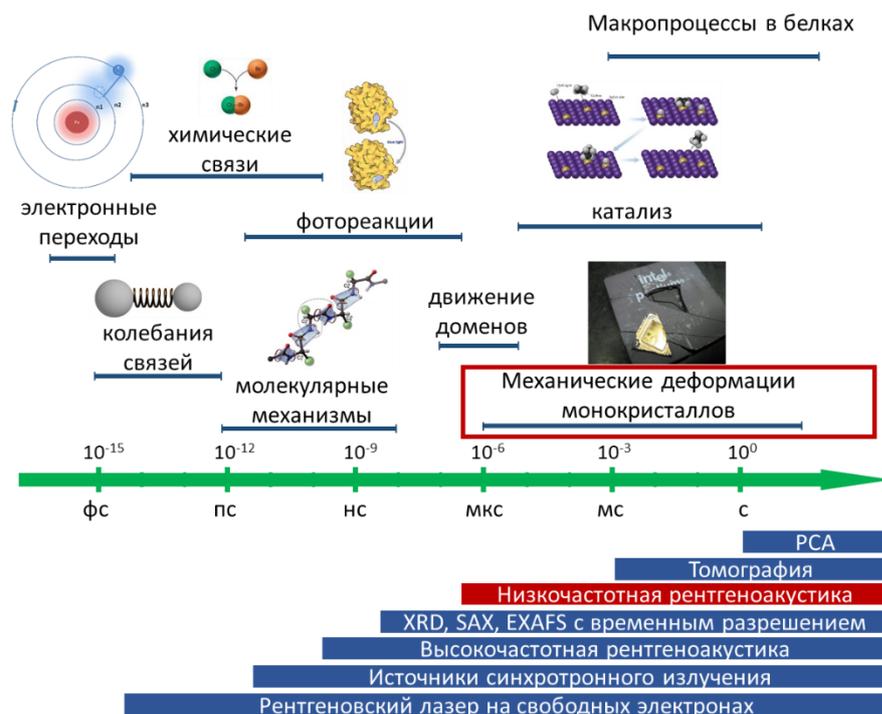


Рисунок 11. Временное разрешение рентгенодифракционных методов и характерные времена различных объектов исследования. Красным цветом отмечена низкочастотная рентгеноакустика, основанная на применении адаптивных элементов рентгеновской оптики.

Еще одним из возможных путей решения проблемы исследований с временным разрешением является использование в экспериментальных схемах различных модулей и устройств, осуществляющих быстрое управление параметрами пучка непосредственно в процессе эксперимента. Вместо использования гониометрических механических систем, эти устройства могут быть реализованы с использованием адаптивной рентгеновской оптики.

Адаптивную рентгеновскую оптику и устройства на ее основе можно применять в рентгенооптических схемах для вариации свойств среды, в которой распространяется рентгеновское излучение, например, путем возбуждения в ней акустических волн, или для управления угловым положением образца, например, с помощью пьезоэлектрических актуаторов на основе пьезокерамики или монокристаллов.

В рамках первого подхода ранее уже были реализованы методы управления интенсивностью рентгеновского пучка с помощью поверхностных [73, 74] и объемных [75] акустических волн мегагерцового диапазона, а также пространственными [76, 77] и спектральными [78] характеристиками рентгеновского пучка (с временным разрешением до нескольких микросекунд) с помощью продольных ультразвуковых волн килогерцового диапазона. Основным недостатком использования элементов на продольных волнах является относительно небольшой диапазон сканирования, достигающий нескольких сотен угловых секунд и ограниченный упругими свойствами кристаллов.

Второй перспективный подход к быстрой перестройке параметров рентгеновского пучка связан с использованием пьезоактуаторов на основе керамики или монокристаллов, которые благодаря своим уникальным характеристикам (высокой скорости и широкому диапазону перестройки) активно используются в качестве двигателей и позиционеров [79], для быстрого сканирования оптического луча [80], дефлекторов [81], для QEXAFS (Quick Extended X-ray Absorption Fine Structure) спектроскопии с временным разрешением [82] и даже в качестве систем охлаждения для микроэлектроники [83], или для управления геометрией «рентгеновского зеркала» с сопутствующим изменением параметров пучка при его дифракции на этом зеркале.

Любой из описанных подходов позволяет решить ключевую задачу – быстро и точно изменять параметры рентгенооптической схемы непосредственно в ходе эксперимента, поэтому соответствующие элементы получили название адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО) [84]. АЭРО позволяют проводить рентгенодифракционные исследования с временным разрешением на

обычном дифрактометре после небольшой модификации. Итак, существует два типа резонаторов, используемых в рентгеноакустике, которые различаются по виду колебаний, возникающих при приложении электрического поля. Это резонаторы изгибных или продольных колебаний. В рентгенооптических схемах составные элементы изгибных колебаний наиболее перспективны для использования в геометрии Брэгга, а элементы продольных колебаний по длине выгодны для использования в геометрии Лауэ.

В данной работе рассматриваются адаптивные элементы рентгеновской оптики на изгибных колебаниях, используемых для реализации времяразрешающих исследований. Ранее, АЭРО уже применялись для исследований монокристаллов в условиях внешних воздействий. В работе [1] была апробирована методика быстрых измерений кривых дифракционного отражения в условиях статичной одноосной механической нагрузки с использованием одного АЭРО в рентгенооптической схеме. Однако, величина нагрузки не измерялась, что не позволило связать изменение рентгенодифракционных характеристик кристаллов с прикладываемым механическим напряжением. Также, регистрировались отдельные КДО при статичной нагрузке не в режиме съемки «рентгеновского кино». В работе [2] картирование обратного пространства кристалла проводилось только с использованием одного АЭРО на изгибных колебаниях, что лимитировало временное разрешение методики.

Принцип действия АЭРО основан на изгибных колебаниях кристаллов с пьезоэлектрическим эффектом. Прямой пьезоэлектрический эффект проявляется в возникновении на поверхностях кристалла связанных электрических зарядов разного знака из-за поляризации при воздействии внешней механической силы. При изменении направления действия механической силы на противоположное, поляризация и знаки зарядов изменяются. Обратный пьезоэлектрический эффект проявляется в возникновении деформаций кристаллической структуры при воздействии внешнего электрического поля. При изменении полярности электрического поля изменяется и направление деформаций кристалла.

Возбуждение колебаний за счет обратного пьезоэффекта [85] осуществляется с помощью переменного электрического поля, прикладываемого к электрическим контактам на гранях резонатора, для чего используется генератор электрического поля. Тип возбуждаемых колебаний в резонаторе задается формой, расположением и ориентацией электродов относительно кристаллографических осей. Чтобы возбудить изгибные колебания, внутри кристалла необходимо возникновение неоднородного поля с разнонаправленной поляризацией. При этом в областях кристалла с разной поляризацией возникают противоположные по направлению деформации растяжения и сжатия, комбинированное действие которых вызывает изгиб. В следующей главе описана конструкция адаптивных элементов рентгеновской оптики на основе безгистерезисных биморфных пьезоактуаторов из монокристаллов ниобата лития, в которых реализован данный подход.

1.3.1 Конструкция и режимы работы адаптивных элементов рентгеновской оптики на изгибных колебаниях

В ряде работ [86, 87] ранее уже была показана возможность применения пьезоэлектрического керамического актуатора для точной перестройки и контроля углового положения рентгенооптических элементов. Однако, из-за существования гистерезисной зависимости перемещения керамических пьезоактуаторов от прикладываемого электрического поля [88–90], использование такого типа пьезоактуаторов для точного углового позиционирования рентгенооптических элементов затруднено и требует использования систем обратной связи для дополнительного контроля пространственного положения [91].

Пьезоэлектрические монокристаллы характеризуются линейной зависимостью деформации от электрического поля, в отличие от пьезокерамики. Однако перемещение, которое может быть достигнуто благодаря только пьезоэлектрическому эффекту без использования каких-либо составных конструкций, в случае монокристаллов значительно меньше, чем в случае керамики из-за низких значений пьезомодулей. Увеличить коэффициент преобразования приложенного электрического напряжения в механическое перемещение можно, используя так называемый биморф. В такой конструкции две

пьезоэлектрические пластины соединены друг с другом таким образом, что при приложении электрического поля одна из них растягивается, а другая сжимается за счет поперечного пьезоэффекта, в результате происходит изгиб всего биморфного элемента [92]. Перемещения, которые могут быть достигнуты при использовании такой биморфной конструкции, многократно превышают деформации за счет пьезоэффекта при той же напряженности электрического поля, однако механические усилия, получаемые за счет биморфов, наоборот, многократно ниже. При консольном закреплении биморфного элемента диапазон углового сканирования рентгенооптическим элементом может быть расширен до тысяч угловых секунд.

Биморфы можно изготавливать из пьезокерамик или монокристаллических пьезоэлектриков путем склеивания или спекания. Однако такая конструкция как правило, ненадежна, особенно при колебаниях вблизи резонансных частот, а способ соединения существенно влияет на его характеристики, в частности показатель добротности. Кроме того, наличие клея снижает термостабильность устройства и ухудшает устойчивость к многократным деформациям.

Этих недостатков лишены биморфы, сформированные внутри единого сегнетоэлектрического монокристалла без межзеренных или клеевых границ. В таких биморфах пьезоэлектрическими слоями являются два домена, поляризованных в противоположных направлениях. В идеальном случае таких доменов в кристалле только два, а разделяющая их междоменная граница параллельна плоскости биморфной пластины. Сегнетоэлектрические кристаллы такого типа получили в литературе название бидоменных. Чаще всего бидоменную сегнетоэлектрическую структуру формируют в кристаллах ниобата лития (LiNbO_3).

Используемые в данной работе адаптивные элементы рентгеновской оптики представляют собой составную конструкцию из двух скрепленных кристаллов: монокристалла-пьезоактуатора ниобата лития с бидоменной структурой [93–95] и закрепленного на его торце совершенного кристалла кремния, взаимодействующего с рентгеновским пучком. Приложение электрического поля к

кристаллу с бидоменной структурой вызывает сжатие одного домена и растяжение другого, создавая изгибную деформацию всего кристалла. Это позволяет контролировать изменение углового положения рентгенооптического кристалла относительно падающего на него пучка [96]. От параметров управляющего электрического сигнала зависит режим работы АЭРО.

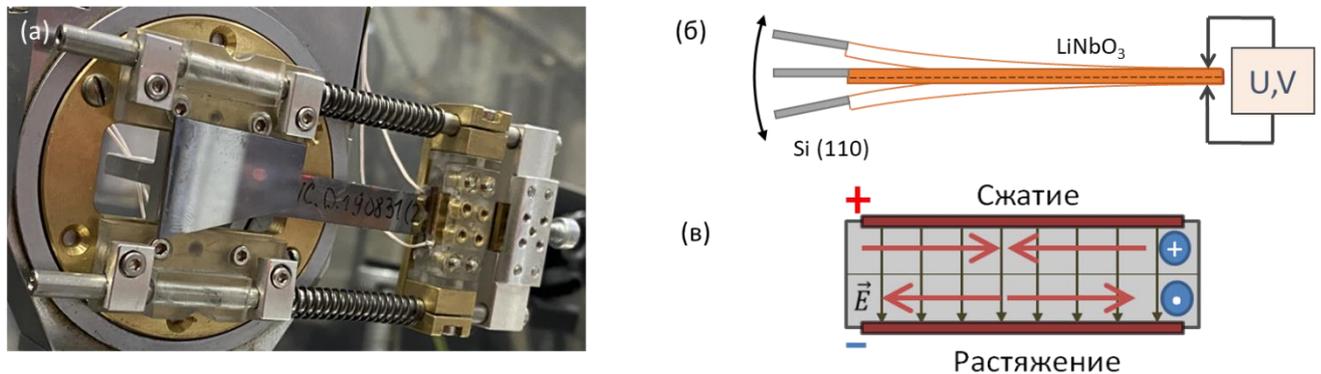


Рисунок 12. (а) Адаптивный элемент рентгеновской оптики (АЭРО) на изгибных колебаниях, (б) механизм его работы при включении электрического поля, заключающийся в изгибе пьезоактуатора, (в) схема, демонстрирующая растяжение и сжатие двух доменов из-за разнонаправленных знаков поляризации.

Для реализации функциональных режимов управления рентгеновским пучком к изгибному элементу могут прикладываться электрические сигналы различной формы, амплитуды, длительности и частоты. Можно выделить три основных режима работы изгибного элемента.

Статический режим работы реализуется при приложении к пьезоактуатору постоянного электрического поля, напряженность которого может изменяться в зависимости от требуемой величины углового отклонения пьезоактуатора для управления положением рентгеновского пучка.

Квазистатический режим работы [97] обеспечивается переменным управляющим сигналом треугольной формы небольшой частоты (меньше 10 Гц), что позволяет легко обрабатывать данные, поскольку зависимость амплитуды сигнала от времени является линейной. При таком режиме работы обеспечивается высокая (теоретически до 10^{-7} градуса) угловая точность позиционирования АЭРО при регистрации рентгеновского излучения [98] по сравнению с прецизионными

гонометрическими системами (до 10^{-4} градуса) [99], однако сканируемый угловой диапазон не превышает 100 угловых секунд.

Резонансный режим работы [5] обеспечивается при приложении переменного синусоидального электрического сигнала с частотой собственных колебаний АЭРО. Такой режим работы обеспечивает угловой диапазон сканирования до 1 градуса, однако требует дополнительной обработки данных из-за нелинейной зависимости интенсивности рентгеновского излучения от амплитуды сигнала. В резонансном режиме АЭРО можно использовать для исследований с микросекундным временным разрешением.

Ранее была показана принципиальная возможность применения АЭРО в квазистатическом и резонансном режимах для исследования структуры кристаллов в условиях механических нагрузок [100].

1.4 Выводы из литературного обзора

В литературном обзоре представлены сведения о методах исследования механических свойств кристаллов, особое внимание уделено применяющимся для этой цели методам рентгеновской дифрактометрии и топографии.

Часть обзора посвящена особенностям конструкции и практическому применению адаптивной рентгеновской оптики на изгибных колебаниях для реализации дифрактометрии с временным разрешением. В опубликованных ранее работах было продемонстрировано, что трехкристальный дифрактометр с установленным АЭРО на изгибных колебаниях в позиции монохроматора или анализатора обладает всеми возможностями обычного дифрактометра, однако может применяться для быстрых структурных исследований монокристаллов. Показано, что были проведены работы по разработке методик для измерений КДО и КОП монокристаллов при помощи АЭРО в условиях механических воздействий и была предложена концепция применения АЭРО для времяразрешающих исследований дефектной структуры вместе с использованием специальных устройств для создания контролируемых и измеряемых механических нагрузок.

Однако, использованные методики времяразрешающих исследований с АЭРО обладали рядом недостатков, что открывает возможности для развития этих методик сразу в нескольких направлениях:

- ускорение измерений трехкристальной дифрактометрии, которое может быть достигнуто за счет использования двух адаптивных элементов рентгеновской оптики для сканирования угловых осей;
- модификация трехкристального дифрактометра и разработка для него новой системы управления для синхронизированной работы устройств, что позволило бы ускорить измерения;
- изготовление модулей и систем для создания контролируемых и измеряемых механических нагрузок для исследования деформационного поведения кристаллов;
- апробация разработанного аппаратно-методического комплекса по проведению исследований деформационного поведения монокристаллов в условиях механических нагрузок, в том числе в режиме непрерывных наблюдений («рентгеновское кино»), и в комбинации с рентгеновской топографией.

Исходя из изложенных причин, были сформулированы цель и задачи данной работы. Следующая глава посвящена усовершенствованию трехкристального дифрактометра и разработке для него новой системы управления, а также применению разработанного аппаратного комплекса для реализации трехкристальной дифрактометрии с двумя АЭРО.

Глава 2. Разработка аппаратно-методической базы для рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением с использованием АЭРО

В данной главе предложена новая методика трехкристальной рентгеновской дифрактометрии с АЭРО для исследований кристаллов на лабораторных и синхротронных источниках с временным разрешением. Преимуществом методики является возможность сканирования угловых осей только при помощи пьезоактуаторов, исключая гониометрические системы, что повышает скорость и точность измерений [А4].

2.1 Возможности применения АЭРО в двухкристальной и трехкристальной дифрактометрии на лабораторном источнике рентгеновского излучения

Для проведения времяразрешающих исследований в двухкристальной и трехкристальной схемах АЭРО может использоваться для прецизионного перемещения любого рентгенооптического элемента: монохроматора, анализатора или образца. Для корректной обработки результатов измерений необходимо учитывать инструментальную функцию дифрактометра, которая является свёрткой углового и спектрального распределения излучения с функциями пропускания всех оптических элементов [55].

При использовании АЭРО в качестве монохроматора можно управлять угловым положением рентгеновского пучка с пренебрежимо малыми изменениями спектра и пространственного положения. Рентгеновская трубка генерирует расходящийся пучок излучения, большая часть которого обрезается коллимационными щелями. Угловое смещение излучения при изгибе АЭРО составляет десятки микрометров и не приводит к перекрытию пучка коллимационными щелями.

Если АЭРО используется как кристалл-анализатор, то детектор должен размещаться после него так, чтобы полностью регистрировать всю интенсивность дифрагированного рентгеновского пучка при любых положениях АЭРО.

Также в рентгенооптических схемах АЭРО может использоваться для высокоточного управления угловым положением образца. Однако, в таком случае технически сложно проводить эксперименты, в которых образец подвергается внешним воздействиям (таким как температура или механические нагрузки). Поэтому такой способ применяется только для исследования модельных процессов.

Ниже сформулированы концепции применения АЭРО на лабораторных источниках рентгеновского излучения. Перед началом работы АЭРО все элементы рентгенооптической схемы должны быть установлены в Брэгговское положение.

Исследования с временным разрешением с помощью двухкристальной дифрактометрии. АЭРО позволяет непрерывно измерять КДО в фиксированном диапазоне размером до 1 градуса с секундным временным разрешением в зависимости от упорядоченности образца, геометрии эксперимента и яркости рентгеновского источника. При использовании АЭРО в лабораторных условиях можно изучать длительные структурные процессы продолжительностью до суток.

Применение методики двухкристальной дифрактометрии на синхротронном источнике НИЦ «Курчатовский Институт» показало возможность регистрации КДО с временным разрешением в 100 микросекунд. Итак, двухкристальная дифрактометрия с АЭРО может применяться для измерений на лабораторных источниках с субсекундным временным разрешением, а на синхротронном источнике – с микросекундным. Этот метод может использоваться для исследования ряда интересных физических явлений, происходящих на микро- и миллисекундном масштабах времени, например [101]:

- динамика сегнетоэлектрических, ферромагнитных или сегнетоэластических доменов;
- динамика структуры в пьезоэлектрической керамике;
- динамика структурного беспорядка в релаксорных материалах;
- распространение макроскопических упругих деформаций в кристаллах.

Быстрая прецизионная диагностика кристаллических материалов с использованием трехкристальной дифрактометрии. При измерениях на

лабораторном источнике рентгеновского излучения картирование обратного пространства в окрестности рефлекса кристалла занимает несколько (до 5–10) минут и зависит от количества и временного разрешения КДО. Для сбора данных использовалась комбинация одного АЭРО и шагового двигателя. Таким образом, временное разрешение КОП сильно зависит от углового диапазона, сканируемого шаговым двигателем. В данной работе представлена методика, позволяющая полностью отказаться от применения шаговых моторов при регистрации КОП.

Особый интерес представляет исследование кристаллических материалов в условиях внешних воздействий. Однако тут необходимо учитывать ухудшение отражающей способности образца из-за внешнего воздействия и увеличения размеров рефлекса в обратном пространстве, что напрямую сказывается на временном разрешении метода.

Из-за низкой интенсивности рентгеновского излучения на лабораторном источнике, исследования кристаллических материалов в трехкристальной схеме с временным разрешением хотя бы до одной минуты возможны только для высокосоввершенных кристаллов с узкой КДО. Для реализации разрешения по времени угловой диапазон, сканируемый шаговым двигателем, не может превышать нескольких десятков угловых секунд, а количество сканирований с использованием АЭРО не должно превышать 15-20. Трехкристальная дифрактометрия с АЭРО перспективна для применения на ярких синхротронных источниках, что позволит увеличить временное разрешение КОП до сотен миллисекунд.

Резонансный режим работы АЭРО является наиболее удобным для исследования деформационного поведения у кристаллических материалов (подробно описан в Главе 1.3), поскольку позволяет сканировать угловой диапазон до 1 градуса. При непрерывных повторяемых измерениях сканируемый угловой диапазон является фиксированным, что позволяет точно оценивать не только численные параметры кривых, но и угловое смещение дифракционного пика (Ω). Таким образом, при времяразрешающих исследованиях с АЭРО по значениям ширины на полувысоте КДО и изменению межплоскостного расстояния можно

оценивать эволюцию совершенства кристаллической структуры при воздействии механической нагрузки определенной величины и продолжительности в режиме реального времени.

Для проведения измерений с временным разрешением, необходимо было модернизировать имеющийся трехкристальный дифрактометр. Подробнее об этом написано в следующей главе.

2.2 Модифицированная система управления экспериментами на трехкристальном дифрактометре

Для проведения рентгенодифракционных экспериментов с временным разрешением с использованием АЭРО и с устройствами для внешних воздействий на образцы необходима высокая степень синхронизации работы оборудования и удобная система управления. Это потребовало модификации лабораторного трехкристального дифрактометра ТРС (Трехкристальный Рентгеновский Спектрометр) [102].

Дифрактометр был оснащен системой управления на базе SCADA (Supervisory Control And Data Acquisition – диспетчерское управление и сбор данных) программной платформы TANGO (TAcO Next Generation Objects), позволяющей проводить автоматизированные эксперименты [103]. Платформа TANGO является свободным программным обеспечением с открытым исходным кодом. Эта платформа представляет собой базу данных, в которой хранятся все зарегистрированные в системе устройства. Ее ключевым преимуществом является возможность управления большим набором устройств из одной программной среды. Для интеграции в эту среду каждое устройство должно обладать собственным сервером (программой, позволяющей TANGO управлять устройством).

С помощью TANGO все компоненты дифрактометра были организованы в единую систему (рис. 13). Для контроллеров шаговых моторов и детектора были использованы готовые сервера устройств. Для затвора рентгеновского излучения, а также цифровых генераторов электрического сигнала для управления

адаптивными элементами на позициях монохроматора и анализатора, и воздействия на исследуемые образцы электрическим полем были написаны собственные сервера на языке программирования Python (версия 3.7). Для тензодатчика гидравлического пресса для одноосной механической нагрузки кристаллов также был написан сервер устройства TANGO на языке программирования Python (версия 3.7), что позволяет интегрировать его в систему управления дифрактометром.

С использованием библиотеки Qt был создан графический интерфейс, позволяющий осуществлять стандартные операции ω , 2θ и $\theta-2\theta$ сканирования с регулируемым угловым диапазоном, шагом, временем экспозиции в каждой точке. После измерений программа сохраняет полученные данные в текстовый файл, отображает график КДО и рассчитывает ее параметры, такие как ширина на полувысоте и максимальная интенсивность пика. С помощью встроенного средства разработки графического интерфейса JDraw была создана графическая оболочка, позволяющая отслеживать параметры работы устройств в режиме реального времени. В режиме настройки рентгенооптической схемы есть возможность вызвать график интенсивности рентгеновского излучения, регистрируемого детектором в режиме реального времени. Таким образом, дифрактометр был модернизирован и подготовлен для времяразрешающих исследований.

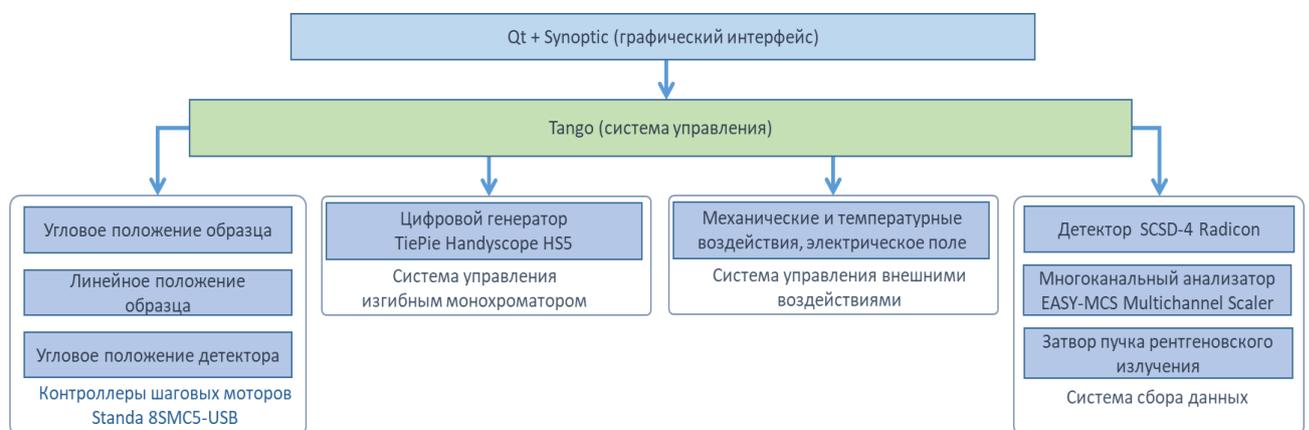


Рисунок 13. Схема системы управления экспериментом на модернизированном трехкристальном дифрактометре TPC, основанная на открытом программном обеспечении TANGO, с графическим интерфейсом, созданным при помощи библиотек Qt и Synoptic.

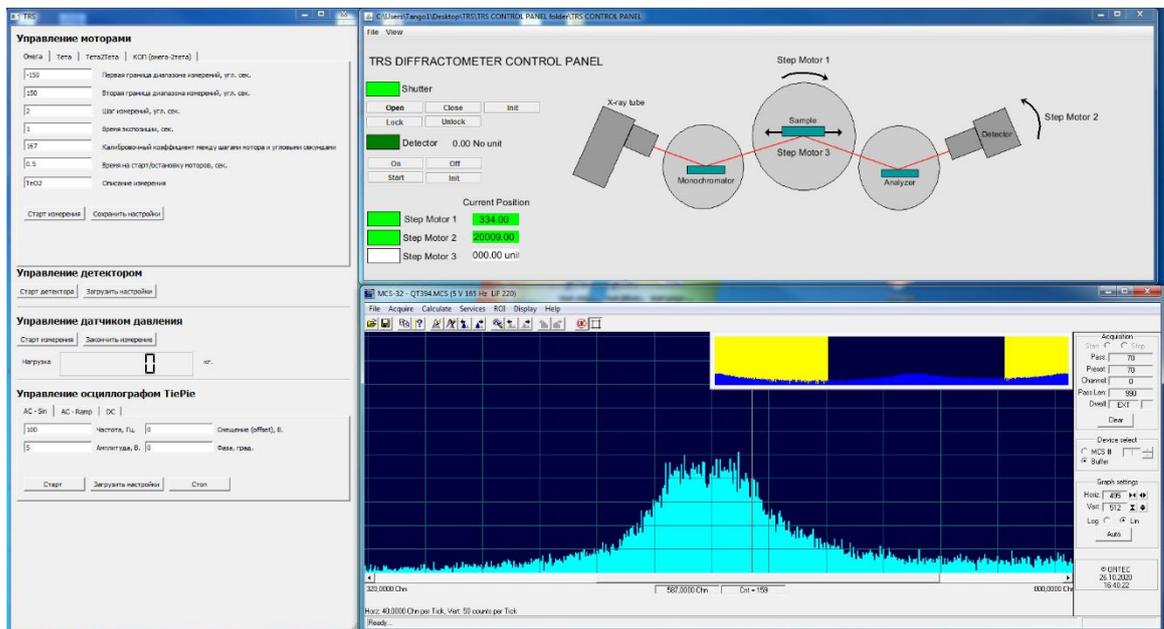


Рисунок 14. Графический интерфейс программы управления дифрактометром, который совмещает возможность управления типами сканирования образца (ω , 2θ , $\theta-2\theta$) и отдельными узлами дифрактометра, такими как шаговые моторы, затвор, многоканальный анализатор, детектор рентгеновского излучения.

2.3 Методика регистрации данных с помощью АЭРО

При падении монохроматического расходящегося пучка на движущийся рентгенооптический элемент дифракция будет осуществляться на атомных плоскостях, соответствующих условию Вульфа-Брэгга в текущий момент времени. Вследствие этого, дифрагированный пучок будет промодулирован в пространстве по времени при падении на колеблющийся АЭРО, поскольку изгибная деформация пьезоактуатора адаптивного элемента управляет угловым положением отражающих атомных плоскостей рентгенооптического кристалла (рис. 15).

Таким образом, для проведения анализа углового распределения интенсивности рентгеновского пучка необходимо регистрировать зависимость интенсивности дифракции от времени (управляющего напряжения), которая в дальнейшем может быть пересчитана в зависимость от угла или энергии излучения. Такой способ записи интенсивности рентгеновского пучка позволил бы проводить исследования кристаллических материалов с высоким временным разрешением и наблюдать за динамикой их структуры в реальном времени.

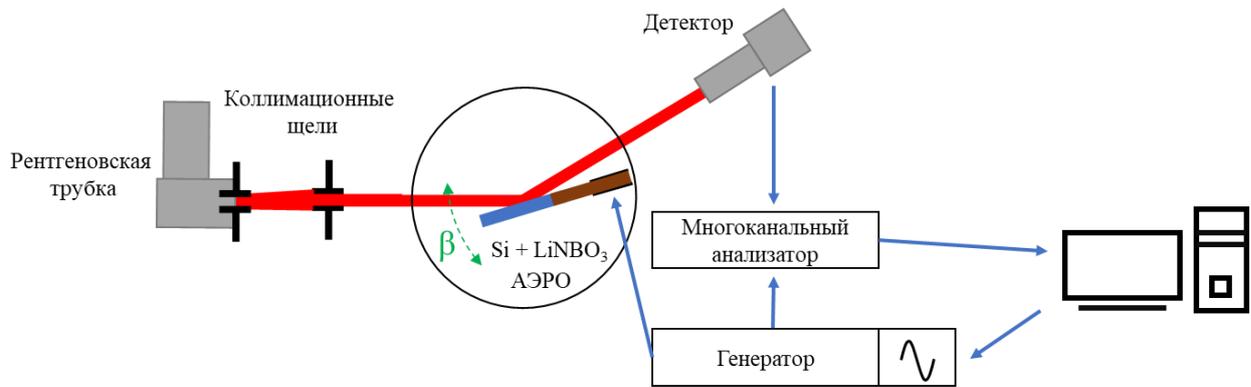


Рисунок 15. Регистрация интенсивности рентгеновского излучения с помощью многоканального анализатора в однокристалльной рентгенооптической схеме с АЭРО на изгибных колебаниях.

Для анализа данных с АЭРО была собрана система обработки и накопления дифракционных данных на основе многоканального анализатора, позволяющего записывать каждый импульс рентгеновского излучения в отдельный канал в зависимости от времени регистрации (фазы колебания АЭРО).

