

О. Г. Багмут

ОСНОВИ ПРОСВІЧУВАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ



Навчальний посібник

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

О. Г. Багмут

ОСНОВИ ПРОСВІЧУВАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

Навчальний посібник
для студентів технічних спеціальностей

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 2 від 26.06.2025 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2025

УДК 548.4/620.18

Б 14

Рецензенти:

С. І. Шевченко, д-р фіз.-мат. наук, Лауреат державної премії України,
пров. наук. співр., ФТІНТ НАНУ ім. Б. І. Веркіна;

В. М. Береснев, д-р техн. наук, Лауреат державної премії України, проф.,
ХНУ ім. В. Н. Каразіна

Багмут О. Г.

Б 14 Основи просвічувальної електронної мікроскопії : навчальний
посібник для студентів технічних спеціальностей / О. Г. Багмут. –
Харків : НТУ «ХПІ», 2025. – 262 с.

ISBN 978-617-05-0575-0

У навчальному посібнику розглянуто фізичні основи електронно-мікроскопічного аналізу. Суттєву увагу приділено практичному застосуванню просвічувальної електронної мікроскопії, а також інструментальній базі. Посібник містить методику виконання низки лабораторних робіт та ряд задач із докладними розв'язаннями з даної тематики.

Призначено для студентів технічних спеціальностей.

Іл. 175. Табл. 30. Бібліогр. 22 назви.

УДК 548.4/620.18

ISBN 978-617-05-0575-0

© Багмут О. Г., 2025

© НТУ «ХПІ», 2025

ВСТУП

Просвічувальна електронна мікроскопія (ПЕМ) - метод, який візуалізує зразок з використанням електронного пучка. Він займає гідне місце у фізичних, хімічних та заводських лабораторіях як надійний інструмент, призначений для дослідження мікроструктури і фазового складу речовини. Основою електронно-мікроскопічного аналізу є дифракція електронів, довжину хвилі яких можна порівняти з міжплощинними відстанями кристалів. Так, електрони, що використовуються в більшості мікроскопів, мають енергію в інтервалі 50-100 кеВ. Цим значенням енергії відповідає довжина хвилі де Бройля електронного пучка, яка дорівнює 0,0548-0,0370 Å відповідно.

У навчальному посібнику розглядаються як теоретичні, так і практичні методи дослідження, пов'язані із застосуванням виключно просвічувальної електронної мікроскопії. В основу покладено курс лекцій «Електронна мікроскопія», який протягом багатьох років викладався студентам технічних спеціальностей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Посібник складається із восьми розділів. Перший розділ: «Теоретичні основи просвічувальної електронної мікроскопії» містить опис того, як формуються і фокусуються електронні промені. Дано опис принципу дії та недосконалостей магнітних лінз, їх вплив на