Одним из самых простых, технологичных и эффективных устройств для этих целей на момент проведения экспериментов являлся прибор производства компании ORTEC «EASY-MCS Multichannel Scaler» (рис. 16). Устройство является универсальным и предназначено для проведения времяразрешающих исследований в различных областях, например, изучения индуцированных химических реакций, сканирующей масс-спектрометрии, Мессбауэровских экспериментов.

Ниже описан процесс регистрации рентгеновских импульсов в зависимости от времени с помощью адаптивного элемента изгибных колебаний. Для этого необходимо описать временные зависимости подающихся с генератора сигналов в систему обработки данных на примерах.

В случае квазистатического или резонансного режима работы, на рентгенооптический элемент с генератора подается переменное напряжение с пилообразной или синусоидальной формой с определенной частотой колебаний. При подаче управляющего сигнала генерируется синхроимпульс, совпадающий по времени с началом колебательного цикла АЭРО. Синхронизационный импульс

подается на сигнальный кабель многоканального анализатора, разрешая начать регистрацию рентгеновского излучения с детектора в канал. Генератор также подключен к блоку, отвечающему за смену канала записи. После подачи сигнала смены канала записи, интенсивность дифрагированного пучка, зарегистрированная детектором, перестает записываться в первый канал и начинает записываться в следующий. Так перебираются все каналы, и съемка заканчивается, после чего с генератора поступает сигнал о смене кадра и начале нового. Минимальная ширина канала определяется характеристиками используемого многоканального анализатора.

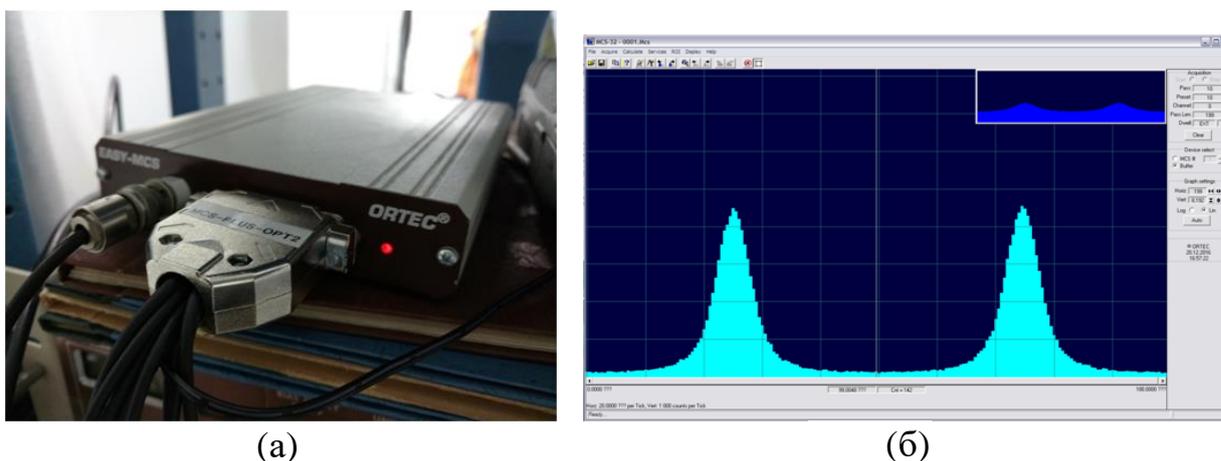


Рисунок 16. Многоканальный анализатор EASY-MCS Multichannel Scaler фирмы ORTEC, (а) общий вид и (б) интерфейс программного обеспечения в процессе регистрации КДО. За один период колебания АЭРО дифракционный пик регистрируется два раза.

В управляющей программе может быть установлено несколько экспериментальных режимов: проведение экспериментов в режиме накопления, когда интенсивность каждого канала на новом кадре суммируется с уже имеющейся в этом канале по прошествии предыдущих измерений, а также покадровая съемка, когда кадр полностью обновляется, а старый записывается в хранилище (режим «рентгеновского кино»). Возможна комбинация этих режимов, при которой в серии измерений в одном измерении суммируются несколько кадров.

Первый способ подходит для измерения одиночных КДО, второй позволяет записывать серию КДО с временным разрешением, но применим только на

мощных источниках рентгеновского излучения, поэтому наиболее подходящим способом представляется третий, при котором количество суммирующихся кадров задается в программе и может варьироваться в зависимости от интенсивности регистрируемого пучка.

В результате регистрации КДО при помощи многоканального анализатора, записывается зависимость интенсивности рентгеновского пучка от номера канала. Чтобы получить зависимость интенсивности от угла падения рентгеновского пучка на образец, перед измерениями необходимо откалибровать АЭРО. В ходе калибровки осуществляется переход от зависимости интенсивности отраженного рентгеновского пучка от номера канала к зависимости интенсивности от углового положения путем сравнения КДО, полученных при помощи АЭРО с КДО, полученной с помощью гониометрического сканирования.

В случае измерения КОП, данные, зарегистрированные с использованием гониометрического и пьезоактуаторного сканирований в трехкристальной схеме, находятся в разных системах угловых координат. Для сравнения экспериментальных результатов, необходимо преобразовать данные к общей системе координат обратного пространства (q_x, q_z) .

Для обработки данных, полученных при помощи комбинированного метода с применением одного изгибного рентгенооптического элемента и использованием шагового мотора, формулы были модифицированы исходя из геометрии рентгенооптической схемы эксперимента. В случае сканирования КОП комбинацией из АЭРО на позиции монохроматора, и шагового мотора, управляющего положением образца (β, ω) [2]:

$$k = 2\pi/\lambda \quad (7)$$

$$q_x = k(\cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)) \quad (8)$$

$$q_z = k(\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f)) \quad (9)$$

$$\alpha_i = \beta + \omega \quad (10)$$

$$\alpha_f = \omega \quad (11)$$

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, β – угол, определяемый положением изгибного монохроматора, k – волновой вектор.

В случае сканирования КОП комбинацией из АЭРО на позиции монохроматора и анализатора, положение которого управляется шаговым мотором ($\beta, 2\theta$):

$$\alpha_i = \beta \quad (12)$$

$$\alpha_f = 2\theta \quad (13)$$

2.4 Картирование обратного пространства при помощи двух адаптивных элементов рентгеновской оптики

Ранее была разработана методика картирования обратного пространства в трехкристальной рентгенооптической схеме при помощи комбинации одного АЭРО на изгибных колебаниях на позиции монохроматора и шагового мотора, который управлял положением кристалла-анализатора. Использование только одного АЭРО лимитировало временное разрешение методики.

Картирование обратного пространства можно реализовать с применением двух синхронизированных АЭРО на изгибных колебаниях на позициях монохроматора и анализатора, полностью исключая применение гониометрических систем. Апробация данной методики проводилась на модернизированном дифрактометре ГРС производства СКБ РАН [102], модульная конструкция которого позволила адаптировать его под нужные условия. Для эксперимента использовалась трехкристальная рентгенооптическая схема (рис. 17).

В конструкции дифрактометра в качестве источника рентгеновского излучения применялась трубка с молибденовым анодом, энергия характеристического излучения которого $E(\text{MoK}_{\alpha 1}) = 17,4798$ кэВ, а длина волны $0,709$ Å. Для эксперимента были выбраны два АЭРО, состоящие из изгибных элементов и закрепленных на них идентичных кристаллов кремния высокого качества с поверхностью (110). АЭРО были установлены в специальных держателях в геометрии Брэгга («на отражение») в позициях монохроматора и

анализатора. Бидоменные кристаллы ниобата лития, используемые как пьезоактуаторы изгибных колебаний в конструкции АЭРО были выращены в НИТУ МИСИС в Москве.

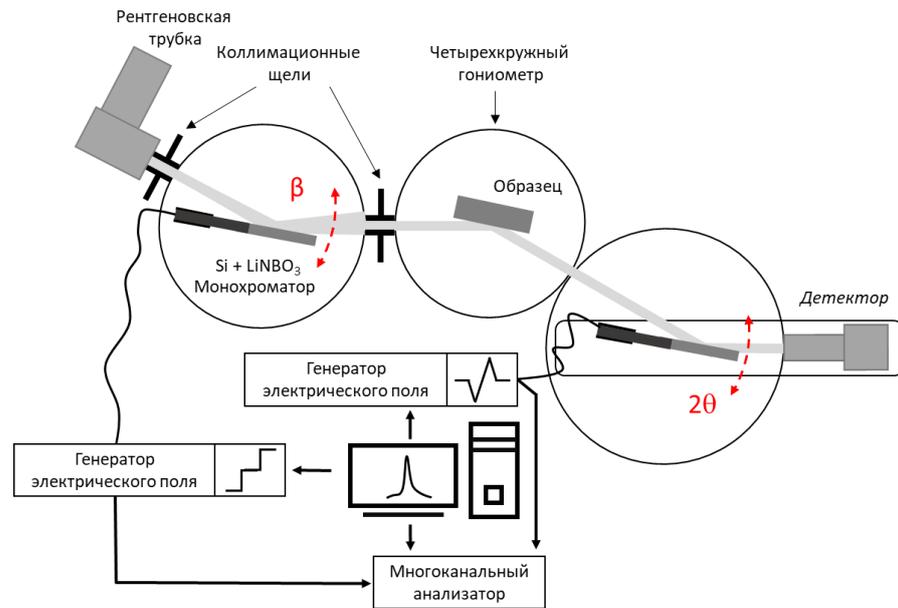


Рисунок 17. Трехкристальная рентгенооптическая схема с двумя АЭРО на изгибных колебаниях, установленными как монохроматор и кристалл-анализатор. На данной схеме анализатор работает в квазистатическом режиме («пилообразный» управляющий сигнал), а монохроматор управляется квазистатическим «ступенчатым» сигналом, который задает дискретные угловые положения.

В эксперименте использовалась система регистрации экспериментальных данных, аналогичная описанной в Главе 2.3 и в работе [2]. Она состоит из точечного сцинтилляционного детектора, регистрирующего интенсивность рентгеновского излучения, и многоканального анализатора.

Многоканальный анализатор позволяет разделять данные с детектора по каналам, которые представляют собой небольшие периоды времени, в зависимости от фазы колебаний изгибного элемента. Максимальное количество каналов, на которое можно разбить период колебания АЭРО для используемого оборудования – 65 536, а минимальная ширина канала – 100 наносекунд. Как правило, при измерениях на лабораторном источнике, период сканирования АЭРО разбивается на 1000 каналов, что обеспечивает оптимальное угловое разрешение данных.

В ходе апробации методики с использованием двух АЭРО были получены КОП в окрестности рефлекса 220 кристалла кремния в одинаковых условиях при помощи гониометрического сканирования и при помощи полностью немеханического способа с использованием АЭРО.

В качестве образца был выбран совершенный кристалл кремния с поверхностью (110), который устанавливался в геометрии Брэгга, измерялся рефлекс 220. Монохроматор и анализатор также были настроены на измерение рефлекса 220, угол Брэгга которого составляет $10,67^\circ$.

Таким образом, эксперименты проводились в бездисперсионной схеме при которой углы Брэгга монохроматора, анализатора и кристалла-образца были равны между собой ($\theta_M = \theta_A = \theta_0$), что соответствует равенству межплоскостных расстояний и параллельности отражающих атомных плоскостей. Была реализована рентгенооптическая схема эксперимента, для обозначения которой принята нотация (+n,-n,+n), где знаки + и – указывают на то, что угол между направлениями первичного пучка и пучка на выходе схемы равен разности углов Брэгга монохроматора с анализатором и образца ($\eta = 2(\theta_M - \theta_0 + \theta_A)$).

При гониометрическом сканировании изгибные элементы выступали в роли статичных кристаллов – монохроматора и анализатора, электрический управляющий сигнал на них не подавался. Кристалл-анализатор и детектор были закреплены на одном плече и при гониометрическом сканировании согласованно перемещались вокруг оси 2θ .

Перед измерениями с АЭРО было необходимо откалибровать каждый изгибный элемент. В ходе калибровки осуществлялся переход от зависимости интенсивности отраженного рентгеновского пучка от номера канала к зависимости интенсивности от углового положения монохроматора или анализатора. Для этого было произведено сравнение КДО, полученной сканированием при помощи АЭРО при подаче на него управляющего электрического сигнала с заданной амплитудой и частотой, с КДО, полученной с помощью гониометрического сканирования в одинаковых условиях.

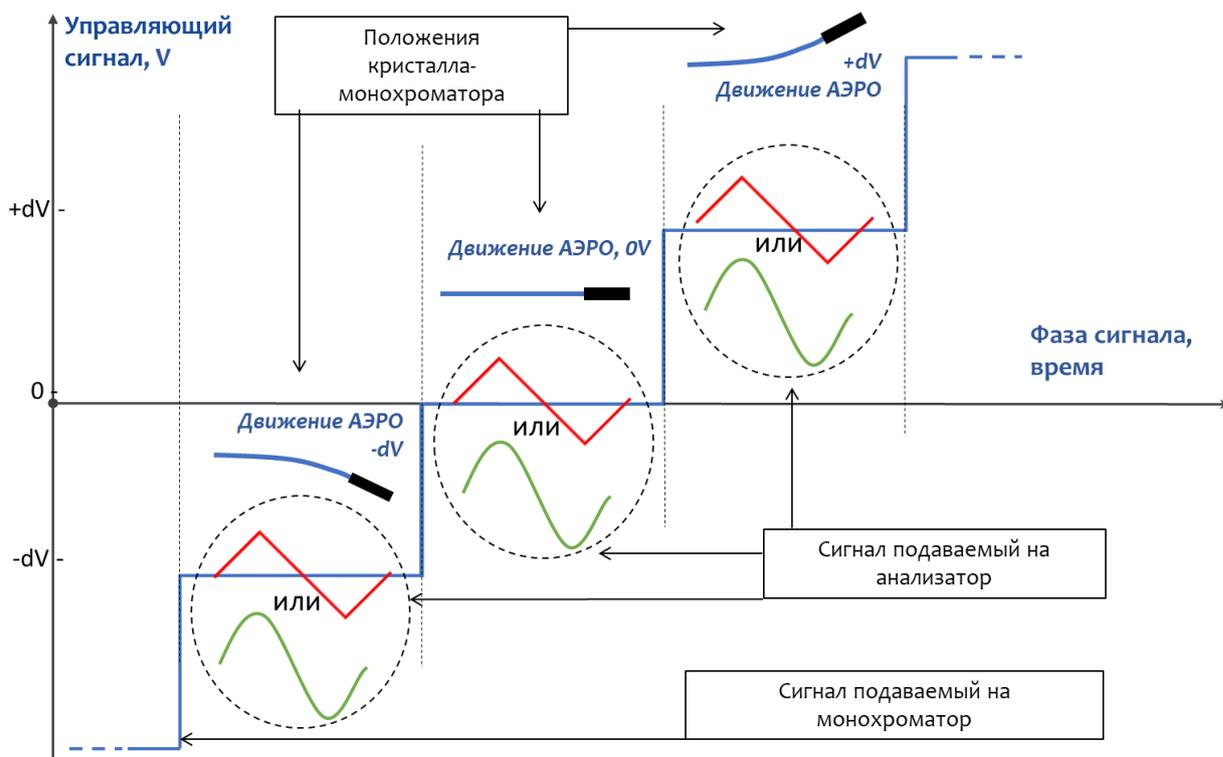


Рисунок 18. Механизм синхронизации управляющих сигналов монохроматора и анализатора. При подаче ступенчатого управляющего сигнала, изгибный монохроматор отклоняется в заданное положение, последовательно сканируя угловой диапазон. На каждой ступеньке этого сигнала, на кристалл-анализатор подается переменный сигнал треугольной или синусоидальной формы для сканирования в квазистатическом или резонансном режиме.

Калибровка проводилась последовательно для адаптивных элементов на позициях монохроматора и анализатора. Калибровка адаптивного монохроматора проводилась в двухкристальной схеме. В данной конфигурации в обратном пространстве сканирование с использованием АЭРО в положении монохроматора аналогично ω -сканированию. КДО, измеренная вращением образца с помощью гониометра, сравнивалась с КДО, полученной при колебаниях изгибного монохроматора при приложении к нему «пилообразного» сигнала определенной амплитуды. Это позволило оценить угловой диапазон сканирования адаптивного монохроматора и установить зависимость поворота образца на определенный угол вокруг оси ω и отклонением монохроматора в зависимости от подаваемого на него напряжения.

Для калибровки анализатора измерения проводились в трехкристальной схеме, без подачи управляющего сигнала на адаптивный монохроматор. Аналогично процедуре калибровки монохроматора, кривая дифракционного отражения сначала была измерена с помощью гониометра при вращении плеча анализатора. Затем полученная кривая сравнивалась с зависимостью интенсивности рентгеновского излучения от номера канала, измеренной с помощью изгибного анализатора в случае подачи на него пилообразного или синусоидального сигнала. После этого каналы были пересчитаны в угловые секунды. При этом в случае квазистатического режима работы («пилообразный» управляющий сигнал) калибровка проводилась путем выбора линейного коэффициента, а в случае резонансного – с использованием нелинейных преобразований, учитывающих синусоидальную природу колебаний.

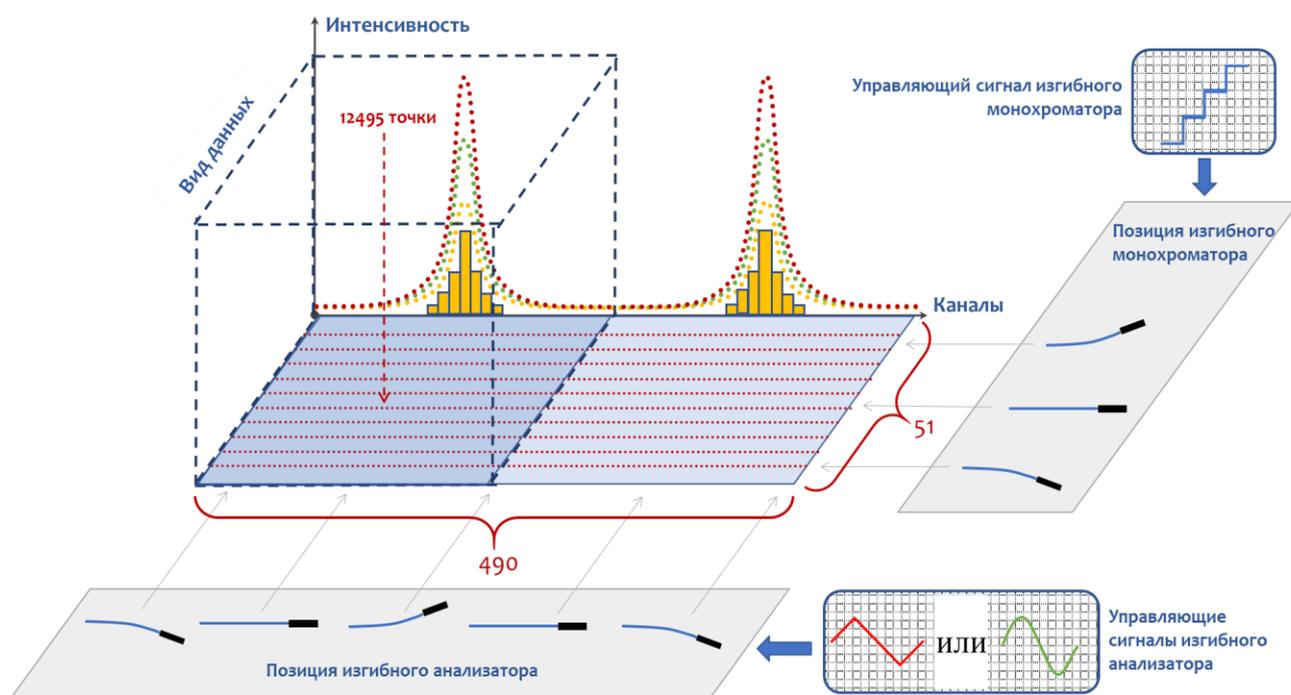


Рисунок 19. Вид массива данных, полученных при помощи одновременного сканирования двумя адаптивными элементами при подаче ступенчатого управляющего сигнала на монохроматор и переменного управляющего сигнала на анализатор. Массив состоит из сканирований анализатора в заданном диапазоне по одной угловой оси при разных отстройках монохроматора по другой угловой оси.

Измерения с помощью АЭРО проводились следующим образом: на АЭРО, установленный в положении монохроматора (рис. 19), подавался ступенчатый управляющий сигнал в фиксированном диапазоне амплитуд, что соответствовало фиксированному угловому диапазону сканирования монохроматора. Для каждого шага напряжения управляющего сигнала монохроматора, на анализатор подавался переменный сигнал пилообразной (в случае квазистатического режима) или синусоидальной формы (в случае резонансного).

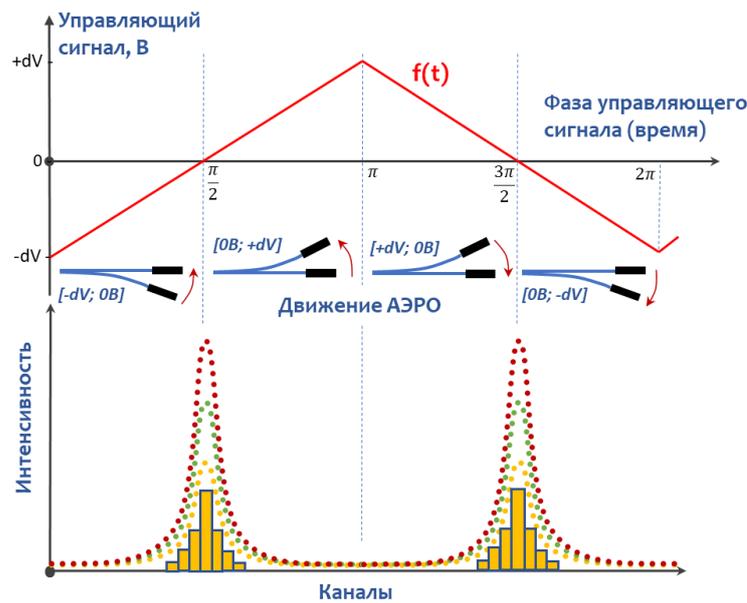


Рисунок 20. Колебания кристалла-анализатора при подаче на него пилообразного управляющего сигнала. В нижней части рисунка представлен вид данных, полученных с использованием многоканального анализатора для различного числа периодов колебаний изгибного элемента. Данные для желтой кривой были измерены в течение нескольких периодов колебаний, а зеленая и красная кривые были измерены в течение увеличивающегося количества периодов. Это показывает возможность компенсации низкой интенсивности источников рентгеновского излучения путем накопления данных за большее количество времени.

Таким образом, для каждого углового положения монохроматора проводились измерения при колеблющемся анализаторе (эквивалентно сканированию оси 2θ). Накопление интенсивности в каждом угловом положении адаптивного монохроматора (51 положение) производилось по 490 каналам, что дает порядка 25

тысяч точек. Из-за специфики обработки получаемых данных, которая заключается в двукратной регистрации одной и той же угловой зависимости за каждый период колебаний адаптивного элемента, при обработке использовалась только половина полученных данных. Таким образом, в одной КОП около 12,5 тысяч точек измерений.

При квазистатическом режиме работы кристалла-анализатора (рис. 20) на АЭРО подавался «пилообразный» управляющий электрический сигнал. В случае резонансного режима работы на АЭРО в позиции кристалла-анализатора подавался синусоидальный электрический сигнал.

В трехкристальной рентгенооптической схеме, используемой в эксперименте, два АЭРО были установлены в качестве монохроматора и анализатора (рис. 17). Угловое положение адаптивного монохроматора изменялось вдоль оси β_1 , а положение адаптивного анализатора – вдоль оси β_2 . Ось β_1 определяется изменением угла α_i между падающим рентгеновским лучом и образцом (рис. 21). Угол α_i изменяется из-за изгибных колебаний адаптивного монохроматора и за счет этого "треугольник" векторов k_0 , k_1 и q скользит вдоль сферы Эвальда (k_0 и k_1 – волновые векторы падающего и дифрагированного лучей, q – вектор рассеяния). Угол α_f определяется угловым положением изгибного анализатора, установленного на одном плече с детектором. Для преобразования данных были использованы следующие уравнения:

В случае немеханического сканирования $\beta_{1,2}$, преобразования в координаты обратного пространства выглядят следующим образом:

$$k = 2\pi/\lambda \quad (14)$$

$$q_x = k(\cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)) \quad (15)$$

$$q_z = k(\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f)) \quad (16)$$

$$\alpha_i = \beta_1 \quad (17)$$

$$\alpha_f = \beta_2 = \theta_B + \Delta \quad (18)$$

где Δ – небольшое угловое смещение относительно положения условия дифракции (при θ_B) и определяется смещением кристалла анализатора, 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, k – волновой вектор.

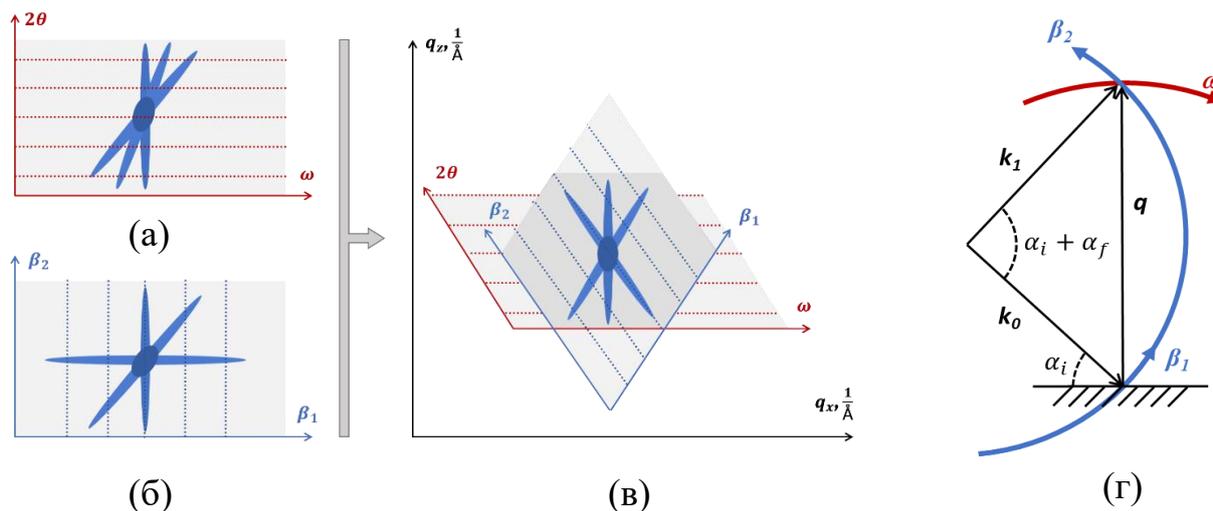


Рисунок 21. Регистрация КОП: (а) экспериментальные результаты в случае гониометрического сканирования и (б) с использованием двух АЭРО ($\beta_{1,2}$ – углы, определяемые положением монохроматора и анализатора, пунктирные линии на рисунке представляют единичные сканирования). (в) Области обратного пространства, сканируемые при помощи гониометра и системы из двух адаптивных элементов показаны вместе после преобразования координат в обоих случаях. (г) Направления сканирования в обратном пространстве, показаны красными (ω) и синими ($\beta_{1,2}$) стрелками.

2.5 Сравнение карт обратного пространства, полученных с помощью гониометрических систем и адаптивных элементов рентгеновской оптики на изгибных колебаниях

В ходе работы с помощью методики, подробно описанной в Главе 2.4, был проведен модельный эксперимент и получены КОП кристалла кремния в окрестности рефлекса 220 (угол Брэгга $10,67^\circ$) для квазистатического и резонансного режимов работы используемых адаптивных элементов. Рентгенооптическая схема эксперимента представлена на (рис. 17).

Во всех проведенных экспериментах на АЭРО, установленный в положении монохроматора (рис. 19), подавался ступенчатый управляющий сигнал в диапазоне

амплитуд $[-5;5]$ В с шагом 0,2 В, что соответствовало сканированию в угловом диапазоне в 20 угловых секунд. Дискретные изменения углового положения монохроматора были синхронизированы с колебаниями анализатора.

Изгибный анализатор работал в квазистатическом и резонансном режимах. В случае квазистатического режима работы на АЭРО в позиции кристалла-анализатора (рис. 20) подавался «пилообразный» (треугольный) электрический сигнал амплитудой 12 В, что соответствовало диапазону углового сканирования 58,5 угловых секунд. Частота подаваемого сигнала составляла 200 мГц, накопление производилось 4 цикла. Полное время эксперимента по измерению КОП исследуемого кристалла составило 17 минут.

В случае резонансного режима работы АЭРО в позиции кристалла-анализатора на него подавался синусоидальный электрический сигнал с амплитудой 0,4 В, что соответствовало угловому диапазону сканирования 46 угловых секунд. Частота подаваемого сигнала составила 94 Гц, накопление производилось 564 цикла, т.е. по 6 секунд при каждом угловом положении монохроматора, а значит общее время эксперимента составило чуть больше пяти минут.

Для оценки результативности предложенной методики необходимо было провести сравнение результатов с данными, полученными традиционным способом измерения КОП при помощи гониометрического сканирования.

При гониометрическом сканировании изгибные элементы выступали в роли статичных кристаллов – монохроматора и анализатора, электрический управляющий сигнал на них не подавался. Кристалл-анализатор и детектор были закреплены на одном плече и при гониометрическом сканировании перемещались вокруг оси 2θ одновременно. Измерения проводились в угловом диапазоне 80 угл. с. по оси ω с шагом 1 угл. с. и в диапазоне 60 угл. с. по оси 2θ с шагом 1 угл. с. Таким образом, для построения одной КОП в данном случае было задействовано 4941 точек. Общее время накопления данных (измерение одной КОП) в случае гониометрического сканирования составило $\approx 2,5$ часа.

Сравнение данных, полученных с применением предложенной методики, с результатами обычного гониометрического сканирования показало хорошее соответствие (рис. 22, 23). На полученных КОП отчетливо видны дифракционные полосы от анализатора, монохроматора и самого образца, направленные вдоль диагоналей. Вертикальные и горизонтальные сечения КОП полученных с использованием гониометрических систем и адаптивных элементов рентгеновской оптики (рис. 23) совпадают между собой. Различная форма областей обратного пространства, представленная на (рис. 22), связана с различными направлениями сканирования для гониометрических систем адаптивных элементов рентгеновской оптики (рис. 21).

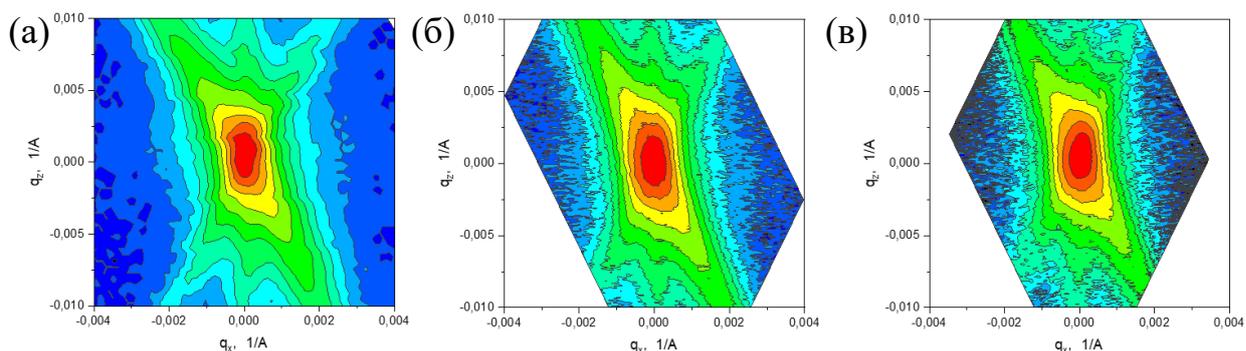


Рисунок 22. Карты обратного пространства в окрестности рефлекса 220 кристалла кремния. (а) КОП зарегистрированные с помощью гониометра, (б) с помощью АЭРО в квазистатическом режиме, (в) в резонансном режиме.

Использование предлагаемой методики обеспечивает выигрыш в скорости до 30 раз даже на лабораторном источнике: для измерения КОП вместо 2,5 часов в случае гониометрического сканирования в квазистатическом режиме работы АЭРО потребовалось 17 минут и только 5 минут при работе в резонансном режиме. При этом точность результатов, полученных с помощью этой методики, повысилась на порядок, поскольку шаг у АЭРО при сканировании составил 0,1 угл. с. (а в перспективе до 5 порядков, как было показано в [104]) против 1 угл. с. у механического сканирования. В случае немеханического сканирования разрешение КОП составило $1,25 \times 10^4$ точек, что в 3 раза больше по сравнению с механическим способом. Это делает методику эффективным инструментом для быстрой и прецизионной диагностики качества или исследования структурных изменений

кристаллических материалов, например, под действием различных внешних воздействий, например, механических нагрузок.

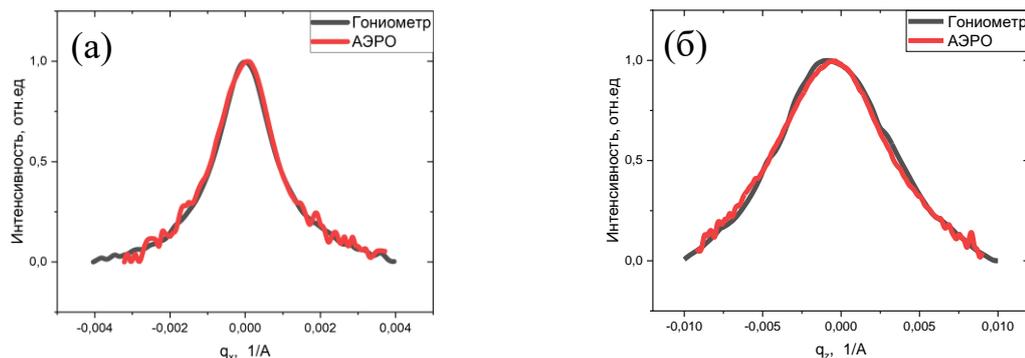


Рисунок 23. (а) Горизонтальные сечения и (б) вертикальные сечения карт обратного пространства, полученных с использованием гониометрических систем (черный цвет) и адаптивных элементов рентгеновской оптики (красный цвет).

Возможностью для дальнейшего улучшения методики является оптимизация процессов проведения эксперимента при работе обоих АЭРО в резонансном режиме, а именно, синхронизация управляющих сигналов АЭРО и организация централизованного управления для всех элементов экспериментальной схемы. Это позволит сократить потери времени на обработку и сохранение данных и еще более ускорить проведение экспериментов. В перспективе, испытание предложенной методики на синхротронном источнике открывает широкие возможности для рентгенодифракционных исследований с гораздо большим временным разрешением в силу значительно более высокой интенсивности пучка.

2.6 Выводы к главе 2

1) Усовершенствован трехкристальный дифрактометр для проведения времяразрешающих прецизионных исследований структуры кристаллических материалов. Для реализации временного разрешения в трехкристальной схеме на дифрактометр были установлены АЭРО на позиции монохроматора и анализатора и разработана новая система управления на базе открытого программного обеспечения TANGO.

2) Разработана и апробирована методика картирования обратного пространства кристаллов с помощью синхронизированного сканирования двумя адаптивными элементами рентгеновской оптики. Методика была реализована на усовершенствованном трехкристальном дифрактометре.

Было установлено, что разработанная методика позволяет регистрировать карты обратного пространства быстрее и с большей точностью, чем при использовании гониометрических систем в идентичных условиях. На примере измерения карты обратного пространства в окрестности рефлекса 220 кристалла кремния было показано, что методика с использованием двух АЭРО позволяет проводить измерения на порядок быстрее (5 минут), чем при использовании гониометрических систем (около 2,5 часов) в случае использования лабораторного источника рентгеновского излучения, при этом шаг измерений был меньше на порядок.

Однако, из-за низкой интенсивности излучения рентгеновской трубки, разработанная методика дает незначительное увеличение временного разрешения по сравнению с методикой использования комбинации одного АЭРО на изгибных колебаниях со сканированием при помощи шагового мотора в трехкристальной схеме. Поэтому результаты исследования деформационного поведения кристаллических материалов в трехкристальной схеме, представленные в Главах 3 и 4, были получены с применением рентгенооптических схем с одним АЭРО, которые являются более простыми в использовании и настройке.

Глава 3. Разработка методики исследования кристаллических материалов при помощи рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки

В данной главе используются методики двухкристальной и трехкристальной дифрактометрии на основе адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО) для быстрых исследований промышленно важных кристаллов в условиях вибрационной нагрузки [А3].

3.1 Электромеханическая система вибрационной нагрузки монокристаллов для рентгенодифракционных исследований

Вибрационные нагрузки – частое явление в технике, влияющее на свойства кристаллов, из которых изготовлены компоненты электроники, фотоники и сенсоров [105, 106]. Например, в кристаллах-пьезоэлектриках вибрации могут вызывать электрические поля, изменяющие их свойства. Эффективным методом генерации вибрационной нагрузки является возбуждение ультразвуковой стоячей акустической волны. Такой подход позволяет контролируемо возбуждать колебания кристаллической решетки с управляемой амплитудой вдоль заданного кристаллографического направления.

С помощью рентгеновской двухкристальной и трехкристальной дифрактометрии можно селективно исследовать воздействие ультразвуковой нагрузки на атомные плоскости.

В работах [74, 107, 108] было показано, что при помощи длинноволнового ультразвука мегагерцовой частоты можно управлять параметром решетки пьезокристалла. Затем был предложен метод управления параметром решетки при помощи ультразвука килогерцовых частот в работах [109, 110]. Этот метод использовался для измерения КДО с помощью рентгенооптических элементов, изготовленных из пьезокристаллов, в которых возбуждалась продольная стоячая волна с резонансной частотой 10^5 Гц. В этих работах использовался рентгеноакустический резонатор, состоящий из кристалла кварца (SiO_2), и

рентгенооптического кристалла кремния (Si). Такие резонаторы называются составными, поскольку сделаны из двух кристаллов.

Как было сказано выше, составной резонатор как правило состоит из совершенного рентгенооптического кристалла и прикрепленного к нему кристалла-преобразователя, обладающего сильным пьезоэффектом (обычно кварц). Геометрические размеры преобразователя и образца подбираются таким образом, чтобы собственные частоты колебаний кристаллов совпадали. Кристаллы вырезаются в виде прямоугольных пластин с заданной кристаллографической ориентацией. Если к кристаллу-преобразователю приложить электрическое поле резонансной частоты, можно возбудить колебания всей конструкции [111]. Преобразователь под воздействием переменного электрического поля килогерцовой частоты из-за обратного пьезоэффекта возбуждает в образце ультразвуковые волны.

Для создания однородного электрического поля, с помощью которого возбуждаются колебания сжатия-растяжения или сдвига, достаточно двух электродов, которые располагаются на противоположных гранях преобразователя. Как правило, могут возбуждаться три продольных и три сдвиговых типа колебаний, которые распространяются в трёх взаимно перпендикулярных направлениях. Из-за компенсации электрических зарядов при помощи двух электродов возбуждаются только нечетные гармоники колебаний.

В случае совпадения собственных частот колебаний преобразователя и рентгенооптического кристалла, возбуждается стоячая волна на резонансной частоте основной гармоники продольных колебаний растяжения-сжатия. В данном случае градиент упругой деформации имеет синусоидальный характер вдоль рентгеноакустического элемента, а амплитуда ультразвуковой деформации кристаллической решетки изменяется с частотой ультразвука по закону синуса [112]. Такая электромеханическая система позволяет управлять упругой деформацией кристаллической решетки и ее параметром вдоль заданного кристаллографического направления.

Были показаны возможности управления характеристиками рентгеновского пучка в рентгенооптических схемах, например, используя рентгеноакустические элементы продольных колебаний в качестве монохроматора [113, 114] для управления длиной волны. Такой подход позволяет сканировать диапазон до сотен угловых секунд, что значительно меньше углового диапазона изгибных рентгенооптических элементов (1 градус), которые применяются для рентгенодифракционных измерений с временным разрешением в данной работе.

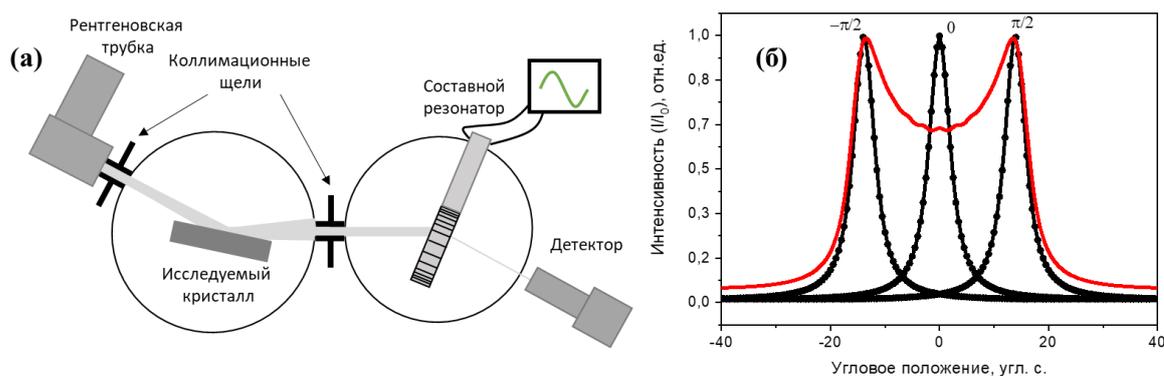


Рисунок 24. (а) Двухкристальная схема с рентгенооптическим элементом продольных колебаний, (б) интегральная КДО, методом двухкристальной дифрактометрии при включенном ультразвуке (красный цвет), и стробоскопические КДО для разных фаз ультразвукового колебания (черный цвет). Расстояние между максимумами кривых, измеренных в фазах $-\pi/2$ и $\pi/2$ определяет диапазон углового сканирования при заданной амплитуде управляющего сигнала.

На (рис. 24) представлена интегральная КДО составного резонатора из кристаллов кремния и кварца в условиях ультразвуковой нагрузки (красная кривая) и ее составные части – отдельные КДО при разных фазах колебания. Эти КДО зарегистрированы экспериментально при помощи классической двухкристальной дифрактометрии в режиме стробоскопической регистрации рентгеновского пучка. В этом случае осциллирующий кристалл можно рассматривать как статический объект с фиксированной деформацией (рис. 25 а). Угловое смещение дифракционного пика в условиях ультразвуковой нагрузки в сторону меньших

углов относительно изначального положения соответствует деформации растяжения, а в сторону больших углов соответствует деформации сжатия.

Резонатор продольных колебаний должен соответствовать следующим требованиям:

1. Соответствие резонансной частоты теоретически рассчитанной;
2. Отсутствие сдвиговых и другого рода дефектов в месте скрепления слагаемых частей в случае составного резонатора;
3. Соответствие распределения амплитуды ультразвуковой деформации теоретическим расчетам;
4. Однородное распределение ширины КДО на той части резонатора, где происходят рентгеноакустические взаимодействия.

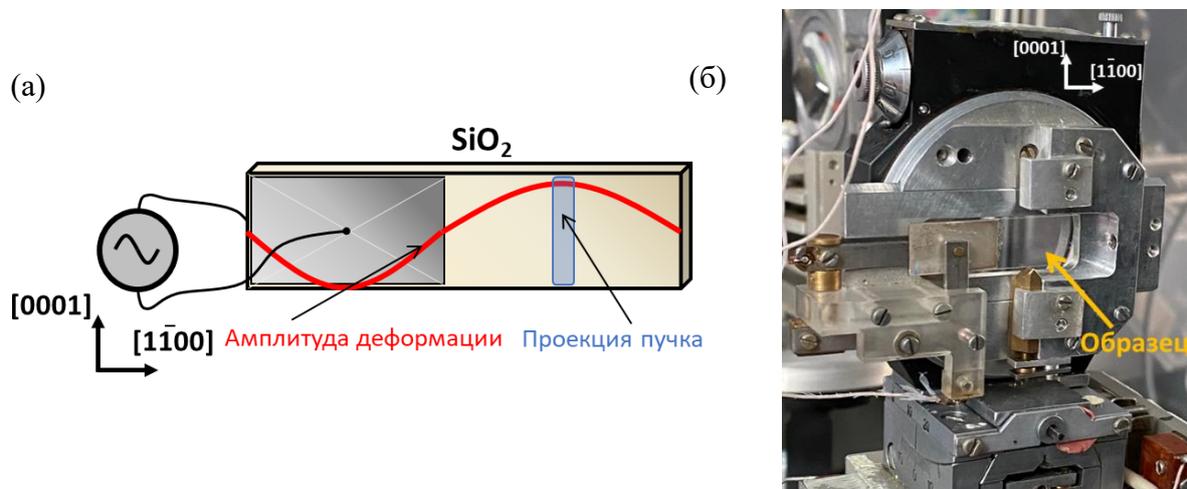


Рисунок 25. (а) Распределение амплитуды деформации и положение рентгеновского пучка в области пространственно-однородной деформации в монокристаллическом кварцевом резонаторе при приложении переменного электрического поля с резонансной частотой. (б) Монокристаллический кварцевый резонатор, установленный в кристаллодержатель для экспериментов с вибрационной нагрузкой.

Важным этапом изготовления резонатора продольных колебаний является расчет его резонансной частоты. В простейшем случае, скорости звука в выбранном кристаллографическом направлении можно считать константами для кристалла-преобразователя и кристалла-образца (рентгенооптического кристалла):

$$F_{\text{рез}} = \frac{V_{\text{п}}}{2l_{\text{п}}} = \frac{V_0}{2l_0} \quad (19)$$

где $F_{\text{рез}}$ резонансная частота, $V_{\text{п}}$ и V_0 – скорости звука, а $l_{\text{п}}$ и l_0 – длины кристалла-преобразователя и кристалла-образца.

Конструкция резонатора может быть составной или монолитной. Монолитные резонаторы изготавливаются целиком из одного кристалла. У таких элементов одна половина кристалла покрывается токопроводящим покрытием и является преобразователем, а вторая половина является исследуемым образцом. Составные резонаторы состоят из двух скрепленных между собой кристаллов, один из которых обладает пьезоэффектом, а второй является исследуемым образцом.

Описанную выше электромеханическую систему для управления упругой деформацией кристаллической решетки можно использовать для исследования деформационного поведения. Для таких исследований в условиях вибрационной нагрузки в роли образцов можно использовать составные и монолитные резонаторы, т.е. кристаллы с пьезоэффектом и без пьезоэффекта. Ранее, эти элементы использовались как инструмент для управления рентгеновским пучком, однако использование таких резонаторов в качестве образцов позволит исследовать монокристаллы в условиях управляемой и контролируемой вибрационной нагрузки.

В данной работе в экспериментах использовались монолитные рентгеноакустические элементы, которые представляли собой пьезокристаллы кварца, и составные элементы из кварца и фторида лития. Для экспериментов с вибрационной нагрузкой использовался кристаллодержатель (рис. 25 б), позволяющий проводить рентгенодифракционные измерения в геометрии Брэгга и Лауэ.

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

Объектом исследования являлись кристаллы фторида лития, которые состоят из атомов легких элементов. Кристаллы фторида лития относятся к кубической сингонии, $a = b = c = 4.0276 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Из-за высокой прозрачности фторид лития используется в ультрафиолетовой и инфракрасной оптике, а также для изготовления высокоэффективных лазеров на центрах свободной окраски [115].

В ходе эксперимента в двухкристальной схеме (рис. 26) была изучена динамика деформационного поведения кристалла фторида лития при приложении ультразвуковой вибрационной нагрузки. В условиях вибрационной нагрузки при помощи АЭРО записывалось «дифракционное кино» – кривые дифракционного отражения с временным разрешением. Образец обладал двойниковой структурой, и для измерений был необходим большой угловой диапазон, позволяющий смотреть несовершенные кристаллы. Исследование проводилось на модернизированном трехкристальном дифрактометре ТРС. В процессе эксперимента производилась непрерывная регистрация КДО во время воздействия ультразвуковой нагрузки на монокристалл фторида лития с несовершенной структурой. Для создания ультразвуковой вибрационной нагрузки в эксперименте использовалась электромеханическая система с составным резонатором, состоящим из скрепленных кристаллов кварца и фторида лития. Кристалл кварца выполняет роль пьезопреобразователя.

В эксперименте использовалась двухкристальная рентгенооптическая схема, АЭРО был расположен на месте монохроматора и использовался в резонансном режиме с управляющим сигналом синусоидальной формы с амплитудой 105 В. Была получена серия КДО, которая представлена в виде контурной карты (рис. 28), в координатах время/номер измерения, угловые секунды, интенсивность рентгеновского излучения. Для эксперимента был выбран кристалл с несовершенной структурой и шириной КДО, около 450 угловых секунд. Время,

затраченное на съемку одной КДО составило 9,58 секунды, притом каждая кривая состоит из 500 точек измерений в угловом диапазоне около 650 угловых секунд.

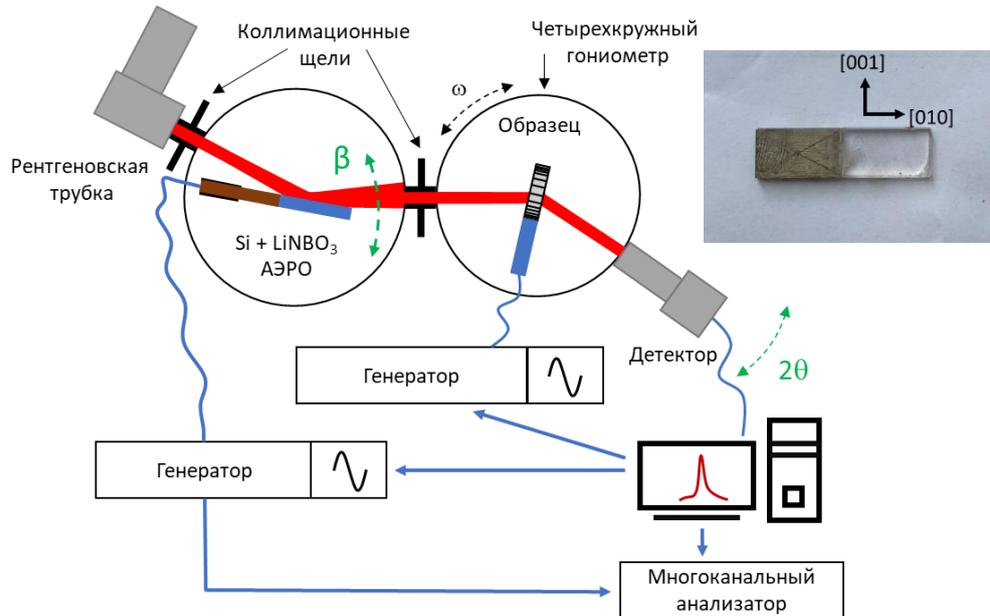


Рисунок 26. Двухкристальная рентгенооптическая схема эксперимента с АЭРО в роли монохроматора. Ультразвуковая вибрационная нагрузка подается на образец при помощи генератора. Образец является составным резонатором из скрепленных кристаллов кварца и фторида лития, фотография в правом верхнем углу рисунка.

Применение АЭРО позволило показать фазы деформации монокристалла LiF под действием вибрационной нагрузки и определить степень деформации образца по динамике углового сдвига пика (рис. 28). Угловое смещение дифракционного пика позволяет определить относительное изменение межплоскостного расстояния ($\Delta d/d$) в результате приложения ультразвуковой нагрузки из закона Вульфа-Брэгга:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} \quad (20)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{d_2 - d_1}{d_1} = \frac{\sin \theta_{B1}}{\sin \theta_{B2}} - 1 \quad (21)$$

Где $d_{1,2}$ – межплоскостное расстояние кристалла без нагрузки и с нагрузкой, $\theta_{B1,2}$ – углы Брэгга кристалла без нагрузки и с нагрузкой.

Всего выявлено четыре стадии деформации.

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

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

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

4. Релаксация напряжений после нагрузки. После КДО №12 электрический сигнал был выключен, и на КДО №13-14 можно наблюдать процесс релаксации системы в исходное состояние, КДО №15.

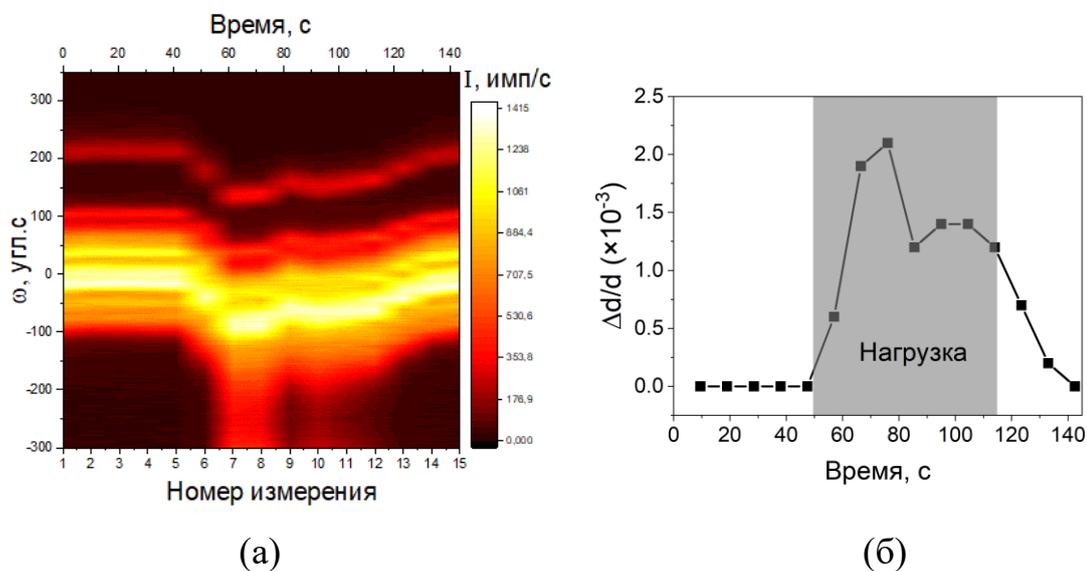


Рисунок 27 (а) Эволюция КДО кристалла фторида лития при воздействии вибрационной нагрузки в зависимости от времени. (б) График относительной деформации кристалла фторида лития. Серая область показывает период действия вибрационной нагрузки.

Зарегистрированные перед началом и после окончания ультразвуковой вибрационной нагрузки КДО №1 и №15 совпадают в пределах погрешности по форме и угловому положению пика, что свидетельствует об упругой обратимой нагрузке (рис. 28 б).

Использование двухкристальной дифрактометрии с применением АЭРО позволило выявить структурные изменения кристалла фторида лития в условиях ультразвуковой нагрузки, выделить фазы этого процесса и определить относительную деформацию. Однако в применяемой экспериментальной схеме нельзя разделить вклады изгибной деформации и изменения межплоскостного расстояния. Это можно сделать в трехкристальной схеме, ценой большего времени измерений. Результаты применения АЭРО для измерений в условиях вибрационной нагрузки в трехкристальной схеме представлены в следующей главе.

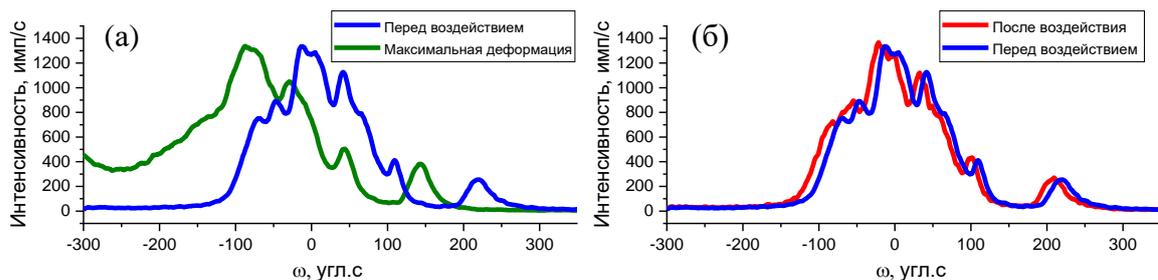


Рисунок 28. (а) КДО перед нагрузкой (синий цвет), в момент максимальной деформации (зеленый цвет). (б) КДО перед вибрационной нагрузкой (синий цвет) и после вибрационной нагрузки (красный цвет).

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

В качестве объекта исследования были выбраны кристаллы α -кварца, широко используемые в качестве материала для электроники и оптики. Кристаллы кварца относятся к гексагональной сингонии, $a = b = 4,9133 \text{ \AA}$, $c = 5,4053 \text{ \AA}$. Основные применения кварца в электронике связаны с пьезоэлектрическим эффектом, благодаря которому механическая энергия преобразуется в электрическую и наоборот (прямой и обратный пьезоэлектрический эффект). При приложении переменного электрического поля, при условии соответствующей кристаллографической ориентации кварц начинает вибрировать. Такой резонатор может использоваться как источник колебаний (осциллятор) или как селектор частоты (фильтр). Преимуществами кварца по сравнению с другими кристаллами-

пьезоэлектриками являются возможность использования разных ориентаций резонаторов с отличающимися свойствами, высокая эффективность преобразования электрической энергии в механическую (высокая добротность), химическая стабильность и простота обработки [116].

В ходе эксперимента были получены карты обратного пространства кристалла кварца X-среза в окрестности рефлекса $2\bar{2}00$ в условиях вибрационной нагрузки в направлении $[1\bar{1}00]$ с использованием комбинации АЭРО на изгибных колебаниях и шагового мотора.

Измерения проводились в трехкристальной рентгенооптической схеме в геометрии Лауэ (рис. 29). АЭРО был расположен на месте монохроматора и использовался в резонансном режиме с амплитудой 60 В (рис. 30 а,в) и квазистатическом режиме с амплитудой 105 В (рис. 30 б). Образец представлял собой монокристаллическую пластину кварца толщиной 1 мм с резонансной частотой 130 кГц (рис. 25 б).

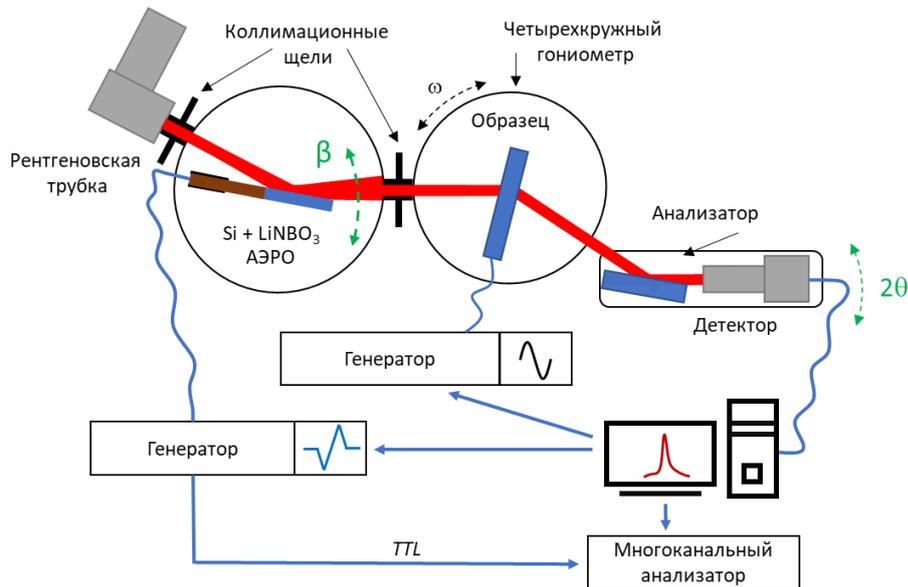


Рисунок 29. Трехкристальная рентгенооптическая схема эксперимента с АЭРО в роли монохроматора. Кристалл-анализатор закреплен на плече вместе с детектором. На схеме монохроматор работает в квазистатическом режиме.

Были получены КОП кристалла кварца в геометрии Лауэ без нагрузки и под ультразвуковой нагрузкой с амплитудой электрического сигнала 30 и 45 В. Каждая КОП была получена за время порядка 30 минут. В случае резонансного режима

работы данные представляют собой двумерную матрицу из 71 измерения, в каждом из которых 250 точек, которая охватывает область размером $157,5 \times 70,0$ угловых секунд в реальном пространстве (по осям β и 2θ). В случае квазистатического режима данные представляют собой двумерную матрицу из 45 измерений, в каждом из которых 500 точек, и охватывают область $46,2 \times 44,0$ угловых секунды.

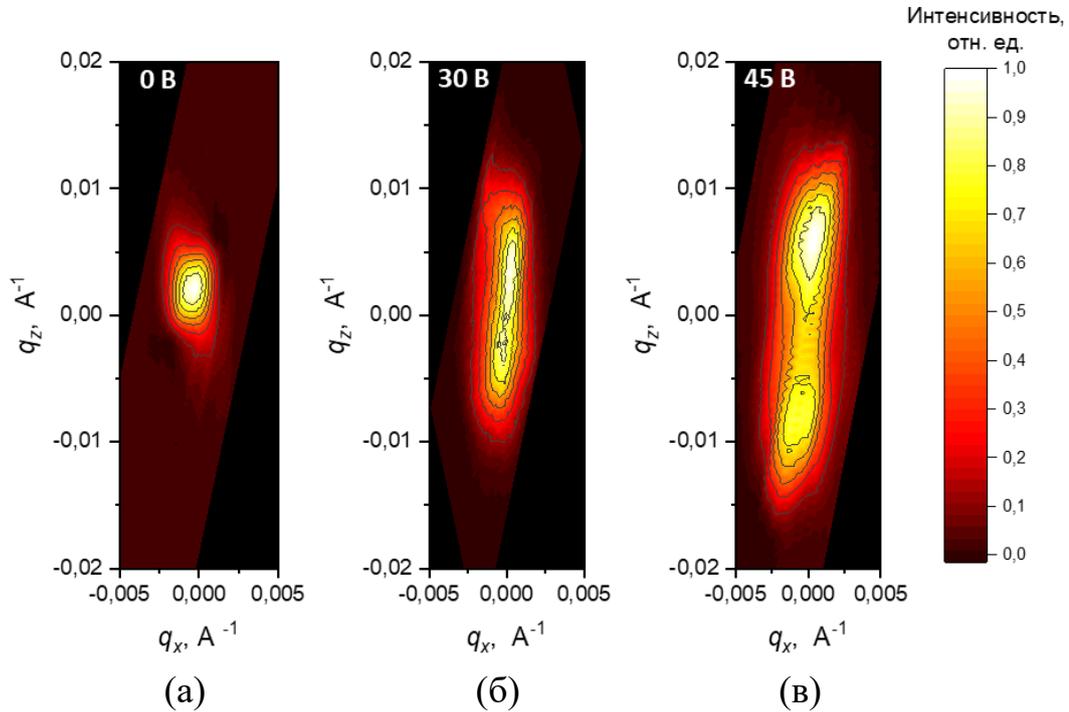


Рисунок 30. Карты обратного пространства в окрестности отражения $2\bar{2}00$ кристалла кварца. (а) Без ультразвуковой вибрационной нагрузки, под вибрационной нагрузкой с амплитудой 30 (б) и 45 (в) В. КОП (а) и (в) получены в резонансном режиме работы АЭРО, (б) в квазистатическом.

На картах обратного пространства наблюдается интегральная картина дифракции при колебаниях кристалла. Приложение ультразвуковой нагрузки вызывает периодическое изменение межплоскостного расстояния d кристалла кварца в направлении $[1\bar{1}00]$ с частотой 130 кГц, что вызывает увеличение вертикального размера дифракционного пятна вдоль оси q_z . При увеличении амплитуды управляющего сигнала увеличивается относительное изменение межплоскостного расстояния, $\Delta d/d_{30В} = 0,0075$, $\Delta d/d_{45В} = 0,0135$. Небольшой наклон дифракционного пятна вправо (рис. 30 б,в) вызван спецификой сканирования АЭРО на позиции монохроматора вдоль сферы Эвальда в обратном пространстве.

Неравномерное распределение яркости дифрагированного рентгеновского излучения может быть связано с неэквивалентностью процессов растяжения и сжатия кристалла.

На (рис. 31) представлены вертикальные сечения карт обратного пространства без вибрационной нагрузки и под вибрационной нагрузкой с амплитудой 30 и 45 В. Показана связь максимумов сечений с фазой электрического переменного поля резонансной частоты, прикладываемого к кристаллу кварца. Максимумы интенсивности в условиях вибрационной нагрузки в кристаллографическом направлении $[1\bar{1}00]$ соответствуют максимальному растяжению в случае сдвига дифракционного пика в сторону больших углов, или сжатию кристалла, в случае сдвига в сторону меньших углов. Максимальное растяжение и максимальное сжатие достигается при максимальной амплитуде прикладываемого электрического синусоидального сигнала.

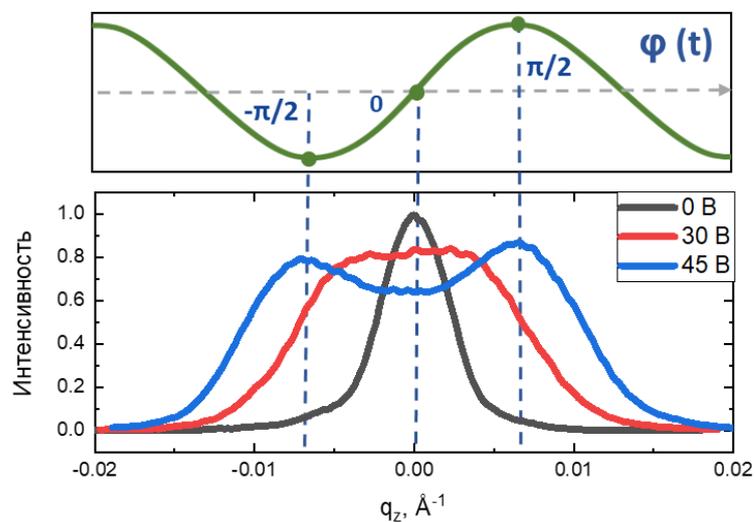


Рисунок 31. Вертикальные сечения карт обратного пространства без вибрационной нагрузки (черный цвет), под вибрационной нагрузкой с амплитудой 30 и 45 В (красный и синий цвет). Для случая с сигналом амплитудой 45 В показана связь максимумов сечений с фазой электрического переменного поля резонансной частоты, прикладываемого к кристаллу кварца.

Методика трехкристальной дифрактометрии с использованием АЭРО позволила определить амплитуду относительных деформаций растяжения-сжатия кварцевого резонатора и их прямую зависимость от величины напряженности

прикладываемого электрического поля. В исследуемом монолитном кварцевом резонаторе в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки наблюдалась только продольная деформация, что обусловлено удачным выбором геометрических размеров и кристаллографической ориентации образца. Полученные данные подтверждают результаты предыдущих исследований рентгеноакустических резонаторов [109, 110, 112].

3.4 Выводы к главе 3

1) Разработаны методики двухкристальной и трехкристальной дифрактометрии для исследования монокристаллов в условиях вибрационной нагрузки. В случае двухкристальной дифрактометрии для регистрации КДО использовался АЭРО, в случае трехкристальной дифрактометрии для картирования обратного пространства кристаллов применялась комбинация из АЭРО и шагового мотора.

2) Исследована динамика кристалла фторида лития в двухкристальной рентгенооптической схеме в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки в направлении $[010]$, измерялся рефлекс 020 . Выявлены фазы деформации кристалла при включении, воздействии и выключении ультразвуковой нагрузки. Представлены результаты регистрации КДО в угловом диапазоне в 650 угловых секунд с временным разрешением в $9,5$ секунд и определена зависимость относительного изменения межплоскостного расстояния в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки.

3) Получены карты обратного пространства в окрестности рефлекса $2\bar{2}00$ кварцевого резонатора в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки различной силы в направлении $[1\bar{1}00]$. Определена амплитуда изменения межплоскостного расстояния при продольной деформации растяжения-сжатия кристалла кварца в условиях ультразвуковой вибрационной нагрузки вдоль заданного кристаллографического направления.

Глава 4. Разработка методики исследования кристаллических материалов при помощи высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением в условиях одноосного сжатия

В данной главе описаны результаты исследований кристаллов в условиях одноосного механического сжатия с применением методик двухкристальной и трехкристальной дифрактометрии с использованием адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО) [A2, A3].

4.1 Методика одноосного сжатия монокристаллов для рентгенодифракционных исследований

Для рентгенодифракционных *in situ* исследований кристаллических материалов был разработан компактный гидравлический пресс для одноосной механической нагрузки. Использование пресса, устанавливаемого на ω -гониометр трехкристального дифрактометра, позволяет проводить исследования перспективных кристаллических материалов в условиях одноосной квазистатической механической нагрузки. Регистрация структурных изменений кристаллических материалов в зависимости от величины нагрузки осуществляется с помощью методов двухкристальной и трехкристальной дифрактометрии с АЭРО.

В гидравлическом прессе можно исследовать образцы размерами до $20 \times 12 \times 12$ мм³. Величина максимальной одноосной нагрузки пресса составляет 5 тонн, регулировка величины нагрузки осуществляется механически при помощи винта. Шарнирное основание рабочей части пресса обеспечивает одноосность нагрузки (рис. 32). Нагрузка измеряется электронным тензодатчиком, передающим данные на управляющий компьютер в режиме реального времени. Перед измерениями тензодатчики были откалиброваны при помощи набора калибровочных гирь. Использованный комплект тензодатчиков обладает классом точности 0,5. Конструкцией пресса предусмотрена возможность использования для экспериментов и в геометрии «на отражение», и в геометрии «на просвет».

При настройке рентгенооптической схемы перед измерениями кристалл-образец устанавливается в точное брэгговское положение и фиксируется в прессе

под небольшой нагрузкой. Позиционирование образца в прессе относительно рентгеновского пучка обеспечивается при помощи блока горизонтальных и поворотных подвижек.



Рисунок 32. Фотография компактного гидравлического пресса, установленного на дифрактометр на гониометр образца.

В случае одноосного сжатия методы рентгеновской дифрактометрии позволяют получать информацию о состоянии структуры кристалла и оценивать влияние внешней нагрузки в заданном кристаллографическом направлении. КДО монокристалла позволяет интегрально оценить степень совершенства кристаллической структуры путем сравнения параметров теоретически рассчитанных и экспериментально измеренных КДО. Ключевыми параметрами являются ширина пика на полувысоте (FWHM, Full width at half maximum), угловое положение дифракционного пика, его форма и интегральная интенсивность.

Отклонение FWHM пика от теоретических значений свидетельствует либо о плохом качестве кристалла, либо об изменении его структуры в результате внешних воздействий. Из динамической теории дифракции можно определить вклад внешнего воздействия (например, одноосной нагрузки) в увеличение ширины на полувысоте экспериментально полученной КДО:

$$\text{FWHM} = (\text{FWHM}_m^2 + \text{FWHM}_o^2 + D^2)^{-1/2} \quad (22)$$

$$D = \frac{\Delta\lambda}{\lambda(\tan \theta_M - \tan \theta_0)} \quad (23)$$

где D – дисперсия рентгенооптической схемы, $\Delta\lambda/\lambda$ – дисперсия длины волны для $K_{\alpha 1}$ -линии, $\theta_{M,0}$ – угол Брэгга для монохроматора и образца, $\text{FWHM}_{M,0}$ – ширина на полувысоте собственной кривой дифракционного отражения монохроматора и образца.

Относительная деформация кристалла $\Delta d/d$ может быть рассчитана путем взятия первой производной от уравнения Вульфа-Брэгга:

$$2d \cos \theta \partial \theta + 2 \sin \theta \partial d = 0 \quad (24)$$

Заменив ∂d , $\partial \theta$, и θ на Δd , $\Delta \theta$, и θ_B получим:

$$\Delta d/d = -\Delta \theta \cot \theta_B \quad (25)$$

Относительное изменение межплоскостного расстояния ($\Delta d/d$) и является деформацией кристалла в направлении нормали к плоскости (ε). Из определений инженерной и истинной деформации, а также выражений (20-21):

$$\varepsilon_{(\text{инженерная})} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\sin \theta_{B1}}{\sin \theta_{B2}} - 1 \quad (26)$$

$$\varepsilon_{(\text{истинная})} = \ln \left(\frac{\Delta d}{d} \right) = \ln \left(\frac{\sin \theta_{B1}}{\sin \theta_{B2}} \right) \quad (27)$$

Основываясь на приведенных выше формулах, можно сделать вывод о том, что измерение деформации кристалла при помощи рентгеновской дифракции осуществляется только по нормали к исследуемым кристаллографическим плоскостям. Сдвиговые деформации рассчитываются из деформаций, измеренных по нормали к семействам плоскостей. Прикладываемые напряжения σ (нагрузки) могут рассчитываться по измеренным деформациям, или измеряться при помощи датчиков. Исходя из деформаций и напряжений, может быть посчитан модуль упругости E в определенном кристаллографическом направлении:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (28)$$

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

Исследование эволюции деформационных изменений кристалла кварца при помощи двухкристальной рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением в условиях квазистатического одноосного сжатия (рис. 33) проводилось на модернизированном трехкристальном рентгеновском дифрактометре. Ранее деформационное поведение кристаллов кварца уже исследовалось в условиях ударного, динамического и квазистатического сжатия [117, 118]. Компоненты тензора упругой податливости кварца: $s_{11} = 12,77 \cdot 10^{-12}$, $s_{33} = 9,60 \cdot 10^{-12}$, $s_{12} = -1,79 \cdot 10^{-12}$, $s_{13} = -1,22 \cdot 10^{-12}$, $s_{44} = 20,04 \cdot 10^{-12}$, $s_{66} = 29,12 \cdot 10^{-12}$, $s_{14} = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2\text{Н}^{-1}$ [119].

Установленный на позицию монохроматора АЭРО состоял из изгибного пьезоактуатора размером $60 \times 11 \times 1 \text{ мм}^3$, изготовленного из кристалла ниобата лития с бидоменной структурой, и закрепленного на нем совершенного кристалла кремния с отражением 220, используемого в качестве рентгенооптического элемента. Исследуемый образец представлял собой монокристалл кварца X-среза (размер $15 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$), исследовался рефлекс $02\bar{2}0$ ($\theta_B = 9,59^\circ$). На АЭРО подавался управляющий переменный электрический сигнал с амплитудой 105 В и частотой 165 Гц, соответствующей первой резонансной гармонике собственных изгибных колебаний кристалла ниобата лития, что обеспечивало угловой диапазон сканирования в 700 угл. с. Управление экспериментом осуществлялось при помощи системы управления на базе свободного программного обеспечения с открытым исходным кодом TANGO, которая позволяет проводить автоматизированные эксперименты с АЭРО.

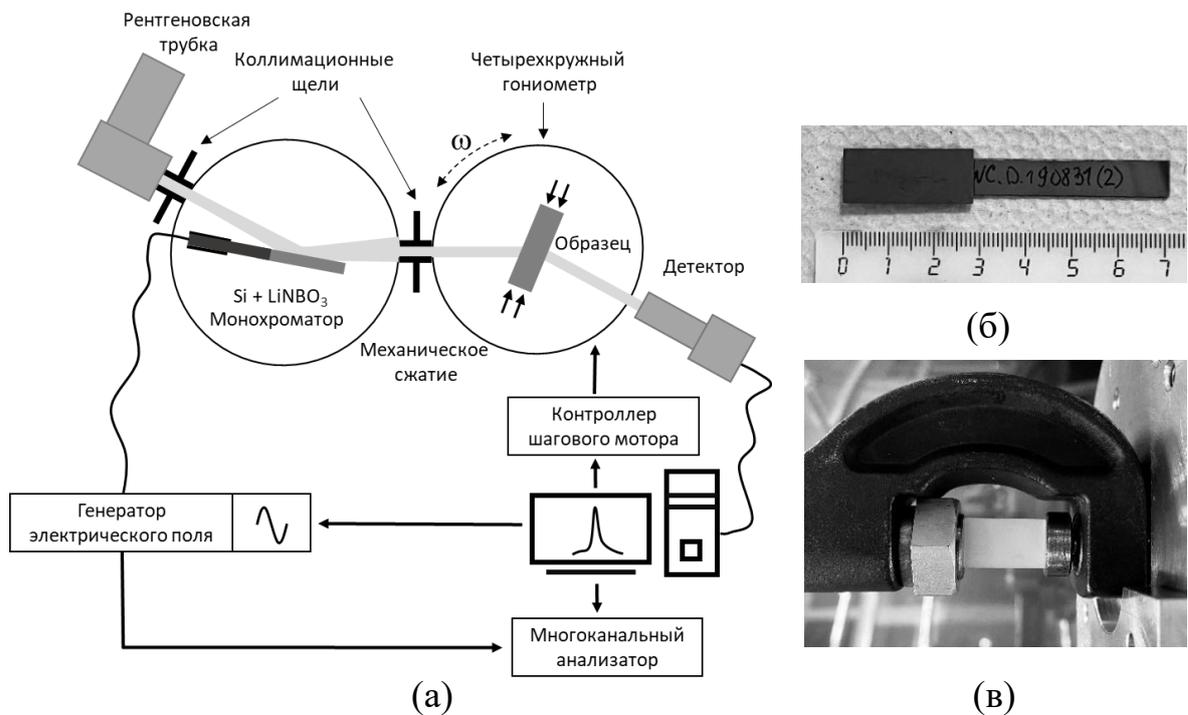


Рисунок 33. (а) Двухкристальная рентгенооптическая схема, (б) адаптивный изгибный элемент из пьезокристалла ниобата лития (длинный кристалл) и закрепленного на нем кристалла кремния (широкий кристалл), (в) пресс для одноосной нагрузки с установленным для измерений монокристаллом кварца в геометрии Лауэ.

В процессе эксперимента были исследованы происходящие в кристалле кварца деформационные процессы при приложении и снятии упругой механической нагрузки. Для этого во время приложения и снятия одноосной нагрузки к кристаллу была зарегистрирована серия из КДО с временным разрешением 3,5 секунды (рис. 34). Измерения проводили в геометрии Лауэ («на просвет»). Рентгеновская дифракция происходила на атомных плоскостях $(02\bar{2}0)$, относительно которых вектор нагрузки ориентирован по нормали вдоль направления $[01\bar{1}0]$, что при используемой схеме крепления и сдавливания образца позволило наблюдать заметные структурные изменения в объеме кристалла. Предел упругости кварца при квазистатическом нагружении составляет ~ 2 ГПа.

Перед экспериментом кристалл был зафиксирован в прессе под нагрузкой 19,6 МПа, приложенной к торцевым граням образца вдоль кристаллографического направления $[01\bar{1}0]$. В ходе измерений нагрузка увеличивалась до значения в 68,7

МПа. На контурной карте, являющейся трехмерным представлением серии КДО в зависимости от времени (координаты время, угловые секунды, интенсивность рентгеновского излучения) (рис. 34) можно наблюдать угловое смещение, уширение и двойникование дифракционного пика, вызванное одноосным сжатием. При сжатии кристалла уменьшалось межплоскостное расстояние d , что отразилось в смещении углового положения пика в сторону больших углов, и происходило ухудшение совершенства кристаллической структуры (рис. 34 в-е). Несимметричность формы КДО, которая увеличивалась при росте нагрузки, связана с изгибом кристаллической пластины и ее неравномерной деформацией.

Резкие дискретные «ступенчатые» изменения величины нагрузки (рис. 34 б) связаны с ручным управлением гидравлического пресса, которое не позволяет плавно увеличивать и уменьшать нагрузку. На контурной карте (рис. 34 а) видны резкие изменения углового положения дифракционного пика, которые фиксировались в моменты изменения нагрузки. Они вызваны скачкообразным изменением величины одноосной нагрузки.

После достижения величины нагрузки в 68 МПа кристалл оставался под статической нагрузкой в течение 35 секунд. Изменения в параметрах КДО и на графике нагрузки в этот период вызваны релаксацией полей напряжений внутри кристалла.

После периода статической нагрузки, происходило ее постепенное снижение до начального значения в 19,6 МПа. В процессе уменьшения нагрузки дифракционный пик возвращался в начальное угловое положение (рис. 34), но оставался уширенным, что было вызвано остаточной деформацией атомных плоскостей. КДО, измеренная через 24 часа после нагружения кристалла, восстанавливает свою изначальную форму. Восстановление формы КДО с течением времени может быть вызвано релаксацией полей напряжений, к которым чувствительна рентгеновская дифрактометрия, вокруг дефектов кристаллической структуры.

Параметры КДО при различной нагрузке представлены ниже (Таблица 2).

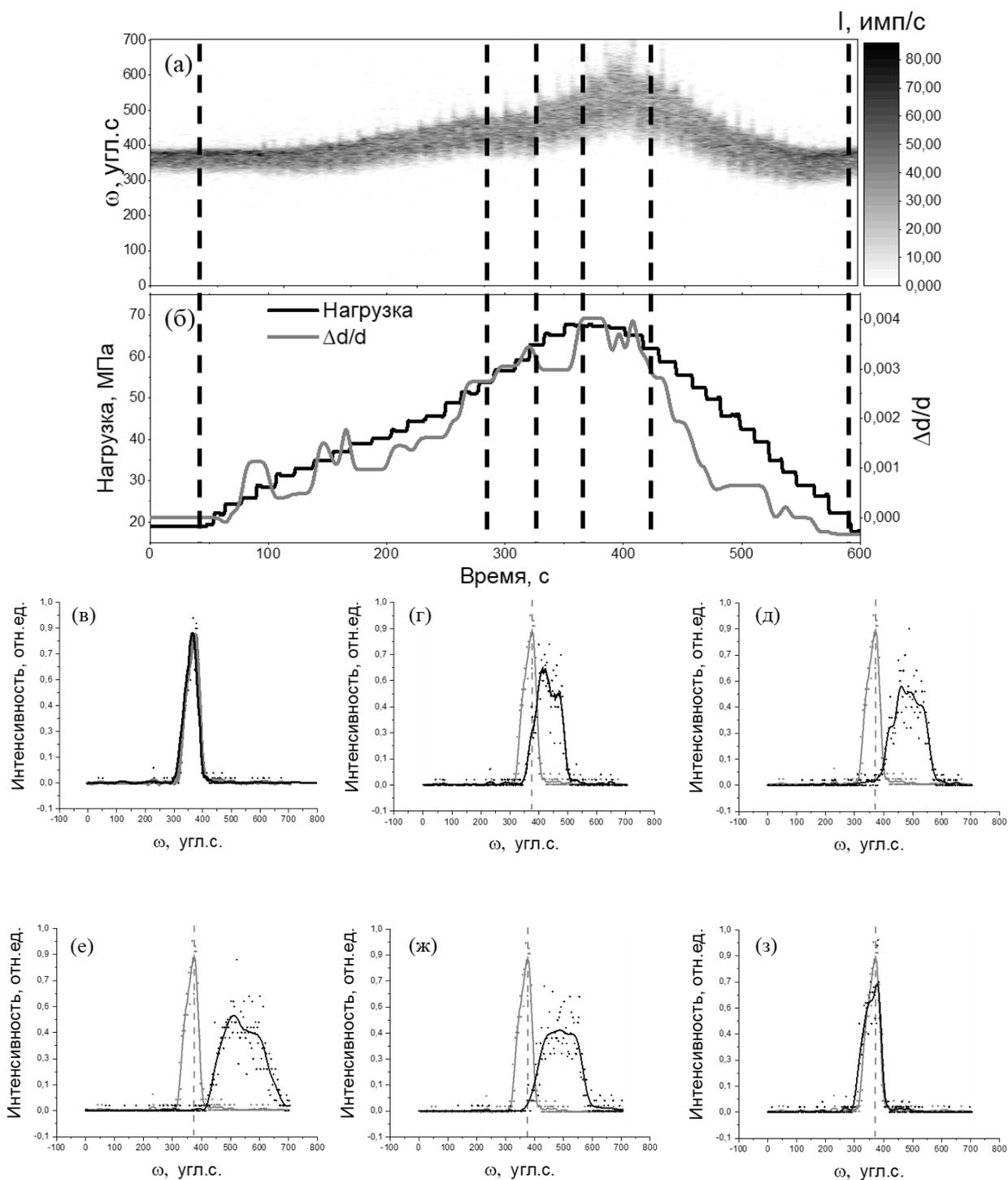


Рисунок 34. (а) Динамика КДО кристалла кварца в условиях одноосного сжатия в зависимости от времени, (б) графики величины одноосной механической нагрузки и изменения межплоскостного расстояния d , (в-з) отдельные КДО в различные моменты времени, отмеченные пунктирными линиями на графиках (а,б): (в) 19,6 МПа, КДО до нагрузки (серый цвет) и после нагрузки через 24 часа (черный цвет), 53,9 МПа (г), 63,8 МПа (д), 68,7 МПа (е), 63,8 МПа (ж), 19,6 МПа (з).

Таблица 2. Численные параметры отдельных КДО при различной нагрузке

Параметры	Нагрузка					
	19,6 МПа	53,9 МПа	63,8 МПа	68,7 МПа	63,8 МПа	19,6 МПа
FWHM, угл.с	57,1	112,4	147,3	180,8	163,5	67,8
Ω , угл.с	0	42,3	90,2	141,1	112,8	5,6
$\Delta d/d$	0	0,00121	0,00258	0,00403	0,00322	0,00016

Было показано, что изменения межплоскостного расстояния d и ширины на полувысоте КДО, отражающие относительную одноосную деформацию и совершенство кристаллической структуры, прямо зависят от величины одноосной механической нагрузки. Изменение межплоскостного расстояния d было рассчитано из углового смещения дифракционного пика относительно изначального положения (Ω).

Методика двухкристальной дифрактометрии с временным разрешением позволила в режиме реального времени исследовать динамику одноосной относительной деформации кристалла кварца. Данные были получены в геометрии «на просвет», что позволяет увидеть и анализировать деформации внутри кристалла. Основываясь на данных о форме и угловом смещении КДО, полученных при помощи предложенной методики, можно получать информацию о совершенстве структуры кристаллов в условиях внешних механических воздействий в режиме «рентгеновского кино», отслеживая динамику структурных изменений непосредственно в процессе проведения эксперимента.

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

В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы парателлуриита, которые широко используются для изготовления акустооптических фильтров [120]. Парателлурит относится к тетрагональной сингонии, $a = b = 4,9133 \text{ \AA}$, $c = 5,4053 \text{ \AA}$ [121]. Механические свойства кристаллов парателлуриита обладают большой анизотропией, наиболее прочным кристаллографическим направлением является [001] [122]. Установлено, что у упругих свойств кристаллов парателлуриита есть температурная зависимость [123]. Доказано, что парателлурит

остается хрупким в области температур от комнатной до 723 К и начинает пластически деформироваться только при температуре $T > 0,72 T_{\text{плавления}}$ [124]. По разным данным [125, 126], для хрупкого состояния предел упругости кристаллов парателлурита в условиях одноосного сжатия в кристаллографическом направлении [001] составляет ~ 150 МПа, а в направлении [110] составляет 110-120 МПа. Компоненты тензора упругой податливости парателлурита: $s_{11} = 11,50 \cdot 10^{-12}$, $s_{12} = -10,48$, $s_{13} = s_{31} = -0,211$, $s_{33} = 1,03 \cdot 10^{-12}$, $s_{44} = 3,77 \cdot 10^{-12}$, $s_{66} = 1,52 \cdot 10^{-12}$ м²Н⁻¹ [127].

При исследовании кристаллов с низкой рентгеновской прозрачностью, таких как парателлурит, рентгенодифракционные измерения возможно проводить только в геометрии Брэгга. В такой геометрии можно наблюдать за деформациями только в приповерхностном слое толщиной в несколько десятков микрометров.

Образец представлял собой параллелепипед размером $16 \times 10 \times 11$ мм³, который был вырезан из кристалла TeO₂, выращенного методом Чохральского на установке, позволяющей получать высококачественные, не содержащие двойников кристаллы диаметром до 50 мм. Кристалл был вырезан вдоль оси [001], боковые грани образца были параллельны плоскостям (110) и (1 $\bar{1}$ 0). Поскольку в эксперименте в качестве образцов было необходимо использовать совершенные кристаллы, перед рентгенодифракционными измерениями кристаллы парателлурита исследовались при помощи коноскопического метода [128] для отбраковки некачественных образцов (рис. 35).

Метод коноскопии позволяет обнаружить внутренние напряжения и двойники. О значительных механических напряжениях в больших объемах одноосных кристаллов свидетельствует возникновение аномальной двуосности. Регистрировались коноскопические картины, полученные вдоль направления [001], являющегося оптической осью, и вдоль направления [110].

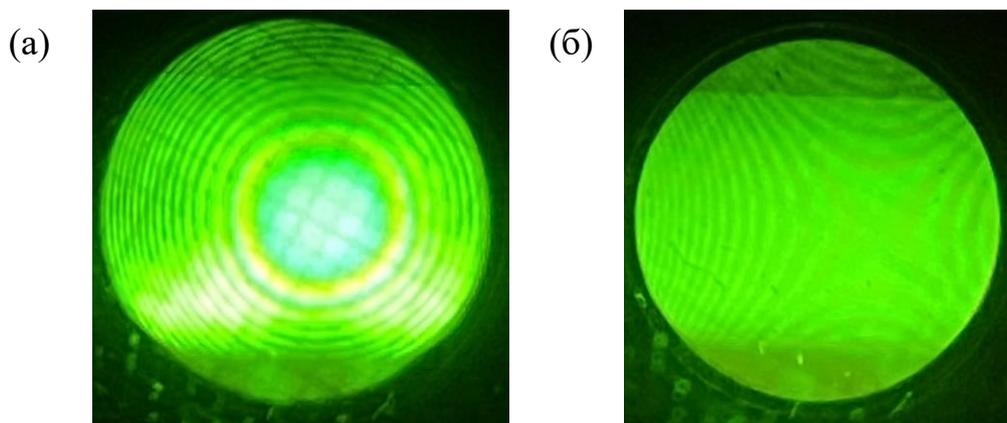


Рисунок 35. Коноскопические картины одноосного кристалла парателлурифта, полученные (а) вдоль направления $[001]$, являющегося оптической осью, и (б) вдоль направления $[110]$.

В ходе эксперимента по исследованию эволюции деформационных изменений в кристалле парателлурифта, в условиях одноосного сжатия вдоль направления $[001]$ была зарегистрирована серия двухкристальных КДО с временным разрешением 0,4 секунды. АЭРО был установлен в позиции монохроматора и работал в резонансном режиме с частотой управляющего сигнала 160 Гц и амплитудой 105 В.

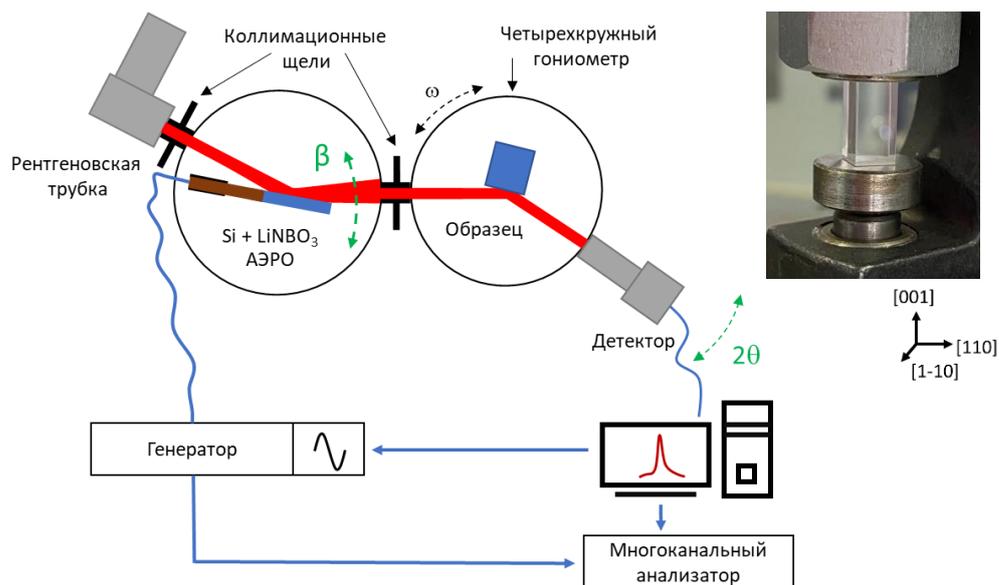


Рисунок 36. (а) Двухкристальная рентгенооптическая схема эксперимента с АЭРО, установленным в позиции монохроматора. Закрепленный в прессе образец находился в условиях одноосного сжатия, его фотография в правом верхнем углу рисунка.

АЭРО состоял из изгибного пьезоактуатора, изготовленного из кристалла ниобата лития с бидоменной структурой, и закрепленного на нем совершенного кристалла кремния с отражением 220 ($\theta_B = 10,644^\circ$). Исследовалась грань образца с ориентацией поверхности (110), измерялся рефлекс 220 ($\theta_B = 12,037^\circ$). Все измерения проводились в геометрии на отражение, в квазидисперсионной (+n, -m) двухкристальной схеме (рис. 36).

Перед измерениями образец устанавливался в гидравлический пресс под удерживающую нагрузку 0,9 МПа, приложенную вдоль кристаллографического направления [001]. Механические свойства кристаллов парателлуриата обладают большой анизотропией, и направление [001] является наиболее прочным, с пределом упругости ~ 150 МПа. Начальная нагрузка необходима для фиксации образца перед измерениями. На (рис. 37) можно наблюдать эволюцию формы и углового положения КДО, вызванную одноосным сжатием. Процесс нагрузки и разгрузки кристалла-образца длился около 6 минут, его можно разделить на шесть этапов (Таблица 3).

Нагрузка увеличивалась и уменьшалась постепенно (рис. 37), при этом в моменты увеличения или уменьшения нагрузки на образец угловое положение дифракционного пика скачкообразно изменялось. При сравнении двумерной карты КДО и зависимости механической нагрузки от времени (рис. 37) заметно, что эти колебания происходили при остановке процесса сжатия или разгрузки.

При нагружении образца дифракционный пик сдвигался в сторону больших углов, и раздваивался, что свидетельствует о комбинации из изгибной и продольной деформации. Появление изгибной деформации обусловлено возникновением бочкообразной формы образца в условиях одноосного сжатия, и ее наличие подтверждается результатами рентгеновской топографии. Представлен график относительной деформации, рассчитанной из смещения дифракционного пика (рис. 37), и КДО, зарегистрированные при различной силе нагрузки (рис. 38 а-е). При достижении значения нагрузки в 3,5 МПа в результате деформации качество кристаллической структуры резко ухудшилось.

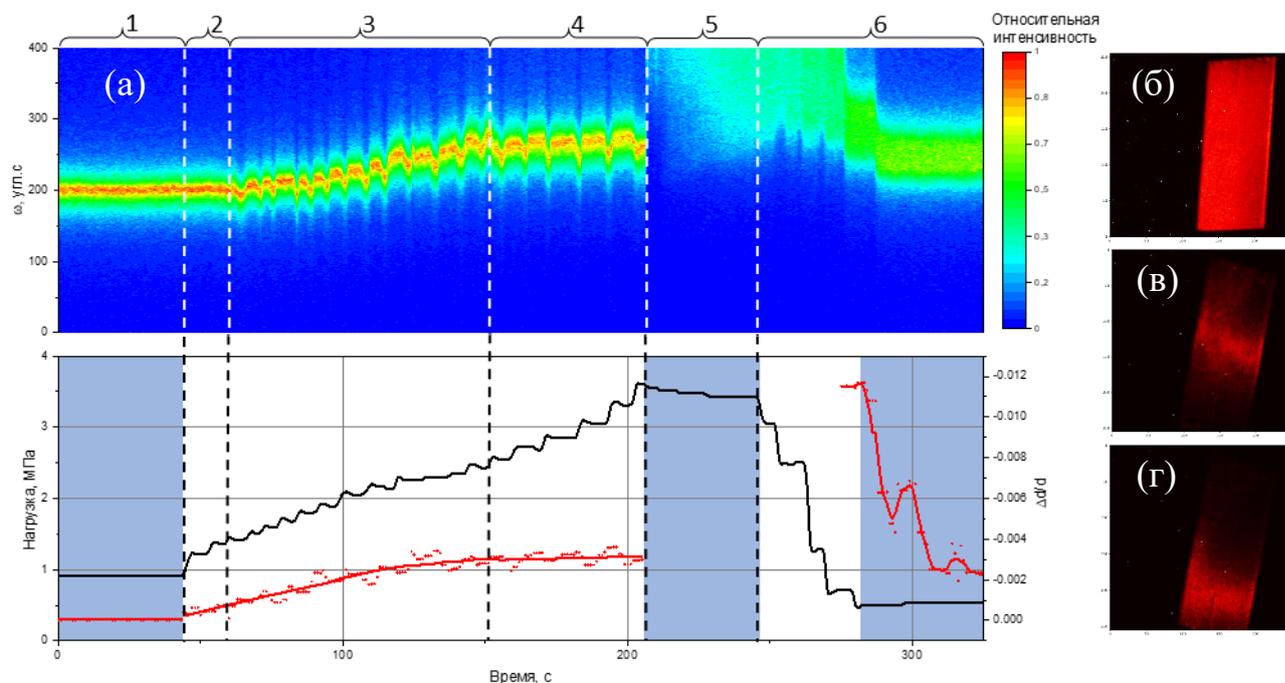


Рисунок 37. (а) Двумерная карта КДО кристалла TeO_2 в зависимости от времени при квазистатической нагрузке. На нижней части рисунка показаны нагрузка и относительная деформация $\Delta d/d$ в зависимости от времени. Пунктирные линии обозначают границы этапа эксперимента (Таблица 1Таблица 3). Синие области обозначают статическую нагрузку. Топограммы поверхности кристалла парателлурита (б) без нагрузки (в,г) под нагрузкой. Бочкообразность образца выражена в неравномерной дифракции от областей кристалла при разном наклоне относительно пучка.

В этот момент увеличение нагрузки было остановлено, и она оставалась постоянной в течение 40 секунд. После этого нагрузка постепенно уменьшалась. В результате угловое положение и ширина на полувысоте КДО начали возвращаться к исходным значениям. На (рис. 38) представлены КДО кристалла парателлурита в условиях одноосного сжатия при разных величинах одноосной нагрузки, в сравнении с исходной КДО. Численные параметры КДО парателлурита при различной нагрузке представлены ниже (Таблица 3). Разница параметров и углового положения КДО в начале и конце цикла нагрузки-разгрузки вызвана остаточной деформацией кристалла. Поскольку измерения проходили в геометрии «на отражение», в которой исследовался тонкий приповерхностный слой

кристалла, предположительно остаточная деформация связана с искажением атомных плоскостей из-за возникновения бочкообразной формы кристалла.

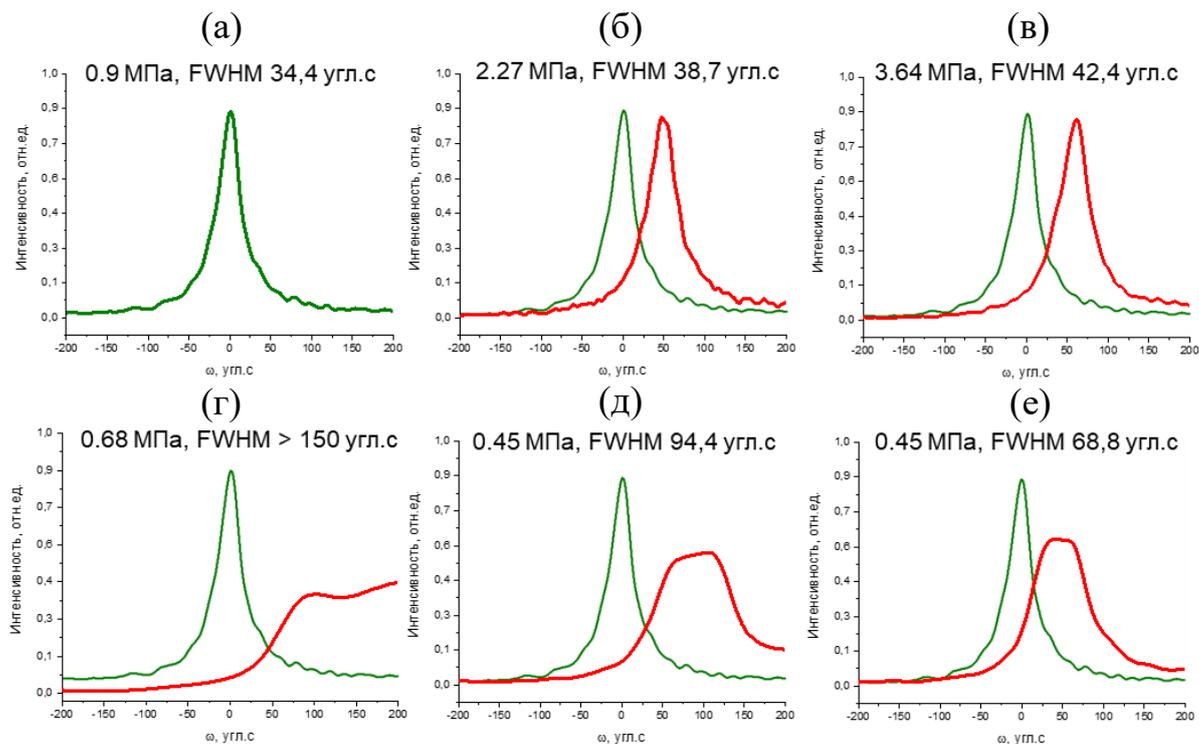


Рисунок 38. (а) КДО кристалла, измеренная при нагрузке 0,9 МПа (зеленый цвет). КДО, измеренные при нагрузке 2,27 (б), 3,64 (в), 0,68 (г), 0,45 (д), 0,45 (е) МПа (красный цвет) в сравнении с (а).

Методика двухкристальной дифрактометрии с временным разрешением, реализованная с использованием АЭРО, была использована для прецизионных исследований одноосной деформации кристалла парателлурита в отражающей геометрии в режиме реального времени в кристаллографическом направлении [001]. В такой геометрии наблюдалась деформация приповерхностной области кристалла, вызванная эффектом Пуассона. Несмотря на небольшую максимальную величину прикладываемой одноосной нагрузки (до 3,6 МПа) относительно предела упругости парателлурита, разработанная методика позволила увидеть остаточные деформации образца. Такой низкий порог возникновения необратимых деформаций помимо высокой хрупкости и твердости парателлурита может быть обусловлен высокой анизотропией его механических свойств.

Таблица 3. Численные параметры отдельных КДО кристалла парателлурита при различной одноосной механической нагрузке

Стадия сжатия	Описание	Нагрузка в начале и конце стадии, МПа	Параметры КДО		
			Нагрузка, МПа	FWHM, угл.с	Угловой сдвиг максимума пика, угл.с
1	КДО были зарегистрированы при статической нагрузке.	0,91	0,91	34,4	0
2	Нагрузка увеличилась, но позиция дифракционного пика и его форма не изменились.	0,91 / 1,36	1,36	35,4	5,6
3	Равномерное увеличение нагрузки вызвало значительную деформацию кристалла. Это вызвало увеличение ширины на полувысоте пика и изменило его угловое положение.	1,36 / 2,45	1,82	36,1	4,8
			2,27	38,7	50,4
4	Угловое положение пика и его ширина на полувысоте не изменялись с увеличением нагрузки. Деформация кристалла практически не изменилась.	2,45 / 3,64	2,45	41,6	64,4
			2,73	39,2	68,8
			3,64	42,4	65,4
5	В результате деформации качество кристаллической структуры резко изменилось. В этот момент увеличение нагрузки было остановлено, и нагрузка оставалась постоянной в течение 40 секунд.	3,64 / 3,45			
6	Нагрузка постепенно уменьшалась. В результате положение пика и ширина на полувысоте начали возвращаться к исходным значениям. Разница параметров и положения КДО в начале и конце цикла нагрузки-разгрузки вызвана остаточной деформацией кристалла.	3,45 / 0,45	3,41	>180	>225
			0,68	>150	158,5
			0,45	94,4	85,6
			0,45	68,8	40,7

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

Кристаллы фторида лития относятся к кубической сингонии, $a = b = c = 4.0276 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Компоненты тензора упругой податливости фторида лития: $s_{11} = 1,173 \cdot 10^{-12}$, $s_{12} = -0,352 \cdot 10^{-12}$, $s_{44} = 1,578 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2\text{дин}^{-1}$ [129].

Измерения проводились в трехкристальной рентгенооптической схеме в геометрии Лауэ (рис. 39). Все измерения проводились в квазидисперсионной (+n,-m,+n) схеме с отражениями 220 от кремниевого анализатора ($\theta_B = 10,644$) и кристалла кремния, входящего в состав АЭРО в позиции монохроматора, а также с отражением 020 ($\theta_B = 10,143$) от кристалла-образца фторида лития. АЭРО использовался в резонансном режиме с управляющим сигналом синусоидальной формы с амплитудой 105 В.

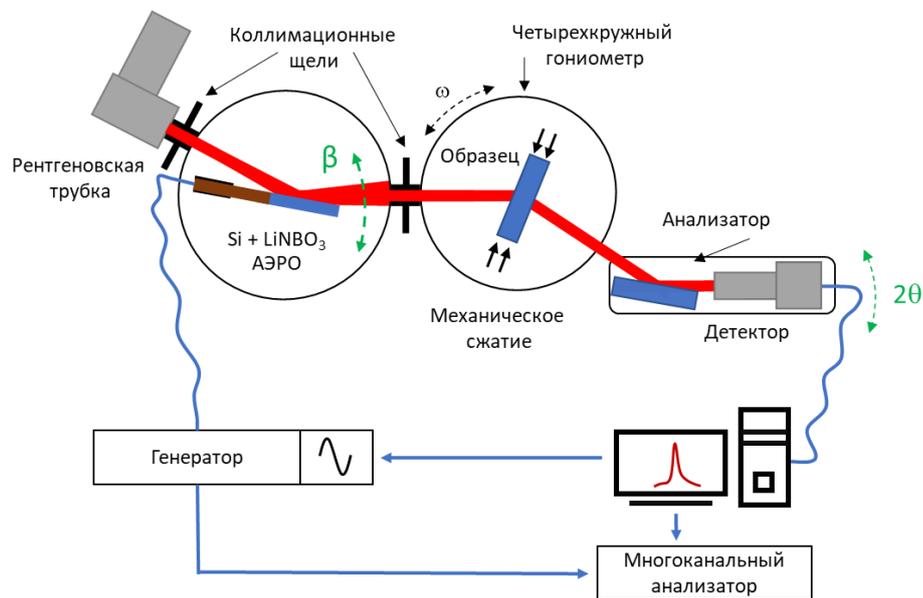


Рисунок 39. Трехкристальная рентгенооптическая схема эксперимента с изгибным монохроматором.

В качестве образца был выбран кристалл фторида лития с несовершенной структурой. Образец представлял собой прямоугольную пластину X-среза толщиной 1 мм (рис. 40 в). Кристаллы LiF обладают небольшим пределом упругости ($\sim 11 \text{ МПа}$), и хорошей рентгеновской прозрачностью. Кристаллы фторида лития имеют склонность к пластическому поведению при напряжениях

значительно ниже предела упругости. Система скольжения представляет собой семейство плоскостей $\{110\}$ с направлением скольжения $\langle 110 \rangle$.

Были получены КОП кристалла фторида лития в окрестности рефлекса 020 ($\theta_{\text{Брэгга}} = 10,143^\circ$) без нагрузки и в условиях одноосного механического сжатия в 7 МПа (рис. 40). Каждая КОП была зарегистрирована за ~ 1 час и представляла собой двумерную матрицу из 60 сканирований адаптивным монохроматором (500 точек измерений в каждом сканировании), которая охватывала область размером порядка 700×300 угловых секунд в реальном пространстве. При нагружении наблюдалось увеличение размеров рефлекса вдоль оси q_x , что свидетельствует о возникновении изгибной деформации и разориентации доменов. После снятия нагрузки изменения остались, что свидетельствует о возникновении объемной пластической деформации. Образование пластической деформации подтверждалось визуально, наблюдалось нарушение оптической прозрачности кристалла и появление деформационных полос.

Таким образом, была продемонстрирована возможность ускоренного картирования «больших» областей обратного пространства несовершенных кристаллов методом трехкристальной дифрактометрии с помощью АЭРО при искажении кристаллической решетки в условиях одноосной нагрузки.

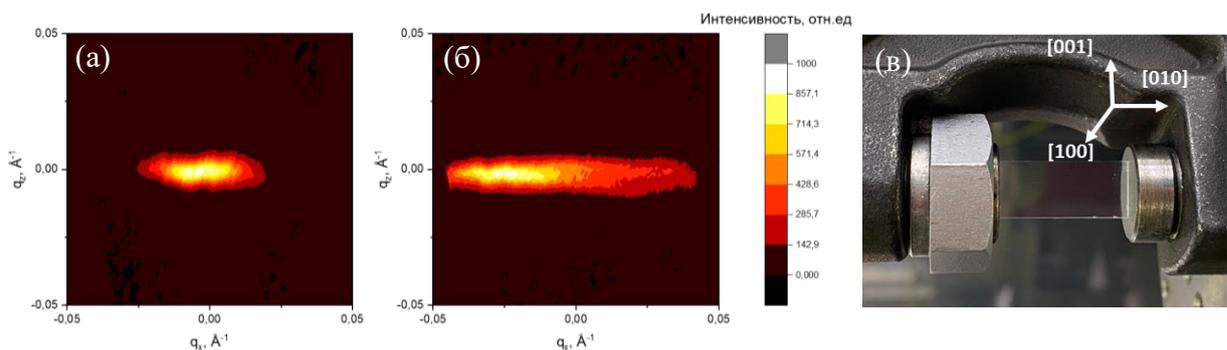


Рисунок 40. Карты обратного пространства в окрестности рефлекса 020 кристалла фторида лития. (а) Без нагрузки, (б) в условиях одноосного сжатия 7 МПа. (в) Фотография монокристалла LiF, установленного в прессе для измерений.

4.5 Выводы к главе 4

1) Разработана и апробирована методика двухкристальной дифрактометрии, основанная на применении адаптивного элемента рентгеновской оптики для непрерывной регистрации КДО кристаллических материалов в режиме реального времени. Методика была использована для исследований кристаллов кварца и парателлурита в условиях квазистатического механического одноосного сжатия с секундным временным разрешением в угловом диапазоне в 700 угловых секунд на усовершенствованном для использования АЭРО трехкристальном дифрактометре. Для создания одноосной механической нагрузки был разработан компактный гидравлический пресс.

2) Исследована эволюция деформационных изменений с использованием разработанной методики с временным разрешением в кристаллах кварца в геометрии Лауэ при одноосном сжатии в направлении $[01\bar{1}0]$, рефлекс $02\bar{2}0$, и кристаллах парателлурита в геометрии Брэгга при одноосном сжатии в направлении $[001]$, рефлекс 220 . Исходя из данных рентгеновской дифрактометрии, были определены зависимости относительного изменения межплоскостного расстояния кристаллов от величины одноосной нагрузки. В случае кварца, был обнаружен эффект долговременной релаксации полей напряжений, зарегистрированный по восстановлению формы и ширины на полувысоте КДО в течение 24 часов после приложения нагрузки.

3) Разработана и апробирована методика для картирования обратного пространства кристаллов в условиях одноосного сжатия с использованием комбинации АЭРО и шагового мотора. Проведен эксперимент по ускоренной регистрации карт обратного пространства несовершенного монокристалла фторида лития в условиях одноосной механической нагрузки. При одноосном нагружении кристалла до 7 МПа была выявлена изгибная пластическая деформация.

Глава 5. Исследование деформационного поведения монокристалла триглицинсульфата (TGS) при одноосном сжатии

В предыдущих главах диссертации для исследований поведения кристаллов в условиях нагрузок использовалась рентгеновская дифрактометрия. Однако, при исследованиях деформационного поведения важно иметь возможность локально оценивать структурные изменения, для чего удобно использовать комбинацию рентгеновской дифрактометрии и топографии [А6]. Данной главе, при помощи этих методов исследуется поведение кристалла триглицинсульфата в условиях одноосного сжатия.

5.1 Сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства кристалла триглицинсульфата

Триглицинсульфат ($C_2NO_2H_5 \cdot H_2SO_4$) представляет собой одноосный сегнетоэлектрический кристалл с температурой фазового перехода 322 К. Кристаллы триглицинсульфата (TGS) имеют моноклинную пространственную группу P21. Параметры ячейки TGS при комнатной температуре составляют $a = 9,419 \text{ \AA}$, $b = 12,647 \text{ \AA}$ и $c = 5,727 \text{ \AA}$ с углами $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 110,4^\circ$ [130, 131]. Полярная сегнетоэлектрическая ось параллельна кристаллографическому направлению [010]. Высококачественные монокристаллы TGS широко используются в инфракрасной спектроскопии в качестве детекторных элементов благодаря пьезоэлектрическим свойствам [132, 133].

Изучение деформационного поведения материала требует знания механических свойств и дефектов структуры. Наиболее распространенными дефектами в монокристаллах TGS, выращенных из раствора, являются включения раствора или воздуха [134]. Исследование дислокаций показывает, что наиболее частым вектором Бюргерса является кратчайший вектор решетки c , хотя присутствуют дислокации с гораздо более длинными векторами Бюргерса [135]. Кристаллы TGS можно легко скалывать параллельно плоскостям $\langle 010 \rangle$. Было показано, что одноосное сжатие до 80 МПа, приложенное вдоль направлений [100], [010] и [001] не может разрушить монокристалл TGS [136].

Доменная структура кристаллов TGS состоит из 180° доменов, которые простираются по толщине кристалла со стенками, параллельными сегнетоэлектрической b оси. Формы поперечного сечения домена в плоскости, перпендикулярной оси b , обычно являются линзовидными или пластинчатыми, и вытянуты перпендикулярно оси c . В идеальной системе затраты энергии на доменную стенку сводятся к минимуму из-за минимизации площади стенки за счет максимально гладкой поверхности. Когда доменные стенки шероховаты, эти шероховатости «закреплены» дефектами кристаллической решетки [137]. В TGS доменные стенки формируются вдоль границ двойников [138] и могут быть закреплены дислокациями [139].

Любой сегнетоэлектрический кристалл может быть переведен в монодоменное состояние одноосным сжимающим напряжением [140]. Величина механического напряжения, необходимого для переключения доменов, зависит от значений коэрцитивного и насыщающего электрических полей, и механических свойств конкретного кристаллографического направления. Типичные значения коэрцитивных и насыщающих электрических полей TGS, выращенных в Институте кристаллографии в Москве [141], составляют $E_c = 55$ В/мм и $E_s = 140$ В/мм. Таким образом, минимальная нагрузка, генерирующая электрическое поле большее, чем коэрцитивное, должна составлять $> 0,8$ МПа для направления $[100]$ и $> 0,5$ МПа для направления $[010]$. Это означает, что даже обратимые упругие механические деформации могут вызвать изменение поляризации внутри кристалла (рис. 41). Ранее было показано, что при одноосном напряжении 15 МПа и электрическом поле 300 В/мм происходит переход кристалла в монодоменное состояние [142].

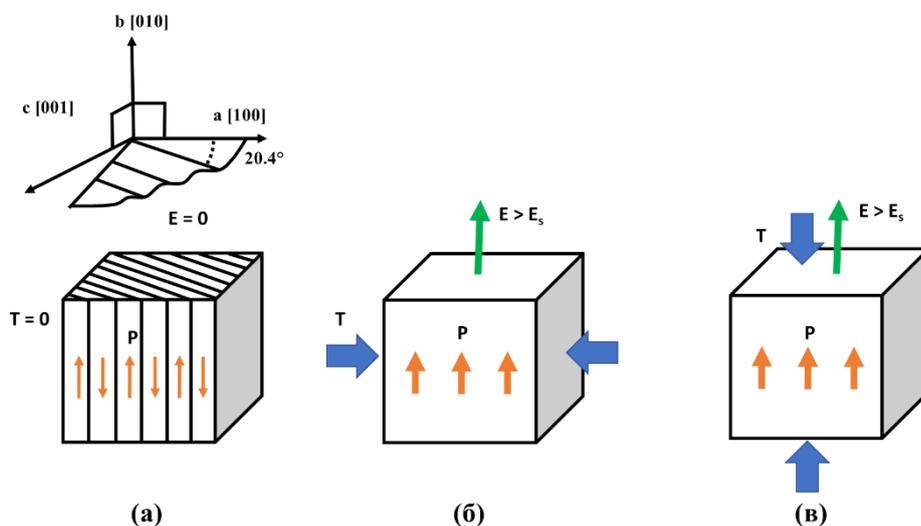


Рисунок 41. (а) Схематичное изображение мультидоменного состояния кристалла TGS до нагрузки ($T = 0$). Оранжевые стрелки обозначают направление поляризации домена (P). (б) Монодоменное состояние кристалла TGS под нагрузкой вдоль [100], генерируемое электрическое поле из-за прямого пьезоэлектрического эффекта больше, чем значение поля насыщения (E_s). Синие стрелки обозначают сжатие, зеленая стрелка обозначает электрическое поле. (в) Монодоменное состояние кристалла TGS под нагрузкой вдоль [010].

Тензор упругой податливости для пространственной группы кристаллов триглицинсульфата показан ниже, компоненты тензора, на которые влияет механическое одноосное сжатие вдоль направлений [100] и [010], выделены жирным шрифтом.

$$\begin{bmatrix} \mathbf{s}_{11} & \mathbf{s}_{12} & s_{13} & 0 & s_{15} & 0 \\ \mathbf{s}_{21} & \mathbf{s}_{22} & s_{23} & 0 & s_{25} & 0 \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & 0 & s_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & 0 & s_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{64} & 0 & s_{66} \end{bmatrix} \quad (29)$$

Значения коэффициентов упругой податливости составляют $s_{11} = 3,29 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ Н}^{-1}$, $s_{22} = 7,06 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ Н}^{-1}$, $s_{12} = -0,28 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ Н}^{-1}$ [143].

Поскольку TGS является пьезоэлектрическим материалом, из-за его симметрии механическое сжатие в каждом кристаллографическом направлении генерирует электрическое поле вдоль оси [010]. Тензор пьезоэлектрических коэффициентов имеет следующий вид для пространственной группы TGS [144]:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ \mathbf{d}_{21} & \mathbf{d}_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{bmatrix} \quad (30)$$

Компоненты тензора, на которые влияет механическое одноосное сжатие вдоль направлений [100] и [010], выделены жирным шрифтом. Пьезоэлектрические постоянные составляют $d_{21} = 28 \cdot 10^{-12}$ Кл⁻¹, $d_{22} = 45 \cdot 10^{-12}$ Кл⁻¹ (при 295 К). При разных комбинациях направлений одноосного механического сжатия и исследуемых рефлексов при оценке наблюдаемых деформаций кристалла необходимо учитывать дополнительные пьезоэлектрические постоянные. В случае механического сжатия вдоль [100] и измерения 060 это d_{22} , а в случае сжатия вдоль [010] и измерения 400 это d_{25} , d_{21} . В значениях коэффициентов s и d учитывался эффект Пуассона.

Прямой пьезоэлектрический эффект в кристаллах представляет собой возникновение поляризации в ответ на приложенное механическое напряжение. Обратный пьезоэлектрический эффект определяет возникновение механических деформаций в ответ на приложенное электрическое поле. В случае, если кристалл обладает пьезоэлектрическими свойствами, кроме механической деформации в условиях внешних нагрузок необходимо учитывать и пьезоэлектрическую:

$$S_{ij} = d_{ijk}E_k \quad (31)$$

где d – пьезоэлектрический модуль (матрица), E – электрическое поле.

Таким, образом, для кристалла-пьезоэлектрика в условиях растяжения или сжатия деформация будет суммой механической и пьезоэлектрической деформаций [145]:

$$S_p = s_{pq}T_q + d_{pm}E_m \quad (32)$$

$$D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn}E_n + d_{pm}T_p \quad (33)$$

$$S_p = s_{pq}T_q + g_{pm}D_m \quad (34)$$

$$E_m = \beta_{mn}D_n/\varepsilon_0 - g_{pm}T_p \quad (35)$$

$$g_{pm} = \frac{d_{pm}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{mn}} \quad (36)$$

где D – электрическая индукция (электрическое смещение), ε_0 – диэлектрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость (матрица), g – пьезоэлектрический коэффициент (матрица), β – обратная матрица диэлектрической проницаемости.

Для расчетов напряжений и деформаций кристаллов в случае квазистатических измерений также необходимо выбрать граничные условия. Существует два типа граничных условий для деформационных экспериментов, в которых к кристаллу прикладывается нагрузка:

- Электрическое поле $E = 0$ (short circuit, замкнутая цепь). При приложении нагрузки T , измеряется деформация S и электрическая индукция D ;
- $D = 0$ (open circuit, разомкнутая цепь). При приложении нагрузки T , измеряется деформация S и электрическое поле E .

В таблице ниже представлены формулы для вычисления электрического поля E и деформации S в кристалле триглицинсульфата с учетом ранее приведенных выражений (32-36), а также матриц податливости (s) и пьезоэлектрических коэффициентов (d) при механическом сжатии (Таблица 4).

Таблица 4. Формулы для вычисления деформации (S) и напряженности электрического поля (E) в кристалле триглицинсульфата при одноосном механическом сжатии.

Направление сжатия	Исследуемые плоскости	
	400	060
[100]	$S_{100} = s_{11}T_{100} - (d_{21}T_{100}) \frac{d_{21}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{22}}$ $E_{010} = \frac{d_{21}T_{100}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{22}}$	$S_{010} = s_{12}T_{100} - (d_{21}T_{100}) \frac{d_{22}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{22}}$ $E_{010} = \frac{d_{21}T_{100}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{22}}$
[010]	$S_{100} = s_{21}T_{010} - (d_{22}T_{010}) \frac{d_{21}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{22}}$ $E_{010} = \frac{d_{22}T_{010}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{22}}$	$S_{010} = s_{22}T_{010} - (d_{22}T_{010}) \frac{d_{22}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{22}}$ $E_{010} = \frac{d_{22}T_{010}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{22}}$

Таким образом, при одноосном сжатии существует два источника деформаций: механическое напряжение и электрическое поле, генерируемое

прямым пьезоэлектрическим эффектом. В эксперименте сжатие T может быть измерено тензометрическим датчиком, электрическое поле E может быть рассчитано, а деформации могут наблюдаться методами рентгеновской дифракции.

5.2 Рентгеновская дифрактометрия и топография монокристалла триглицинсульфата (TGS) в условиях одноосного сжатия

Рентгеновская дифракция высокого разрешения позволяет оценить качество кристаллической структуры. Однако при исследовании деформационного поведения кристаллов также необходимо иметь возможность локально оценить, где именно происходят изменения структуры. Для оценки локальных деформационных изменений использовался метод рентгеновской топографии, описанный в Главе 1.

Для исследований кристаллов TGS использовалась двухкристальная рентгенооптическая схема (рис. 42). Ассиметрично вырезанный монохроматор Si 400 позволяет убрать $MoK\alpha_2$ линию и уширить рентгеновский пучок для исследования образцов размером до 8 мм. Для получения топографических изображений, использовался полупроводниковый двумерный детектор Advacam. Помимо классической техники получения топографических изображений, такой детектор позволяет проводить пошаговую съемку дифракционной картины образца при ω -сканировании образца на дифрактометре. Детектор остается неподвижным, регистрируя топограммы при разных угловых отстройках образца по оси ω . При обработке дифракционных данных, это позволяет по серии двумерных изображений, снятых с различной угловой отстройкой с разрешением 256×256 пикселей получить КДО для каждого пикселя и локально оценить структуру образца. Размер одного пикселя составляет 55 мкм. Таким образом, если образец исследуется в геометрии «на просвет», это позволяет оценить структуру во всем его объеме.

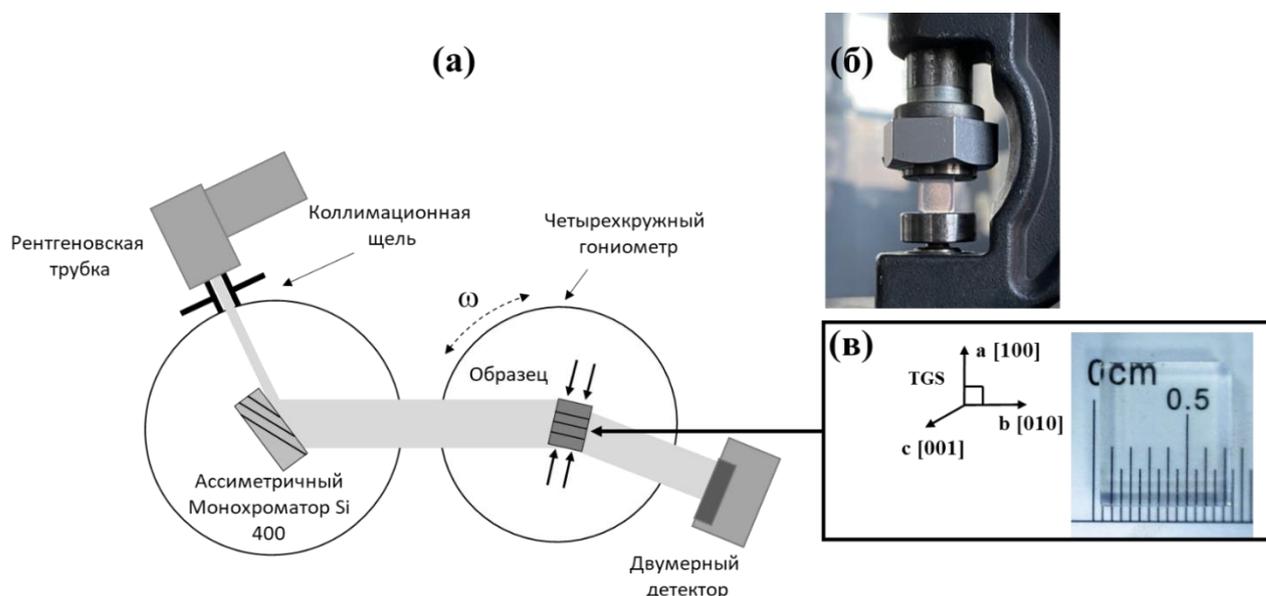


Рисунок 42. (а) Рентгенооптическая схема экспериментов с двухкристальной топографией, (б) изображение монокристалла триглицинсульфата (TGS), установленного в гидравлический пресс, (в) кристалл с указанными кристаллографическими направлениями.

Поведение монокристалла TGS изучалось при одноосном механическом сжатии в направлениях $[100]$ и $[010]$. Кристаллы TGS были выращены из раствора в Институте Кристаллографии в Москве. Для рентгенодифракционных экспериментов в качестве образцов использовались высококачественные затравочные монокристаллы TGS, выращенные из раствора. Поскольку угол между кристаллографическими направлениями $[100]$ и $[010]$ составляет 90° градусов, образцы TGS были вырезаны в виде прямоугольных кристаллических пластин размером $7 \times 8 \times 3 \text{ мм}^3$ с боковыми гранями, перпендикулярными кристаллографическим направлениям $[100]$ и $[010]$.

Для каждого направления сжатия образца были измерены отражения 400 и 060 для наблюдения взаимно перпендикулярно ориентированных атомных плоскостей (рис. 43). Направление сжатия и его связь с измерениями дифрактометрии в экспериментах можно кратко описать коллинеарной или перпендикулярной ориентацией вектора рассеяния \mathbf{H} к вектору напряжения \mathbf{T} . Во время каждого измерения отражения механическая нагрузка на образец постепенно увеличивалась и для каждого шага нагрузки образец исследовался как с помощью

двухкристальной дифрактометрии, так и с помощью топографии. Каждая итерация измерений для одного шага нагрузки занимала около 15 минут. Нагрузка увеличивалась с 0 до 3,5 МПа. Для лучшей стабильности и повторяемости дифракционные измерения начинались через 1 мин после изменения нагрузки, чтобы у образца было время для релаксации. Температура во время измерений составляла $24,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

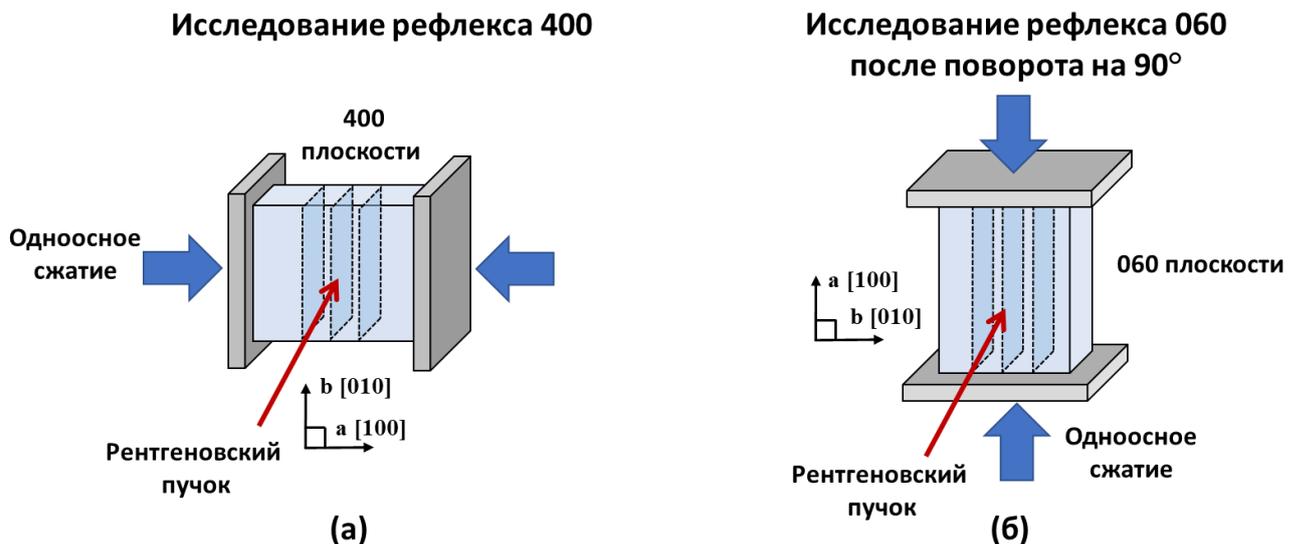


Рисунок 43. Методика измерения образца при направлении сжатия вдоль $[100]$.

(а) Сжатие вдоль $[100]$, измерение отражения 400, вектор рассеяния \mathbf{H} коллинеарен вектору нагрузки \mathbf{T} . (б) Сжатие вдоль $[100]$, измерение отражения 060, вектор рассеяния \mathbf{H} перпендикулярен вектору нагрузки \mathbf{T} . Такие же измерения были проведены для направления сжатия вдоль $[010]$.

Всего получилось 4 серии измерений (рис. 44), поскольку для сжатия вдоль $[100]$ и $[010]$ измерялись рефлексы 400 и 060. После каждой серии измерений, образец разгружался для релаксации к исходному состоянию. Поскольку механическая нагрузка могла вызвать длительные по времени остаточные упругие деформации, между измерениями были обеспечены 24-часовые интервалы времени для релаксации образца. После этого интервала, в случае измерения другого отражения с тем же направлением сжатия, пресс с установленным образцом поворачивали на 90 градусов относительно падающего луча. В случае изменения направления сжатия образец вынимали из прессы, поворачивали на 90° градусов и устанавливали обратно. Двухкристальные кривые дифракционного отражения

регистрировались по всему объему образца (сечение рентгеновского луча было больше, чем размер образца) путем ω -вращения образца в геометрии «на просвет».

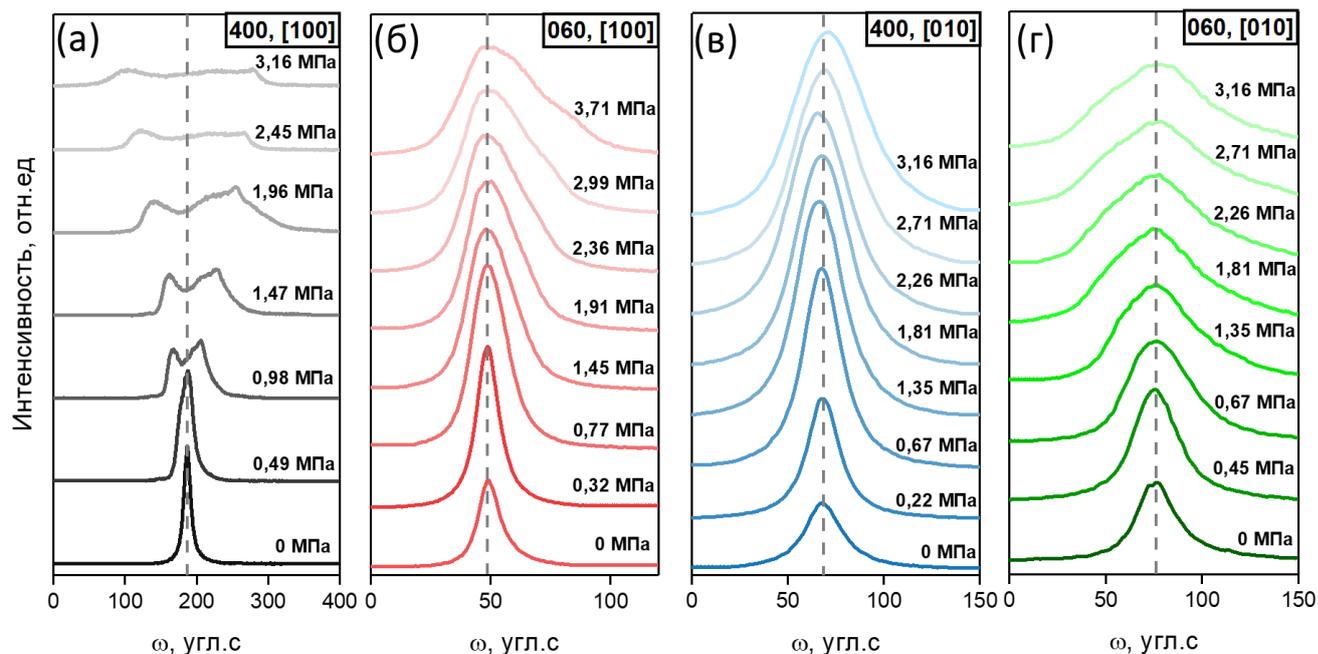


Рисунок 44. КДО, измеренные для отражений 400 и 060 монокристалла TGS в случаях сжатия вдоль направлений $[100]$ и $[010]$: (а) отражение 400, сжатие вдоль $[100]$; (б) отражение 060, сжатие вдоль $[100]$; (в) отражение 400, сжатие вдоль $[010]$; (г) отражение 060, сжатие вдоль $[010]$.

При сжатии вдоль направления $[100]$ наблюдается аномальное раздвоение дифракционного пика рефлекса 400.

Параметры КДО были определены для экспериментальных данных без аппроксимации и представлены в виде зависимости интегральной интенсивности, и ширины на полувысоте (FWHM) дифракционного пика от нагрузки для четырех серий измерений (рис. 45 а). Интегральные интенсивности пиков коррелируют со степенью деформации образца, а FWHM позволяет определить уширение пика.

Анализ экспериментальных данных показывает, что нелинейная зависимость интегральной интенсивности КДО от нагрузки уникальна для каждого кристаллографического направления. Эффект увеличения интенсивности был особенно сильным (до 4,5 раз), когда вектор напряжения прикладывался перпендикулярно вектору рассеяния ($\mathbf{H} \perp \mathbf{T}$). Измерения происходили при расходящемся рентгеновском пучке, поэтому рост интенсивности

дифрагированного рентгеновского излучения при деформации кристалла может зависеть от двух факторов. Во-первых, изгибная деформация кристалла при расходящемся рентгеновском пучке и в геометрии Брэгга, и в геометрии Лауэ позволяет собирать дополнительную интенсивность за счет изгиба атомных плоскостей. Во-вторых, продольная деформация создает градиент межплоскостного расстояния, что также позволяет собрать дополнительную интенсивность при расходящемся пучке за счет того, что условия дифракции будут соблюдаться. При этом рентгеновский пучок может проникать вглубь кристалла больше глубины экстинкции, чтобы дифрагировать на плоскостях, удовлетворяющих условию Вульфа-Брэгга. Таким образом, измерение зависимости интегральной интенсивности от нагрузки может дать взаимосвязь между нагрузкой и деформацией.

Согласно зависимости FWHM от нагрузки (рис. 45) можно определить, что уширение дифракционного пика линейно зависит от силы сжатия упруго напряженного кристалла TGS. Дифракционный пик идеального кристалла TGS при одноосном сжатии должен смещаться в сторону больших углов. Расчетные угловые смещения по закону Брэгга для величины нагрузки 3,16 МПа вдоль осей [100] и [010] составляют $\Delta\theta_{400} = 3,38$, $\Delta\theta_{060} = 6,25$ угловых секунды. Сжатие неидеального кристалла, вместо того чтобы смещать дифракционный пик, уширяет его. Экспериментально полученные значения уширения дифракционного пика составляют от нескольких десятков до сотен угловых секунд, что намного больше значений, теоретически рассчитанных для идеального случая, что указывает на существование неоднородного поля деформаций. Двойникование и сильное уширение КДО происходило только в случае сжатия вдоль [100] и измерения рефлекса 400. Двойникование представленного образца началось при нагрузке 1 МПа; в других образцах двойникование начиналось в диапазоне 1-3 МПа. Наклон линейной зависимости FWHM от нагрузки изменился в точке двойникования (рис. 45). В других направлениях при нагрузке до 3,5 МПа происходило только уширение без двойникования.

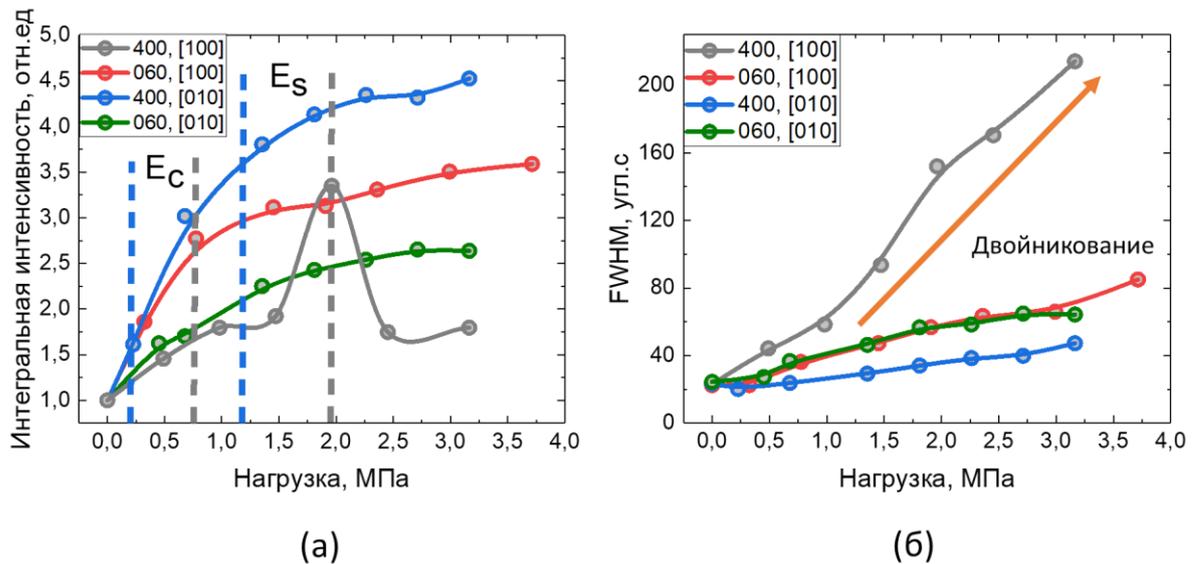


Рисунок 45. (а) зависимости интегральной интенсивности КДО кристалла от давления для разных рефлексов при сжатии направлений [100] и [010]. Отмечены нагрузки, генерирующие коэрцитивное и насыщающее поля (б) Зависимости FWHM КДО от силы сжатия.

По данным дифрактометрии, полученным в используемой двухкристальной схеме с точечным детектором, нельзя разделить изгибную и продольную деформацию кристалла и локализовать деформационные изменения. Это можно сделать с использованием рентгеновской топографии.

Топограммы записывались при повороте образца по оси ω в фиксированном угловом диапазоне, который был больше ширины КДО образца (рис. 46). Таким образом, топограмма представляет собой полную картину интегральной интенсивности рентгеновского излучения, отраженного образцом.

Полученные результаты рентгеновской топографии и дифрактометрии согласуются с другими экспериментами и теорией, описывающей дифракцию упруго напряженных кристаллов в геометрии пропускания [146, 147]. Согласно исследованиям, поля деформации возникают вокруг искажений решетки, «выделяя» их [148]. Искажения решетки в высококачественных монокристаллах TGS в первую очередь вызваны механическим сжатием кристалла и, во вторую очередь, пьезоэлектрическим эффектом и изменениями доменной структуры. Вторичные факторы также вызваны механическим сжатием.

Таким образом, увеличение интенсивности дифрагированного пучка связано с полями деформации, видимых на топограммах (рис. 46).

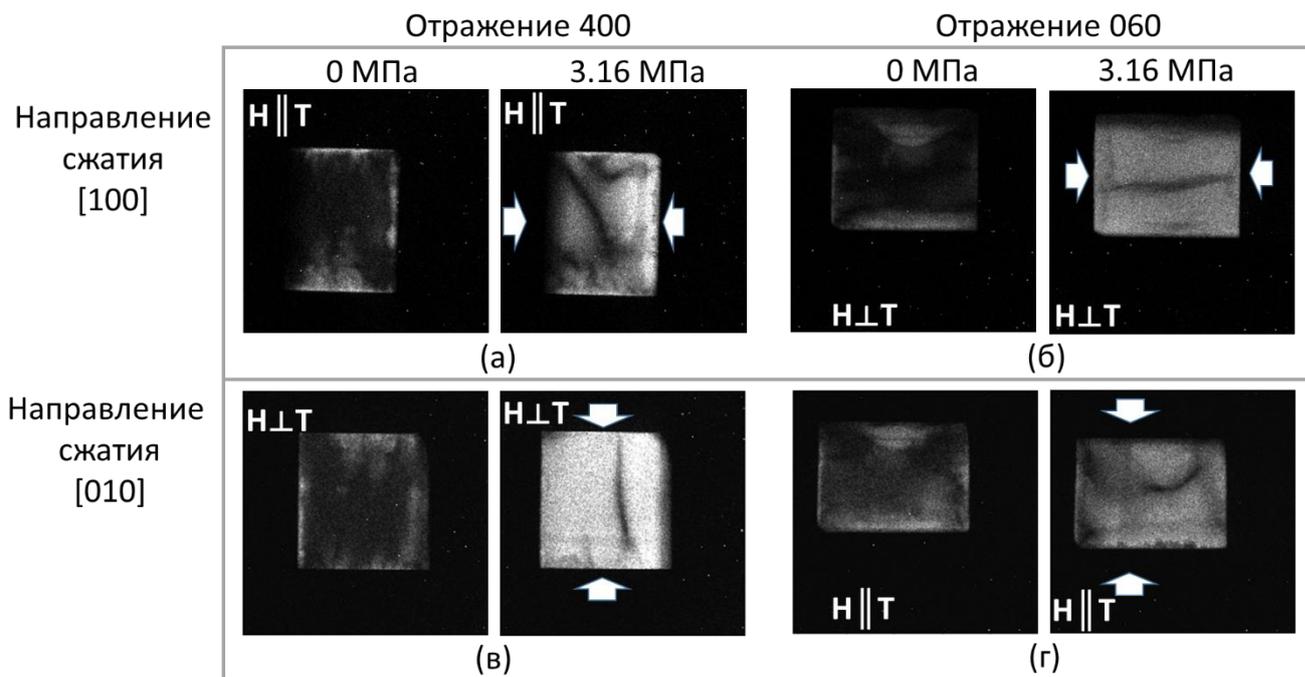


Рисунок 46. Топограммы отражений 400 и 060 кристалла TGS без сжатия и при сжатии в направлениях [100], (а,б) и [010], (в,г). Для сравнения, представлены топограммы при нагрузке, равной нулю (полностью расслабленное состояние) и 3,16 МПа (полностью нагруженное состояние). Белые стрелки на топограммах указывают направление сжатия. H – вектор рассеяния рентгеновских лучей, T – вектор нагрузки.

Распределение полей деформаций на топограммах изменялось вплоть до давления 1 МПа. После этого порога устанавливалось стационарное распределение полей деформации, и затем изменялась только интегральная интенсивность дифрагированного рентгеновского пучка. Топограммы, полученные от разных отражений с одним и тем же направлением сжатия, показывают разные закономерности распределения полей деформации (рис. 46). По сравнению с топограммами ненагруженного кристалла TGS, наиболее сильно неоднородная деформация проявляется при измерениях $H \perp T$. Это случаи наибольшего роста интегральной интенсивности (рис. 46 б,в), который может быть обусловлен вертикальным изгибом кристаллической пластины при сжатии, который

увеличивал интенсивность в дополнение к деформации за счет захвата расходящихся рентгеновских лучей в качестве линзы.

После разгрузки образца все вызванные сжатием эффекты на кривых дифракционного отражения и топограммах исчезают. Таким образом, все описанные выше эффекты обратимы, и можно сделать вывод, что нагрузки в исследуемом диапазоне до 3,5 МПа являются упругими. Измерение трех различных образцов подтвердило эти результаты.

Различие в формировании полей деформации можно объяснить суперпозицией механических и электрических механизмов деформации. Механизм электрической деформации включает пьезоэлектрический эффект и изменения доменной структуры. Значения механической (S_m) и пьезоэлектрической (S_p) деформаций, вызванных механическим напряжением и обратным пьезоэлектрическим эффектом, были рассчитаны (Таблица 5) с помощью уравнений (32-36) при одинаковой величине силы сжатия 3,16 МПа. Во всех случаях рассчитанная пьезоэлектрическая деформация S_p имеет один и тот же порядок величины. Напротив, механическая деформация S_m на порядок больше для случаев $\mathbf{H} \parallel \mathbf{T}$ по сравнению со случаями $\mathbf{H} \perp \mathbf{T}$. Это различие возникает из-за того, что при измерениях $\mathbf{H} \perp \mathbf{T}$ наблюдается деформация, вызванная эффектом Пуассона, поэтому значения деформации отрицательны. Это может указывать на то, что эффект Пуассона может быть эффективно использован для формирования равномерной деформации в монокристаллах TGS. Рассчитанные значения согласуются с распределением полей деформации на топограммах нагруженного кристалла на (рис. 46). Для случаев $\mathbf{H} \parallel \mathbf{T}$ (рис. 46 а,г) наблюдается неоднородное поле деформации, а для случаев $\mathbf{H} \perp \mathbf{T}$ (рис. 46 б,в) наблюдается однородное поле деформации. Поля деформации на топограммах также связаны с интегральной интенсивностью, демонстрируя большие значения интегральной интенсивности для случаев $\mathbf{H} \perp \mathbf{T}$ с однородным полем деформации и меньшие значения интегральной интенсивности для случаев $\mathbf{H} \parallel \mathbf{T}$ с неоднородной деформацией.

Таблица 5. Значения механической (S_m) и пьезоэлектрической (S_p) деформаций, наблюдаемой с помощью рентгеновской дифракции для нагрузки 3 МПа

Направление сжатия	Атомные плоскости	
	400	060
[100]	$S_m = 10,4 \cdot 10^{-5}$ $S_p = 0,65 \cdot 10^{-5}$	$S_m = -0,87 \cdot 10^{-5}$ $S_p = 1,05 \cdot 10^{-5}$
[010]	$S_m = -0,87 \cdot 10^{-5}$ $S_p = 1,05 \cdot 10^{-5}$	$S_m = 22,3 \cdot 10^{-5}$ $S_p = 1,68 \cdot 10^{-5}$

Также кристаллы TGS были исследованы при помощи топографии с угловой разверткой (при разных угловых отстройках по ω) при нагрузке 3,5 МПа при направлениях сжатия [100] и [010]. Такая методика называется имаджингом кривой дифракционного отражения (Rocking curve imaging). Эта методика позволяет при помощи двумерного детектора, регистрировать локальную КДО каждым пикселем. Затем, из собранных массивов данных можно получить важные численные параметры локальных КДО, такие как интегральная интенсивность, угловое положение центра масс и ширина на полувысоте дифракционного пика. Анализ распределения интегральной интенсивности может предоставить информацию о совершенстве кристаллической структуры. Распределение углового положения КДО может предоставить информацию об ориентации кристаллической решетки. Распределение ширины на полувысоте КДО отражает локальное искажение кристаллической решетки. Такая методика регистрации топограмм позволяет наблюдать отдельные поля деформаций, которые становятся видимыми при строго определенных угловых положениях образца. Если собирать данные при различных азимутальных поворотах вокруг нормали к поверхности исследуемого кристалла, то их можно использовать для расчета карт изменения параметра решетки и разориентации решетки [149].

Ниже представлены топограммы при сжатии вдоль направления [100] под нагрузкой в 3,5 МПа. В случае рефлекса 060 при вращении образца условие дифракции соблюдается почти для всего объема кристалла (рис. 47 г,д), как и в случаях измерения других комбинаций рефлексов и направлений сжатия, кроме

аномального случая (рефлекс 400, сжатие вдоль $[100]$). В этом случае, условие дифракции выполняется только для небольшой части. При повороте кристалла эта узкая область перемещается по поверхности кристалла (рис. 47 а,б), что свидетельствует об изгибной деформации образца. Таким образом, нестандартное деформационное поведение TGS, наблюдаемое при помощи дифрактометрии, можно объяснить изгибной деформацией.

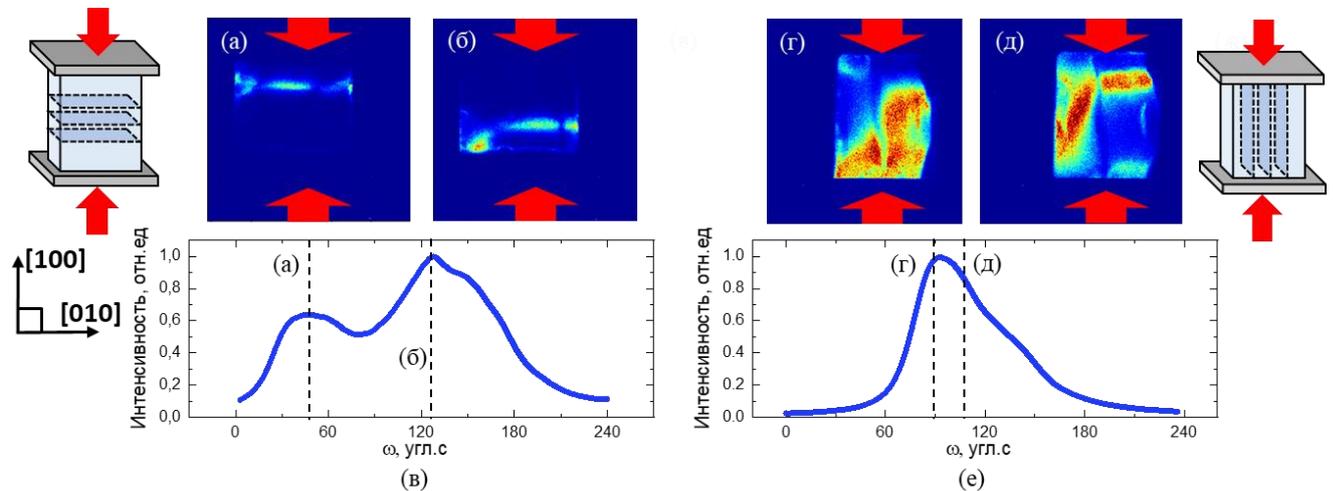


Рисунок 47. Динамика пространственного распределения КДО при нагрузке 3 МПа при сжатии вдоль $[100]$, показанная при помощи топографии с угловой разверткой. Топограммы с угловой разверткой для рефлексов 400(а,б) и 060 (г,д).

Угловые положения топограмм отмечены на КДО рефлексов 400 (в) и 060 (е).

Отмечены исследуемые плоскости и ориентация образца.

На (рис. 48) представлены карты распределения интегральной интенсивности, углового смещения пика и ширины на полувисоте дифракционных пиков рефлексов 400 и 060. Анализ карт сдвига углового пика показывает изгиб кристаллического образца при нагрузке в 3 МПа вдоль $[100]$. Диапазон изменения углового положения центра масс дифракционного пика составлял ~ 70 угловых секунд в случае измерения рефлекса 060 и ~ 200 угловых секунд в случае измерения рефлекса 400. При сравнении карт ширины на полувисоте дифракционного пика, была получена информация об искажении взаимно перпендикулярных атомных плоскостей. Анализ этих карт показывает, что искажения атомных плоскостей (400) и (060) локализованы в разных областях кристалла.

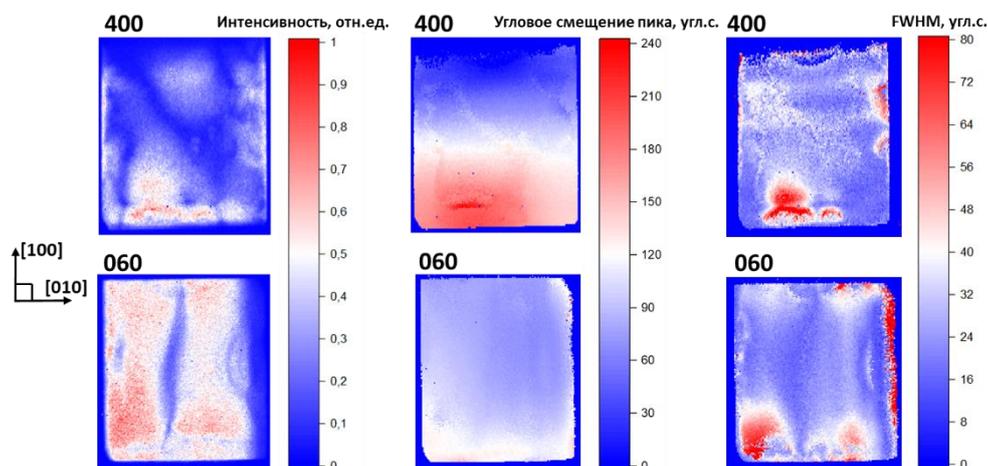


Рисунок 48. Карты распределения (а) интегральной интенсивности, (б) углового смещения пика и (в) ширины на полувысоте дифракционных пиков рефлексов 400 и 060.

Как было установлено, изгибная деформация при нагрузках до 3,5 МПа в TGS наблюдается только при измерении рефлекса 400 и сжатии вдоль [100]. Причина возникновения аномальной изгибной деформации может быть связана с доменной структурой триглицинсульфата. В триглицинсульфате 180° градусные домены, с поляризацией вдоль оси [010]. Доменные стенки, как правило, совпадают с границами двойников. Ось [001] является нормалью к границам двойников и доменных стенок. При комбинации сжатия вдоль оси [100] и дифракции от плоскостей (400) домены и двойники расположены под углом $\sim 70^\circ$ к исследуемым атомным плоскостям, а также находятся под углом в $\sim 20^\circ$ относительно вектора нагрузки, что позволяет зафиксировать разориентацию двойников за счет сжатия (рис. 41 а). Также при нагрузке в 2 МПа, необходимой для генерации поля насыщения, вдоль этого направления наблюдается «всплеск» интегральной интенсивности. Это можно объяснить дополнительной деформацией, возникшей при переключении домена. Таким образом, деформационное поведение монокристалла TGS потенциально может зависеть от механического воздействия, пьезоэлектрического эффекта и перестройки доменной структуры.

5.3 Рентгеновская топография монокристалла триглицинсульфата (TGS) в условиях электрического поля

В кристаллах триглицинсульфата из-за пьезоэлектрического эффекта механическое сжатие вдоль направлений [100] и [010] генерирует электрическое поле вдоль полярного направления [010]. Появление электрического поля при достижении коэрцитивного или насыщающего значений в свою очередь может вызвать переключение отдельных сегнетоэлектрических доменов или монодоменизацию. Можно предположить, что в кристалле возникает дополнительная деформация, обусловленная изменениями доменной структуры из-за воздействия этого электрического поля. Значения коэрцитивных и насыщающих электрических полей кристаллов триглицинсульфата, выращенных в Институте кристаллографии [141], составляют $E_c = 55$ В/мм и $E_s = 140$ В/мм.

В соответствии с выражениями (32-36) теоретически одноосное сжатие в направлении [100] может вызвать переключение доменов при нагрузке $> 0,8$ МПа и переключение в монодоменное состояние при нагрузке $> 1,9$ МПа. Для кристаллографического направления [010], одноосная нагрузка, необходимая для генерации коэрцитивного поля, должна превышать $> 0,5$ МПа, а для насыщающего $> 1,2$ МПа. Исходя из данных рентгеновской дифрактометрии (рис. 44 а), начало двойникования дифракционного пика при нагрузке около 1 МПа приблизительно соответствует величине нагрузки, необходимой для создания коэрцитивного поля. Значительное увеличение интегральной интенсивности при 1,9 МПа можно объяснить появлением дополнительной деформации, вызванной переключением в монодоменное состояние из-за механической нагрузки, достаточной для создания поля насыщения.

Для определения вклада электрического поля в деформации кристалла TGS, были получены топограммы в условиях электрического поля, приложенного в полярном направлении [010]. Образец, был аналогичен использованным ранее для исследований в условиях механических нагрузок и представлял собой кристалл, вырезанный в виде прямоугольного параллелепипеда размером $7,0 \times 7,8 \times 2,5$ мм³

с длинными боковыми гранями, перпендикулярными кристаллографическим направлениям $[100]$ и $[010]$. На боковые грани, перпендикулярные направлению $[010]$ были нанесены электрические контакты. Контакты наносились при помощи токопроводящей пасты.

В первом эксперименте к кристаллу по очереди прикладывалось поле разных полярностей, $E = 150$ В/мм и регистрировались топограммы (рис. 49). Измерялся рефлекс 060 , топограммы регистрировались в двухкристальной схеме при повороте образца вокруг своей оси в угловом диапазоне, превышающем ширину КДО.

При включении электрического поля наблюдался рост деформаций в кристалле, который выражался в сильном росте интегральной интенсивности отдельных областей у контактов. Для поля разных полярностей наблюдаются разное распределение деформаций в кристалле.

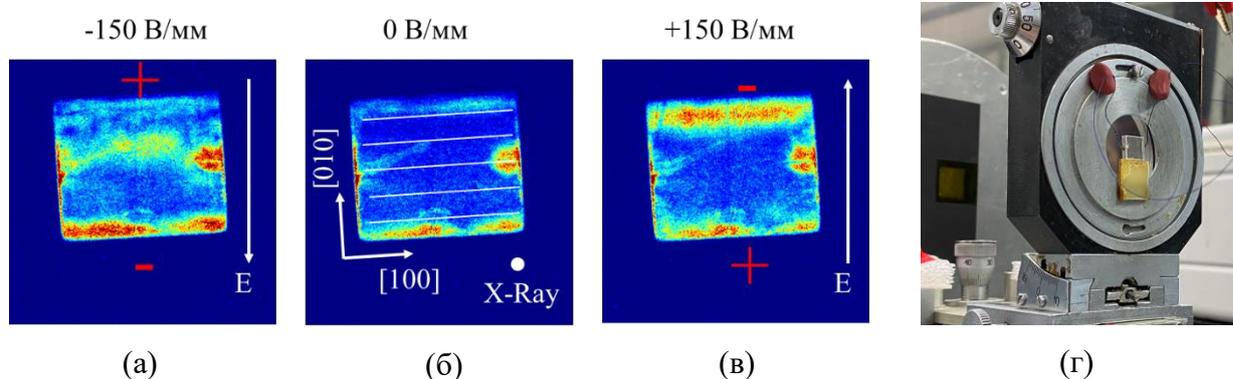


Рисунок 49. (а-в) Двухкристальные топограммы кристалла триглицинсульфата при поле различной полярности. Поле E прикладывалось вдоль полярной оси $[010]$, толщина кристалла в этом направлении 7,8 мм. Измеряемый рефлекс 060 . На топограммах представлена интегральная по углу сканирования интенсивность. Знак соответствует внешнему потенциалу на электроде. (г) Исследуемый образец, провода подведены к граням параллельным плоскостям (060) .

В случае отрицательной полярности наблюдается формирование полосы деформаций шириной около 1 мм вдоль грани с отрицательным потенциалом. Также в центральной области кристалла формируется поле деформаций, связывающее области деформаций около правой и левой граней кристалла. Область деформаций кристалл у правой грани связана с креплением образца.

Область деформаций у левой грани связана с дефектом образца, который хорошо заметно на топограмме с выключенным электрическим полем.

В случае положительной полярности в кристалле формируются полосы деформаций, параллельные граням с положительным и отрицательным потенциалом. У отрицательно заряженной грани ширина составляет меньше 1 мм. У положительно заряженной грани полоса деформаций шире, и составляет около 2 мм.

Во втором эксперименте при помощи рентгеновской топографии исследовалось образование и эволюция деформационных полей в кристалле в условиях постепенно увеличивающегося электрического поля. Были получены топограммы рефлекса 060 кристалла триглицинсульфата, к которому с перерывами прикладывалось постепенно увеличивающееся электрическое поле положительной полярности. Были получены данные при выключенном электрическом поле и при включенном электрическом поле с напряженностью 30, 55, 100 и 150 В/мм. Полученные топограммы образца в условиях поля положительной полярности представлены на (рис. 50 а-г). На топограммах наблюдается постепенное увеличение областей деформаций с ростом напряжения прикладываемого поля.

Для каждой зарегистрированной топограммы была посчитана интегральная интенсивность. Представлен график интегральной интенсивности топограмм от величины напряжения поля (рис. 50 д). В кристалле TGS при достижении величины напряжения коэрцитивного поля $E_c = 55$ В/мм могут переключаться сегнетоэлектрические домены. Наблюдается ускоренный рост деформаций при поле меньше E_c , и слабый рост при превышении этого значения. После снятия поля, деформации исчезают, а значит в данном случае рентгеновская топография нечувствительна к изменениям доменной структуры, которые должны сохраняться после выключения поля.

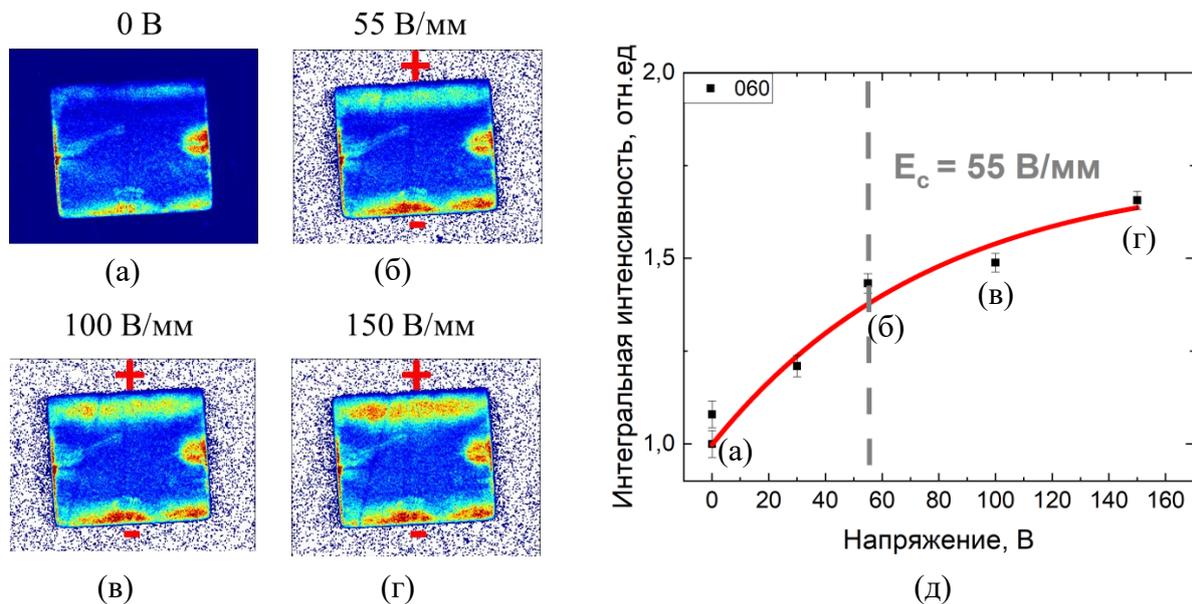


Рисунок 50. (а) Топограмма TGS без поля, (б, в, г) топограммы в условиях электрического поля положительной полярности. (д) График интегральной интенсивности топограмм в зависимости от напряженности прикладываемого поля. На графике при значении $E = 0 \text{ В}$ отмечены интегральные интенсивности топограмм до и после приложения поля. После приложения поля наблюдается слабый рост интегральной интенсивности.

При механическом одноосном сжатии кристалла триглицинсульфата, наблюдается схожая картина роста зависимости интегральной интенсивности, но отличающаяся картина распределения деформаций в кристалле (рис. 51). Для сравнения с топограммами, полученными в условиях воздействия электрического поля, на рисунке ниже представлены топограммы кристалла TGS, которым нагрузка прикладывалась в направлении $[100]$, измерялся рефлекс 400. Были получены топограммы без нагрузки, в условиях одноосной нагрузки 1 МПа и 2 МПа, а также после нагрузки. На графике роста интегральной интенсивности топограмм в зависимости от силы одноосного сжатия наблюдается схожий характер зависимости с графиком (рис. 50 д). Однако рост интегральной интенсивности при механическом сжатии происходит быстрее, что связано с наличием деформаций по всему объему кристалла.

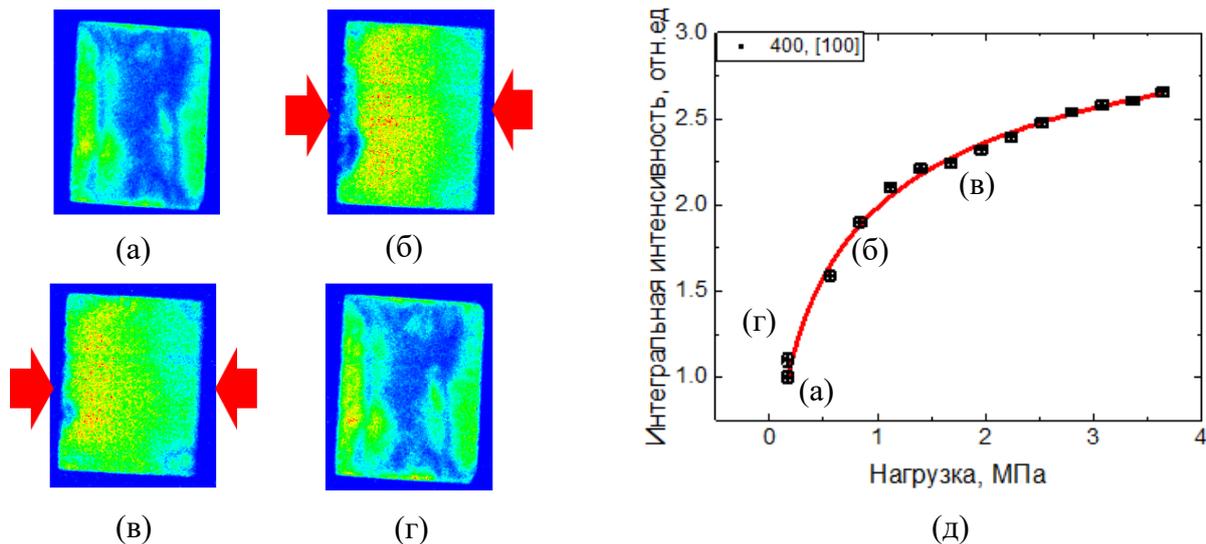


Рисунок 51. (а) Топограмма кристалла TGS без нагрузки. Топограммы в условиях одноосной нагрузки 1 МПа (б), 2 МПа (в), после нагрузки (г). Нагрузка прикладывалась в направлении $[100]$, отмеченном красными стрелками, измерялся рефлекс 400 (случай нестандартного поведения). (д) График интегральной интенсивности топограммы в зависимости от силы одноосного сжатия.

Таким образом, в кристаллах TGS в ходе экспериментов был установлен факт образования деформаций в условиях воздействия внешнего электрического поля вдоль полярной кристаллографической оси $[010]$. В зависимости от полярности прикладываемого поля наблюдаются различающиеся картины деформаций. Деформации зависят от величины прикладываемого напряжения и носят обратимый характер при величинах напряженности электрического поля до 150 В/мм. Рост зависимостей интегральной интенсивности TGS в условиях механической нагрузки и электрического поля носит похожий характер. Таким образом, электрическое поле, появляющееся в условиях упругой механической деформации кристаллов триглицинсульфата вследствие пьезоэлектрического эффекта, может оказывать влияние на распределение деформаций в образце.

5.4 Выводы к главе 5

1) С помощью комбинации двухкристальной дифрактометрии и топографии исследована динамика локальных деформаций монокристалла триглицинсульфата (TGS) в условиях упругого механического одноосного сжатия до 3,5 МПа вдоль кристаллографических направлений [100] и [010]. Для проведения экспериментов использовался гидравлический пресс для создания контролируемой одноосной нагрузки для монокристаллических образцов, описанный в Главе 4.1. Получены зависимости интегральной интенсивности топограмм, отражающие степень деформации кристалла, от одноосной нагрузки для рефлексов 400 и 060.

2) При помощи рентгеновской топографии с угловой разверткой выявлено образование аномальной изгибной деформации кристалла TGS при сжатии вдоль направления [100]. Аномалия была обнаружена при измерении рефлекса 400. По смещению дифракционного пика, определенного в каждой точке кристалла, была определена угловая разориентация атомных плоскостей в аномальном случае при нагрузке 3,5 МПа, которая составила ~200 угловых секунд.

3) При помощи рентгеновской топографии установлено образование деформаций в кристалле TGS в условиях внешнего электрического поля величиной до 150 В/мм, измерялся рефлекс 060. Анализ зависимости интегральной интенсивности кристалла показал, что деформации зависят от величины прикладываемого напряжения. В условиях электрического поля деформации локализованы вдоль граней кристалла, параллельных атомным плоскостям (060). В зависимости от полярности прикладываемого поля наблюдается различающиеся картины деформаций.

Заключение

В данной работе представлен обзор методик рентгеновской дифрактометрии и топографии, в том числе с использованием нового класса адаптивной рентгеновской оптики, и их возможностей для исследования кристаллов в условиях механических нагрузок. Целью работы являлось развитие рентгенодифракционных методик для исследования кристаллических материалов под действием одноосного механического сжатия и ультразвуковой вибрационной нагрузки и их применение для изучения динамики деформационного поведения.

Для достижения этой цели был разработан аппаратно-программный комплекс для проведения рентгенодифракционных исследований монокристаллов в условиях внешних механических воздействий с временным разрешением в секунды (в случае измерения КДО) или минуты (в случае КОП) на базе трехкристального дифрактометра. Усовершенствованный дифрактометр с новой системой управления обладает возможностями обычного трехкристального дифрактометра и одновременно может применяться для времяразрешающих прецизионных структурных исследований кристаллических материалов при помощи адаптивных элементов рентгеновской оптики. Такой комплекс для времяразрешающих исследований может быть создан на основе практически любого дифрактометра с небольшими временными и финансовыми затратами.

При помощи данного аппаратно-программного комплекса была разработана и апробирована методика картирования обратного пространства с помощью синхронизированного сканирования двумя АЭРО на изгибных колебаниях. Проведен эксперимент по картированию обратного пространства в окрестности отражения 220 кристалла кремния с использованием АЭРО в квазистатическом и резонансном режимах работы.

Разработана электромеханическая система для проведения экспериментов с ультразвуковой вибрационной нагрузкой. Показаны методики для времяразрешающей двухкристальной и быстрой трехкристальной дифрактометрии с использованием одного АЭРО на примере измерения широких (до 700 угловых

секунд) КДО монокристалла фторида лития и КОП монокристалла кварца в условиях вибрационной нагрузки. Показана принципиальная возможность непрерывных рентгенодифракционных измерений кристаллов в условиях динамических нагрузок при помощи адаптивной рентгеновской оптики на изгибных колебаниях. При помощи времяразрешающей двухкристалльной дифрактометрии выявлены стадии деформации кристалла фторида лития при кратковременном воздействии ультразвуковых вибраций, и рассчитаны значения относительной деформации кристалла по угловому сдвигу дифракционного пика. При помощи быстрой трехкристалльной дифрактометрии были определены амплитуды относительной деформации растяжения-сжатия кварцевого резонатора продольных колебаний для различной силы ультразвуковых вибраций.

Был спроектирован и изготовлен гидравлический пресс для одноосного сжатия кристаллов с нагрузкой до 5 тонн и возможностью измерения прикладываемой нагрузки. Представлены методики для времяразрешающей двухкристалльной и быстрой трехкристалльной дифрактометрии «in situ» с использованием одного АЭРО. При помощи двухкристалльной дифрактометрии проведены измерения «дифракционного кино» с секундным временным разрешением в условиях квазистатического одноосного сжатия монокристаллов кварца и парателлурита и рассчитана их относительная деформация. При помощи трехкристалльной дифрактометрии зарегистрированы КОП несовершенного кристалла фторида лития до и после пластической деформации в условиях статического одноосного сжатия.

При помощи комплементарных методов двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии и топографии исследована динамика локальных деформаций сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата в условиях квазистатического одноосного сжатия. Выявлено образование аномальной изгибной деформации кристалла TGS при сжатии вдоль направления [100] и измерении рефлекса 400. Обнаружено образование деформаций в кристалле при воздействии внешнего электрического поля вдоль полярного кристаллографического направления [010].

Модифицированный трехкристальный дифрактометр с представленными методиками может использоваться для прецизионных исследований эффектов воздействия механических нагрузок на структуру кристаллических материалов. Комбинированное применение дифрактометрии с временным разрешением и рентгеновской топографии вместе с использованием специальных устройств для создания контролируемых и измеряемых механических нагрузок открывает большие возможности для лабораторных исследований деформационного поведения кристаллов.

Выводы и основные результаты работы

1. Разработан аппаратно-программный комплекс для проведения рентгенодифракционных исследований монокристаллов в условиях внешних механических воздействий с субсекундным (в случае измерения КДО) или минутным (в случае КОП) временным разрешением на базе лабораторного трехкристального дифрактометра. Для исследований были изготовлены устройства для создания различных типов механических нагрузок: компактный гидравлический пресс для одноосного сжатия кристаллов с нагрузкой до 5 тонн и возможностью измерения прикладываемой нагрузки, а также электромеханическая система для ультразвуковой вибрационной нагрузки кристаллов. Модифицированный дифрактометр использовался для исследований эффектов механических воздействий на структуру кристаллических материалов.

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

3. Изучена динамика деформаций при воздействии ультразвуковых вибраций на кристаллы фторида лития и кварца при помощи времяразрешающей

двухкристальной и быстрой трехкристальной дифрактометрии с использованием АЭРО.

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

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

Список авторских публикаций по теме диссертации

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

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS и РИНЦ:

А1. Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Таргонский А.В., Просеков П.А., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. Методика регистрации карт обратного пространства с временным разрешением с применением адаптивных элементов рентгеновской оптики // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – №. 8. – С. 3-9.

А2. Аккуратов В.И., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., Элиович Я.А., Моисеева Н.А., Ковальчук М.В. Времяразрешающая рентгеноакустическая дифрактометрия перспективных кристаллических материалов в условиях одноосных механических нагрузок // Радиотехника и электроника. – 2021. – Т. 66. – №. 10. – С. 1011-1016.

А3. Akkuratov V. I., Blagov A.E., Eliovich Ya.A., Targonskii A.V., Pisarevsky Yu.V., Protsenko A.I., Shishkov V.A. and Kovalchuk M.V. Laboratory time-resolved X-ray diffractometry for in situ studies of crystalline materials under uniaxial compression and vibration // Journal of Applied Crystallography. – 2022. – Т. 55. – №. 1. – С. 80-89.

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

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

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

Иные публикации:

1. **Akkuratov V. I.**, Eliovich I. A., Kulikov A. G., Targonsky A. V. / X-ray and neutron diffraction non-mechanical control optics: development & application // Raciri summer school 2016, Репино, 21-28 августа 2016, с. 2.

2. Таргонский А.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Просеков П.А. Элиович Я.А., **Аккуратов В.И.**, Ковальчук М.В. / «Исследование процессов деформации кристаллов в условиях вибрационных нагрузок рентгеноакустическим методом» // Сборник тезисов Первого Российского кристаллографического конгресса, Москва, 21-26 ноября 2016, с. 141.

3. Элиович Я.А., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Таргонский А.В., **Аккуратов В.И.**, Краснов М.П., Ковальчук М.В. / Исследование тонкой структуры области многоволнового взаимодействия рентгеновских рефлексов в условиях внешних ультразвуковых нагрузок // Сборник тезисов Первого Российского кристаллографического конгресса, Москва, 21-26 ноября 2016, с. 192.

4. **Аккуратов В.И.**, Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., Элиович Я.А., Ковальчук М.В. / «Развитие высокоразрешающих рентгенодифракционных методов исследования кристаллов с использованием адаптивных рентгенооптических изгибных элементов» // Сборник тезисов Национальной молодежной научной школы СИН-нано 2017, Москва, 26 июня-7 июля 2017, с. 26.

5. **Аккуратов В.И.** / «Методика исследования деформированных кристаллов с использованием рентгенооптического изгибного монохроматора» // Программа 15 Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы, Москва, 14-17 ноября 2017, с. 26.

6. Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Таргонский А.В., Элиович Я.А., Проценко А.И., **Аккуратов В.И.**, Ковальчук М.В. / Управление спектрально-временными характеристиками синхротронного излучения с помощью рентгеновской акустооптики» // Сборник тезисов Совещания пользователей курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований, Москва, 20-23 ноября 2017, с. 82.

7. **Аккуратов В.И.**, Элиович Я.А., Таргонский А.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В. / Частотные и временные характеристики изгибных рентгенооптических элементов при управлении параметрами синхротронного излучения» // Сборник тезисов 52 Школы ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния «ФКС-2018», Санкт-Петербург, 12-17 марта 2018, с. 45

8. Targonsky A.V., Blagov A.E., Pisarevsky Yu.V., Prosekov P.A., Eliovich Ya.A., **Akkuratov V.I.**, Protsenko A.I., Kovalchuk M.V. / Development of hardware-methodological approaches for time-resolved control of synchrotron beam parameters by x-ray acoustooptics based on longwave ultrasound» // Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application (SFR-2018), Novosibirsk, Russia, 25-28 June 2018, с. 64.

9. **Akkuratov V.I.**, Eliovich Ya.A., Targonskii A.V., Pisarevsky Yu. V., Blagov A. E. / Investigation of deformation processes in Lithium Fluoride (LiF) and Silicon (Si) crystals caused by external mechanical loading using time-resolved X-ray

diffraction method based on adaptive X-ray optics» // Travelling Seminar 2018, Germany, Munich, 19-30 September 2018, с. 12.

10. **Аккуратов В.И.**, Элиович Я.А., Таргонский А.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. / Рентгеноакустический дифрактометр для времяразрешающих *in situ* исследований деформационных процессов в кристаллических материалах // ФКС 2019, Санкт-Петербург, 11-16 марта 2019, с. 212.

11. Элиович Я.А., Таргонский А.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., **Аккуратов В.И.**, Проценко А.И., Куликов А.Г., Ковальчук М.В. / Развитие рентгеноакустических методов исследования дефектной структуры кристаллов // ФКС 2019, Санкт-Петербург, 11-16 марта 2019, с. 68.

12. Таргонский А.В., Благов А.Е., Мкртчян А.Р., Кочарян В.Р., Куликов А.Г., Мовсисян А.Е., Мурадян Т.Р., Писаревский Ю.В., Элиович Я.А., **Аккуратов В.И.**, Ковальчук М.В. / Адаптивные рентгенооптические элементы с сочетанием продольных и поперечных акустических волн килогерцового и мегагерцового диапазона частот // ФКС 2019, Санкт-Петербург, 11-16 марта 2019, с. 64.

13. **Akkuratov V.I.** / Time-resolved studies of deformation processes in crystalline materials using adaptive X-ray optics // Международная школа для молодых ученых RASIRI 2019, Калининград, 4-11 августа 2019, с. 76.

14. **Akkuratov V.I.**, Eliovich Ya.A., Targonskii A.V., Pisarevsky Yu. V., Blagov A. E. / Time-resolved reciprocal space mapping using adaptive x-ray optic element // Международная конференция International Conference On Electron, Positron, Neutron and X – Ray Scattering under External Influences, Ереван, 21-26 октября 2019, с. 21.

15. **Akkuratov V.I.**, Eliovich Ya.A., Targonskii A.V., Pisarevsky Yu. V., Blagov A. E. / Adaptive X-ray optics as an instrument for time resolved studies of crystalline materials under static mechanical compression // Восьмая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, МИСИС, 5-8 ноября 2019, с. 64.

16. Eliovich Yan, Targonskii Anton, Blagov Alexander, Pisarevskii Yurii, **Akkuratov Valentin**, Kulikov Anton, Kovalchuk Mikhail, Protsenko Andrey / New possibilities of time resolved X-Ray studies of defect structure of crystals // ECNS 2019, Санкт-Петербург, 30 июня-05 июля 2019, с. 16.

17. Targonskiy A.V., Blagov A.E., Pisarevsky Yu.V., Eliovich Ya.A., Protsenko A.I., **Akkuratov V.I.**, Kovalchuk M.V. / Preliminary design of new time-resolved beamline at the projected 4th generation synchrotron source // ECNS 2019, Санкт-Петербург, 30 июня-5 июля 2019, с. 22.

18. Targonskiy A.V., Blagov A.E., Mkrtchyan A.R., Kocharyan V.R., Kulikov A.G., Movsisyan A.E., Muradyan T.R., Pisarevsky Yu.V., Eliovich Ya.A., **Akkuratov V.I.**, Kovalchuk M.V. / Adaptive X-ray optical elements based on combination of longitudinal and transverse acoustic waves in the kHz and MHz frequency ranges // International Conference on Electron, Positron, Neutron and X-Ray Scattering under External Influences & International School named after G. A. Askaryan, 21–26 October 2020, с. 56.

19. Eliovich I.A., Targonskii A.V., Blagov A.E., Pisarevskii Yu.V., **Akkuratov V.I.**, Protsenko A.I., Kulikov A.G., Kovalchuk M.V. / New possibilities of real time x-ray studies of defect structure of crystals // Сборник тезисов. 2019, доклад №210. Восьмая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», 5-8 ноября 2019 г., МИСИС, Москва, с. 28.

20. **Akkuratov V.I.** / Development and implementation of time-resolved X-Ray diffraction method based on adaptive X-ray optics for investigation of irreversible dynamic deformation processes in crystalline materials under external mechanical load // XFEL Users Meeting 2020, Germany, Hamburg, 29-31 января 2020, с. 44.

21. **Аккуратов В.И.**, Элиович Я.А., Таргонский А.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. / «Времяразрешающая рентгеноакустическая дифрактометрия перспективных кристаллических материалов в условиях одноосных механических нагрузок» // Международная конференция «Информационные технологии и технологии коммуникации: современные достижения», Астрахань, Россия, 5-8 октября 2020, с. 64.

22 **Аккуратов В.И.**, Элиович Я.А., Таргонский А.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В. / «In-situ time-resolved X-ray diffraction studies of crystalline materials under static mechanical load» // Конференция и Школа для молодых ученых Терморентгенография и Рентгенография Наноматериалов (ТРРН-4), Санкт-Петербург, 19-21 октября 2020, с. 83.

23. Петров И.И., Элиович Я.А., **Аккуратов В.И.**, Таргонский А.В., Благов А.Е. / Методика быстрой регистрации карт обратного пространства с помощью адаптивных элементов рентгеновской оптики // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», Москва, 12-23 апреля 2021, с. 123.

24. **Akkuratov V.I.**, Targonskiy A.V., Blagov A.E., Pisarevsky Yu.V., Eliovich I.A., Protsenko A.I., Kovalchuk M.V. / In-situ time-resolved X-ray diffraction studies of crystalline materials under static mechanical load // IUCR 2021, Прага, 14-22 августа 2021, с. 980.

25. **Аккуратов В.И.**, Куликов А.Г., Коморников В.А., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., Благов А.Е. / Исследование деформационного поведения монокристалла триглицинсульфата при одноосном механическом сжатии // Девятая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, МИСИС, 22-26 ноября 2021, с. 25.

26. **Akkuratov V.I.**, Kulikov A.G., Pisarevsky Yu.V., Blagov A.E. / X-ray diffraction studies of single crystal triglycine sulphate deformation behavior under uniaxial compression // MSF 2022, Nizhny Novgorod, Russia, 5-7 апреля 2022, с. 10.

Список литературы

1. Методика регистрации КДО при внешнем механическом воздействии с использованием адаптивного рентгенооптического изгибного монохроматора / Я. А. Элиович, В. И. Аккуратов [и др.] // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – № 5. – С. 708-712.
2. Методика регистрации карт обратного пространства с временным разрешением с применением адаптивных элементов рентгеновской оптики / Я. А. Элиович, В. И. Аккуратов, А. В. Таргонский [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2020. – № 8. – С. 3-9.
3. The anisotropy of oxygen vacancy migration in SrTiO₃ / J. Hanzig, M. Zschornak, E. Mehner [и др.] // Journal of Physics Condensed Matter. – 2016. – Vol. 28. – № 22. – P. 225001.
4. Anisotropy and kinetics of the migration-induced layer formation in TeO₂ / A. G. Kulikov, A. E. Blagov, A. S. Ilin [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2020. – Vol. 127. – № 6. – P. 065106.
5. Laboratory time-resolved X-ray diffractometry for investigation of reversible structural changes induced in single crystals by external electric field / N. V. Marchenkov, A. G. Kulikov, A. A. Petrenko [и др.] // Review of Scientific Instruments. – 2018. – Vol. 89. – № 9. – P. 095105.
6. Dynamic deformation and fracture of single crystal silicon: fracture modes, damage laws, and anisotropy / J. Y. Huang, E. JC, J. W. Huang [и др.] // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 114. – P. 136-145.
7. Shock-induced lattice deformation of CdS single crystal by nanosecond time-resolved Laue diffraction / K. Ichiyanagi, S. I. Adachi, S. Nozawa // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91. – №. 23. – P. 231918.
8. Rigg, P. A. Real-time x-ray diffraction to examine elastic-plastic deformation in shocked lithium fluoride crystals / P. A. Rigg, Y. M. Gupta // Applied physics letters. – 1998. – Vol. 73. – №. 12. – P. 1655-1657.

9. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография / Б.К. Вайнштейн. - Москва: Наука, 1979, 384 с.
10. Nye, J. F. Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices. Physical Properties of Crystals / J. F. Nye. – Clarendon Press, 1985. – 356 p.
11. Dash, W. C. Growth of silicon crystals free from dislocations / W. C. Dash // Journal of Applied Physics. – 1959. – Vol. 30. – №. 4. – P. 459-474.
12. Shuvalov, L. A. Mechanical Properties of Crystals / L. A. Shuvalov // Modern Crystallography IV: Springer Series in Solid-State Sciences / ed. L. A. Shuvalov. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1988. – P. 50-177.
13. Clayton, J. D. Nonlinear Mechanics of Crystals / J. D. Clayton. – Springer Science & Business Media, 2010. – 709 p.
14. Korte-Kerzel, S. Microcompression of brittle and anisotropic crystals: recent advances and current challenges in studying plasticity in hard materials / S. Korte-Kerzel // Mrs Communications. – 2017. – Vol. 7. – №. 2. – P. 109-120.
15. Micro-mechanical properties of single high aspect ratio crystals / F. S. Hallac, I. S. Fragkopoulos, S. D. Connell, F. L. Muller // CrystEngComm. – 2019. – Vol. 21. – № 38. – P. 5738-5748.
16. Mechanical testing of two-dimensional materials: a brief review / K. K. Al-Quraishi, Q. He, W. Kaupilla [и др.] // International Journal of Smart and Nano Materials. – 2020. – Vol. 11. – № 3. – P. 207-246.
17. Lima, R. S. Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings / R. S. Lima, A. Kucuk, C. C. Berndt // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 135. – № 2. – P. 166-172.
18. Nanoindentation in crystal engineering: quantifying mechanical properties of molecular crystals / S. Varughese, M. S. R. N. Kiran, U. Ramamurty, G.R. Desiraju // Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – Vol. 52. – №. 10. – P. 2701-2712.
19. Microhardness of porous silicon films and composites / S. P. Duttgupta, X. L. Chen, S. A. Jenekhe, P. M. Fauchet // Solid State Communications. – 1997. – Vol. 101. – № 1.

– P. 33-37.

20. The character of the variation of microhardness with indentation size and the deformation behavior of materials under conditions of concentrated surface loading / A. P. Ternovskii, V. P. Alekhin, M. Kh. Shorshorov [и др.] // *Zavodskaya Laboratoriya*, 39 (1973) 1242.

21. Determining young's modulus from the indenter penetration diagram / S. I. Bulychev, V. P. Alekhin, M. Kh. Shorshorov [и др.] // *Zavodskaya Laboratoriya*, 41 (1975) 1137.

22. Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // *Journal of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7. – № 6. – P. 1564-1583.

23. Golovin, Yu. I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A Review / Yu. I. Golovin // *Physics of the Solid State*. – 2008. – Vol. 50. – № 12. – P. 2205-2236.

24. Fischer-Cripps, A. C. Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data / A. C. Fischer-Cripps // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – № 14. – P. 4153-4165.

25. Cheng, Y.-T. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements / Y.-T. Cheng, C.-M. Cheng // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2004. – Vol. 44. – № 4. – P. 91-149.

26. Pantano, M. F. Mechanical characterization of materials at small length scales / M. F. Pantano, H. D. Espinosa, L. Pagnotta // *Journal of Mechanical Science and Technology*. – 2012. – Vol. 26. – № 2. – P. 545-561.

27. Bolef, D. I. Elastic Constants of Single Crystals of the bcc Transition Elements V, Nb, and Ta / D. I. Bolef // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 32. – № 1. – P. 100-105.

28. Goto, T. Apparatus for measuring elastic constants of single crystals by a resonance technique up to 1825 K / T. Goto, O. L. Anderson // *Review of Scientific Instruments*. – 1988. – Vol. 59. – № 8. – P. 1405-1408.

29. Size Dependence of Young's Modulus in ZnO Nanowires / C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang [и др.] // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 96. – № 7. – P. 075505.
30. Ogi, H. Advanced resonant ultra sound spectroscopy for measuring anisotropic elastic constants of thin films / H. Ogi, N. Nakamura, M. Hirao // *Fatigue & Fracture of Eng. Mater. & Struct.* – 2005. – Vol. 28. – № 8. – P. 657-663
31. Alfano, M. A non-destructive technique for the elastic characterization of thin isotropic plates / M. Alfano, L. Pagnotta // *NDT & E International*. – 2007. – Vol. 40. – № 2. – P. 112-120.
32. França, D. R. All-optical measurement of in-plane and out-of-plane Young's modulus and Poisson's ratio in silicon wafers by means of vibration modes / D. R. França, A. Blouin // *Measurement Science and Technology*. – 2004. – Vol. 15. – № 5. – P. 859.
33. Uchida, N. Elastic and Photoelastic Properties of TeO₂ Single Crystal / N. Uchida, Y. Ohmachi // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 40. – № 12. – P. 4692-4695.
34. McSkimin H. J. Elastic Moduli of Diamond / H. J. McSkimin, W. L. Bond // *Physical Review*. – 1957. – Vol. 105. – № 1. – P. 116-121.
35. Eros, S. Elastic Constants by the Ultrasonic Pulse Echo Method / S. Eros, J. R. Reitz // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 29. – № 4. – P. 683-686.
36. Indenbom, V. L. Determination of characteristics for the interaction between point defects and dislocations from internal friction experiments / V. L. Indenbom, V. M. Chernov // *physica status solidi (a)*. – 1972. – Vol. 14. – № 1. – P. 347-354.
37. In situ microscopy techniques for characterizing the mechanical properties and deformation behavior of two-dimensional (2D) materials / P. Li, Z. Kang, Z. Zhang [и др.] // *Materials Today*. – 2021. – Vol. 51. – P. 247-272.
38. Measuring the mechanical properties of flexible crystals using bi-modal atomic force microscopy / M. F. Dupont, A. Elbourne, E. Mayes, K. Latham // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21. – № 36. – P. 20219-20224.
39. Deformation mechanism and force modelling of the grinding of YAG single crystals / C. Li, X. Li, Y. Wu [и др.] // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*.

– 2019. – Vol. 143. – P. 23-37.

40. Kim, J.-Y. Insight into the deformation behavior of niobium single crystals under uniaxial compression and tension at the nanoscale / J.-Y. Kim, D. Jang, J. R. Greer // *Scripta Materialia*. – 2009. – Vol. 61. – № 3. – P. 300-303.

41. Mechanical deformation of single-crystal ZnO / S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams [и др.] // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 80. – № 6. – P. 956-958.

42. Microstructural evolution and deformation behavior of Al-Cu alloys: A Transmission X-ray Microscopy (TXM) and micropillar compression study / C. S. Kaira, C. Kantzos, J. J. Williams [и др.] // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 144. – Microstructural evolution and deformation behavior of Al-Cu alloys. – P. 419-431.

43. Chen, H. Unprecedented non-hysteretic superelasticity of [001]-oriented NiCoFeGa single crystals / H. Chen, Y. D. Wang, Z. Nie [и др.] // *Nature materials*. – 2020. – Vol. 19. – № 7. – P. 712-718.

44. Mechanical properties of multiferroic Bi₂Mn₄O₁₀: Full set of elastic constants determined by inelastic neutron scattering - Ziegler - 2016 - *physica status solidi (b)* - Vol. 253. – № 5. – P. 976-982.

45. Study of the mechanical properties of Mg-7.7at.% Al by in-situ neutron diffraction / M. A. Gharghouri, G. C. Weatherly, J. D. Embury, J. Root // *Philosophical Magazine A*. – 1999. – Vol. 79. – № 7. – P. 1671-1695.

46. Correlating weld process conditions, residual strain and stress, microstructure and mechanical properties for high strength steel – the role of neutron diffraction strain scanning / M. N. James, P. J. Webster, D. J. Hughes [и др.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 427. – № 1. – P. 16-26.

47. Determining the mechanisms of deformation in flexible crystals using micro-focus X-ray diffraction / A. J. Thompson, A. Worthy, A. Grosjean [и др.] // *CrystEngComm*. – 2021. – Vol. 23. – № 34. – P. 5731-5737.

48. Matsuo, M. Elastic modulus of polyethylene in the crystal chain direction as measured by X-ray diffraction / M. Matsuo, C. Sawatari // *Macromolecules*. – 1986. – Vol. 19. –

№. 7. – P. 2036-2040.

49. Robinson, I. Coherent X-ray diffraction imaging of strain at the nanoscale / I. Robinson, R. Harder // *Nature materials*. – 2009. – Vol. 8. – №. 4. – P. 291-298.

50. Exploration of crystal strains using coherent x-ray diffraction / W. Cha, S. Song, N. C. Jeong [и др.] // *New Journal of Physics*. – 2010. – Vol. 12. – № 3. – P. 035022.

51. Strain and stress build-up in He-implanted UO₂ single crystals: an X-ray diffraction study / A. Debelle, A. Boulle, F. Garrido, L. Thomé // *Journal of Materials Science*. – 2011. – Vol. 46. – Strain and stress build-up in He-implanted UO₂ single crystals. – № 13. – P. 4683-4689.

52. Боуэн, Д.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография // Д.К.Боуэн, Б.К.Таннер. – СПб.: Наука. 2002. 274 с.

53. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика / З. Г. Пинскер – Москва: Наука, 1982.– 390 с.

54. Iida, A. Separate measurements of dynamical and kinematical X-ray diffractions from silicon crystals with a triple crystal diffractometer / A. Iida, K. Kohra // *Physica Status Solidi (a)*. – 1979. – Vol. 51. – № 2. – P. 533-542.

55. Экспериментальное и теоретическое исследование трехкристальной схемы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии в методе картирования обратного пространства / А. Ю. Серегин, П. А. Просеков, Ф. Н. Чуховский [и др.] // *Кристаллография*. – 2019. – Т. 64. – № 4. – С. 521.

56. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Reciprocal space mapping Reciprocal Space Mapping* / P. Taylor, P. F. Fewster, P. E. Fewster, C. O. Lane. – 2006. – 37-41 с.

57. Holy, V. X-Ray Double and Triple Crystal Diffractometry of Silicon Crystals with Small Defects / V. Holy, J.Kubena // *phys. stat. sol. (b)*. – 1992. – Vol. 170. – №. 1. – P. 9-25.

58. Pietsch, U. High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures. *High-Resolution X-Ray Scattering* / U. Pietsch, V. Holy, T. Baumbach –

Springer Science & Business Media, 2004. – 432 p.

59. Лидер, В. В. Методы Рентгеновской Дифракционной Топографии (О Б З О Р) / В. В. Лидер // Физика Твёрдого Тела. – 2021. – Т. 63. – № 2. – С. 165.

60. Шульпина, И. Л. Рентгеновская Дифракционная Топография В Физическом Материаловедении / И. Л. Шульпина, И. А. Прохоров // Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – № 5. – С. 740-740.

61. Irzhak, D. Piezoelectric strain coefficients in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$ and $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals / D. Irzhak, D. Roshchupkin // AIP Advances. – 2013. – Vol. 3. – № 10. – P. 102108.

62. Measurement of piezoelectric constants of lanthanum-gallium tantalate crystal by X-ray diffraction methods / A. E. Blagov, N. V. Marchenkov, Yu. V. Pisarevsky [и др.] // Crystallography Reports. – 2013. – Vol. 58. – № 1. – P. 49-53.

63. 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 [и др.] // Физика твёрдого тела –2017. – Т. 59 – № 5 – С. 947–950.

64. Bulk piezo-photovoltaic effect in LiNbO_3 / F. S. Pilyak, A. G. Kulikov, V. M. Fridkin [и др.] // Physica B: Condensed Matter. – 2021. – Vol. 604. – P. 412706.

65. Куликов, А.Г. Образование приповерхностных структур в кристаллах парателлурита и тетрабората лития при миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.18 / Куликов Антон Геннадьевич. - М., 2020. - 205 с.

66. X-ray topographic study of quartz cavities with a triple electrode / A. G. Kulikov, N. V. Marchenkov, A. E. Blagov [и др.] // Acoustical Physics. – 2016. – Vol. 62. – № 6. – P. 694-699.

67. Defect engineering of Czochralski single-crystal silicon / T. Sinno, E. Dornberger, W. von Ammon [и др.] // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2000. – Vol. 28. – № 5. – P. 149-198.

68. Ferromagnetism in Dilute Magnetic Semiconductors through Defect Engineering: Li-Doped ZnO / J. B. Yi, C. C. Lim, G. Z. Xing [и др.] // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 104. – Ferromagnetism in Dilute Magnetic Semiconductors through Defect Engineering. – № 13. – P. 137201.
69. Стрейнтроника – новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах / А. А. Бухараев, А. К. Звездин, А. П. Пятаков, Ю. К. Фетисов // *Успехи физических наук*. – 2018. – Т. 188. – № 12. – С. 1288-1330.
70. Li, J. Elastic strain engineering for unprecedented materials properties / J. Li, Z. Shan, E. Ma // *MRS Bulletin*. – 2014. – Vol. 39. – № 2. – P. 108-114.
71. Time-resolved x-ray diffraction study of the piezoelectric crystal response to a fast change of an applied electric field / S. Gorfman, O. Schmidt, M. Ziolkowski [и др.] // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108. – № 6.
72. Time-resolved X-ray reciprocal space mapping of a crystal in an external electric field / N. V. Marchenkov, A. G. Kulikov, I. I. Atkinin [и др.] // *Physics-Uspekhi*. – 2019. – Vol. 62. – № 2. – P. 179.
73. X-ray Bragg diffraction from langasite crystal modulated by surface acoustic wave / D. V. Roshchupkin, D. V. Irzhak, R. Tucoulou, O. A. Buzanov // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 94. – № 10. – P. 6692-6696.
74. Zolotoyabko, E. Control of synchrotron x-ray diffraction by means of standing acoustic waves / E. Zolotoyabko, J. P. Quintana // *Review of Scientific Instruments*. – 2004. – Vol. 75. – № 3. – P. 699-708.
75. Controlled focusing of the Å wavelength radiation in case of the ultrasound modulation or temperature gradient / A. R. Mkrtychyan, M. A. Navasardian, R. G. Gabrielyan [и др.] // *Solid State Communications*. – 1986. – Vol. 59. – № 3. – P. 147-149.
76. Новый метод измерения кривых дифракционного отражения в рентгеновской дифрактометрии с помощью ультразвуковой модуляции параметра решетки / М. В. Ковальчук, А. В. Таргонский, А. Е. Благов [и др.]. // *Кристаллография*. – 2011. –

Т. 56. – № 5. – С. 886-889.

77. Измерение кривых дифракционного отражения кристаллов с помощью акустически перестраиваемого монохроматора / А. Е. Благов, П. А. Просеков, А. В. Таргонский, Я. А. Элиович. // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – № 2. – С. 189–193

78. Развитие ультразвуковых методов сканирования длины волны рентгеновского излучения / А. Е. Благов, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков [и др.] // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 6. – С. 870.

79. Multilayered LiNbO₃ actuator for XY-stage using a shear piezoelectric effect / G. Matsunami, A. Kawamata, H. Hosaka, T. Morita // Sensors and Actuators A: Physical. – 2008. – Vol. 144. – № 2. – P. 337-340.

80. Resonant micro-mirror excited by a thin-film piezoelectric actuator for fast optical beam scanning : Eurosensors XVIII 2004 / F. Filhol, E. Defaÿ, C. Divoux [и др.] // Sensors and Actuators A: Physical. – 2005. – Vols. 123-124. – P. 483-489.

81. Tsai, C. H. Electrothermally-actuated micromirrors with bimorph actuators – Bending-type and torsion-type / C. H. Tsai, C. W. Tsai, H. T. Chang // Sensors. – 2015. – Vol. 15. – № 6. – P. 14745-14756.

82. Piezo-XAFS–time-resolved x-ray absorption spectroscopy / M. Richwin, R. Zaeper, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm // Review of Scientific Instruments. – 2002. – Vol. 73. – № 3. – P. 1668-1670.

83. Yoo, J. H. Piezoelectric ceramic bimorph coupled to thin metal plate as cooling fan for electronic devices / J. H. Yoo, J. I. Hong, W. Cao // Sensors and Actuators A: Physical. – 2000. – Vol. 79. – № 1. – P. 8-12.

84. Bimorph Actuator: a New Instrument for Time-Resolved X-ray Diffraction and Spectroscopy / A. E. Blagov, A. G. Kulikov, N. V. Marchenkov [и др.] // Experimental Techniques. – 2017. – Vol. 41. – № 5. – P. 517-523.

85. Пьезоэлектрические резонаторы: Справочник / В. Г. Андросова [и др.]; Под ред. П. Е. Кандыбы, П. Г. Позднякова. - Москва: Радио и связь, 1992. - 389 с.

86. Ковальчук, М.В. Метод стоячих рентгеновских волн в исследовании структуры

приповерхностных слоев полупроводников: дис. д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Ковальчук Михаил Валентинович. – М., ИК РАН, 1987. – 408 с.

87. A capacitance-based micropositioning system for x-ray rocking curve measurements / G. L. Miller, R. A. Boie, P. L. Cowan [и др.] // Review of Scientific Instruments. – 2008. – Vol. 50. – № 9. – P. 1062-1069.

88. Bryant, M. D. A characterization of the linear and non-linear dynamic performance of a practical piezoelectric actuator part 1: Measurements / M. D. Bryant, R. F. Keltie // Sensors and Actuators. – 1986. – Vol. 9. – A characterization of the linear and non-linear dynamic performance of a practical piezoelectric actuator part 1. – № 2. – P. 95-103.

89. Bryant, M. D. A characterization of the linear and non-linear dynamic performance of a practical piezoelectric actuator part 2: Theory / M. D. Bryant // Sensors and Actuators. – 1986. – Vol. 9. – A characterization of the linear and non-linear dynamic performance of a practical piezoelectric actuator part 2. – № 2. – P. 105-114.

90. Nishikawa, O. Piezoelectric and electrostrictive ceramics for STM / O. Nishikawa, M. Tomitori, A. Minakuchi // Surface Science. – 1987. – Vol. 181. – № 1. – P. 210-215.

91. A feedback control system for synchrotron radiation double crystal instruments / A. Krolzig, G. Materlik, M. Swars, J. Zegenhagen // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1984. – Vol. 219. – № 2. – P. 430-434.

92. Simulation, Making and Testing of the Actuator of Precise Positioning Based on the Bimorph Plate of Lithium Niobate / O. Buryy, D. Sugak, I. Syvorotka [и др.] // 2019 IEEE XVth International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH) 2019 IEEE XVth International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH). – 2019. – P. 148-152.

93. Nakamura, K. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer / Nakamura, K., Shimizu H. // Ferroelectrics. – 1989. – Vol 93. – No 1. – P. 211.

94. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external

heating method / A. S. Bykov, S. G. Grigoryan, R. N. Zhukov [и др.] // Russian Microelectronics. – 2014. – Vol. 43. – № 8. – P. 536-542.

95. Патент № 2492283 (РФ). Способ формирования бидоменной структуры в пластинах монокристаллов. / НИТУ “МИСиС” Малинкович М.Д., Антипов В.В., Быков А.С. // 2013.

96. Электромеханический рентгенооптический элемент на основе безгистерезисного монокристаллического биморфа / А. Е. Благов, А. С. Быков, И. В. Кубасов [и др.]. // Приборы И Техника Эксперимента. – 2016. – № 5. – С. 109.

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

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

99. He B. B. Two-dimensional X-ray Diffraction / B. B. He. – John Wiley & Sons, 2018. – 492 p.

100. Элиович, Я.А. Времяразрешающая рентгенодифракционная диагностика перспективных кристаллических материалов: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.18 / Элиович Ян Александрович. - М., 2020. - 128 с.

101. Gorfman, S. Sub-microsecond X-ray crystallography: Techniques, challenges, and applications for materials science / S. Gorfman // Crystallography Reviews. – 2014. – Vol. 20. – № 3. – P. 210-232.

102. Ковальчук, М.В. Трехкристальный рентгеновский спектрометр для исследования структурного совершенства реальных кристаллов / Ковальчук М.В., Ковьев Э.К., Козелихин Ю.М., Миренский А.В., Шилин Ю.Н. // Приборы и Техника эксперимента – 1976. – Т. №1 – С. 194–196.

103. <https://www.tango-controls.org/>

104. Synchrotron radiation diffraction in a single crystal of paratellurite investigated with

a new experimental scheme / V. G. Kohn, A. G. Kulikov, P. A. Prosekov [и др.] // Journal of Synchrotron Radiation. – 2020. – Vol. 27. – P. 378-385.

105. Steinberg, B. D. S. Vibration Analysis for Electronic Equipment (3Rd Ed .) / B. D. S. Steinberg, J. Wiley. – 2001. – November. – P. 2000-2001.

106. Physical mechanisms of electron mobility enhancement in uniaxial stressed MOSFETs and impact of uniaxial stress engineering in ballistic regime / K. Uchida, T. Krishnamohan, K. C. Saraswat, Y. Nishi // IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. – 2005. – P. 129-132.

107. Ultrasound-Induced Gradient Crystals Observed by High-Energy X-rays / K. D. Liss, A. Magerl, A. Remhof, R. Hock // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. – 1997. – Vol. 53. – № 2. – P. 181-186.

108. Towards a new (Q, t) regime by time-resolved X-ray diffraction: Ultra-sound excited crystals as an example / K. D. Liss, A. Magerl, R. Hock [и др.] // Europhysics Letters. – 1997. – Vol. 40. – № 4. – P. 369-374.

109. Новый метод измерения кривых дифракционного отражения в рентгеновской дифрактометрии с помощью ультразвуковой модуляции параметра решетки / М. В. Ковальчук, А. В. Таргонский, А. Е. Благов [и др.]. // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – № 5. – С. 886-889.

110. Рентгеноакустические резонаторы для управления пространственными характеристиками рентгеновского излучения / А. Е. Благов, А. Н. Даринский, М. В. Ковальчук [и др.] // Акустический журнал. – 2013. – Т. 59. – № 5. – С. 561-568.

111. Эволюция кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей в кристаллах парателлурита и фторида лития при воздействии интенсивным ультразвуком / А. Е. Благов, Ю. В. Писаревский, А. В. Таргонский [и др.] // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – № 5. – С. 947.

112. Благов, А. Е. Исследование возможностей управления рентгеновским пучком с помощью кристалла, подвергнуто го длинноволновым ультразвуковым

- колебаниям / А. Е. Благоев, М. В. Ковальчук, В. Г. Кон [и др.] / Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2005. – Т. 128. – №. 5. – С. 893-903.
113. Благоев, А.Е. Развитие методов рентгеновской дифракционной диагностики конденсированных сред в условиях динамических воздействий: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 01.04.18 / А. Е. Благоев – Москва, 2016. – 417 с.
114. Измерение Кривых Дифракционного Отражения Кристаллов С Помощью Акустически Перестраиваемого Монохроматора / А. Е. Благоев, П. А. Просеков, А. В. Таргонский, Я. А. Элиович. // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – № 2. – С. 189 – 193
115. Baldacchini, G. Colored LiF: an optical material for all seasons / G. Baldacchini. // Journal of luminescence. – 2002. – Vol. 100. – №. 1-4. – P. 333-343.
116. Hervey, P. R. Synthetic quartz crystal – A review / P. R. Hervey, J. W. Foise. // Mining, Metallurgy & Exploration. – 2001. – Vol. 18. – P. 1-4.
117. Baeta, R. D. Mechanical deformation of quartz: I. Constant strain-rate compression experiments / R. D. Baeta, K. H. G. Ashbee // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. – 1970. – Vol. 22. – №. 177. – P. 601-623.
118. Kimberley, J. Visualization of the failure of quartz under quasi-static and dynamic compression / J. Kimberley, K. T. Ramesh, O. S. Barnouin // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2010. – Vol. 115. – №. B8.
119. Bechmann, R. Elastic and piezoelectric constants of alpha-quartz / R Bechmann // Physical review. – 1958. – Vol. 110. – №. 5. – P. 1060.
120. Warner, A. W. Acousto-optic light deflectors using optical activity in paratellurite / A. W Warner, D. L. White, W. A. Bonner // Journal of Applied Physics. – 1972. – Т. 43. – №. 11. – P. 4489-4495.
121. Thomas, P. A. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂ / P. A. Thomas // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1988. – Т. 21. – №.

25. – P. 4611.

122. Arlt, G. Schweppe H. Paratellurite, a new piezoelectric material / G. Arlt, H. Schweppe // *Solid State Communications*. 1968. № 11 (6). P. 783–784.

123. Silvestrova, I. M. Temperature dependence of elastic properties of paratellurite / Silvestrova I. M. [и др.] // *Physica Status Solidi (a)*. 1987. № 2 (101). P. 437–444.

124. Рост и некоторые свойства монокристаллов TeO_2 большого диаметра / А.В. Виноградов, В.А. Ломонов, Ю.А. Першин, Н.Л. Сизова // *Кристаллография*. 2002. Т. 47. С. 1105.

125. Péter, A. Dislocations in paratellurite TeO_2 : elastic energies and plastic deformation / A. Péter [и др.] // *Revue de Physique Appliquée*. 1986. № 5 (21). P. 289–298.

126. Скворцова, Н. П. Рост и механические свойства монокристаллов парателлуриита при высоких температурах / Н. П. Скворцова, В. А. Ломонов, А. В. Виноградов // *Кристаллография*. – 2011. – Т. 56. – №. 1. – С. 72-76.

127. Peercy, P. S. Temperature and pressure dependences of the properties and phase transition in paratellurite (TeO_2 : Ultrasonic, dielectric and Raman and Brillouin scattering results / P. S. Peercy, I. J. Fritz, G. A. Samara // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1975. – Vol. 36. – №. 10. – P. 1105-1122.

128. Меланхолин Н. М. Методы исследования оптических свойств кристаллов / Н. М. Меланхолин. – М. : Наука, 1970. – 156 с.

129. Hart, S. The measurement of the elastic constants of four alkali halides / S. Hart // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1968. – Vol. 1. – №. 10. – P. 1277.

130. Fletcher, S. R. Structural studies of triglycine sulphate part i: Low radiation dose (structure a) / S. R. Fletcher, E. T. Keve, A. C. Skapski // *Ferroelectrics*. – 1976. – Vol. 14. – № 1. – P. 775-787.

131. Kay, M. I. The crystal structure of triglycine sulfate / M. I. Kay, R. Kleinberg // *Ferroelectrics*. – 1973. – Vol. 5. – № 1. – P. 45-52.

132. Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications / C. R. Bowen, J. Taylor, E. Le Boulbar [и др.] // *Energy and Environmental Science*. – 2014. – Vol. 7. –

№ 12. – P. 3836-3856.

133. Whatmore, R. W. Pyroelectric devices and materials / R. W. Whatmore // Reports on Progress in Physics. – 1986. – Vol. 49. – № 12. – P. 1335-1386.

134. Lal, R. B. Growth and properties of triglycine sulfate (TGS) crystals: Review / R. B. Lal, A. K. Batra // Ferroelectrics. – 1993. – Vol. 142. – № 1. – P. 51-82.

135. Polcarová, M. X-ray topographic observation of lattice defects in TGS crystals / M. Polcarová, J. Janta // Czechoslovak Journal of Physics. – 1973. – Vol. 23. – № 3. – P. 331-340.

136. Imai, K. Effect of Uniaxial Pressure on the Ferroelectric Phase Transition of Triglycine Sulfate / K. Imai // Journal of the Physical Society of Japan. – 1974. – Vol. 36. – № 4. – P. 1069-1074.

137. Petroff, J. F. Topographic Study of 180° Domains in Triglycine Sulfate / J. F. Petroff // Physica Status Solidi (B). – 1969. – Vol. 31. – № 1. – P. 285-295.

138. Deterministic domain formation observed in ferroelectrics by electrostatic force microscopy / S. Shin, J. Baek, J. W. Hong, Z. G. Khim // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 96. – № 8. – P. 4372-4377.

139. Nakamura, T. Domain Wall Caught in Dislocations in Ferroelectric Glycine Sulfate Crystals / T. Nakamura, H. Nakamura // Japanese Journal of Applied Physics. – 1962. – Vol. – № 5. – P. 253-259.

140. Aizu, K. Second-Order Ferroic State Shifts / K. Aizu // Journal of the Physical Society of Japan. – 1973. – Vol. 34. – № 1. – P. 121-128.

141. Magnetic memory effects in triglycine sulfate ferroelectric crystals / R. V. Gainutdinov, E. S. Ivanova, E. A. Petrzhik [и др.] // JETP Letters. – 2017. – Vol. 106. – № 2. – P. 97-102.

142. Dudnik, E. F. Ferroelastoelectric phenomena in a uniaxial ferroelectric TGS crystal / E. F. Dudnik, V. M. Duda, A. I. Kushnerev // Physics of the Solid State. – 2000. – Vol. 42. – № 1. – P. 139-141.

143. Konstantinova, V.P. Obtaining of triglycine sulphate crystals and their physical

properties / V. P. Konstantinova, I. M. Sil'vestrova, K. S. Aleksandrov // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1959. – 4. – P. 63–67.

144. Ikeda, T. Piezoelectric Properties of Triglycine-Sulphate / T. Ikeda, Y. Tanaka, H. Toyoda // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1962. – Vol. 1. – № 1. – P. 13-21.

145. Sherrit, S. Characterization of Piezoelectric Materials for Transducers / S. Sherrit, B. K. Mukherjee // *arXiv preprint arXiv:0711.2657.* – 2007.

146. Kato, N. Pendellösung Fringes in Distorted Crystals II. Application to Two-Beam Cases / N. Kato // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1964. – Vol. 19. – № 1. – P. 67-77.

147. White, J. E. X-Ray Diffraction by Elastically Deformed Crystals / J. E. White // *Journal of Applied Physics.* – 2004. – Vol. 21. – № 9. – P. 855-859.

148. Characterization of defects in mono-like silicon for photovoltaic applications using X-ray Bragg diffraction imaging / M. G. Tsoutsouva, V. A. Oliveira, J. Baruchel [и др.] // *Journal of Applied Crystallography.* – 2015. – Vol. 48. – P. 645-654.

149. Synchrotron area diffractometry as a tool for spatial high-resolution three-dimensional lattice misorientation mapping / P. Mikulík, D. Lübbert, D. Korytár [и др.] // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2003. – Vol. 36. – №. 10A. – P. A74.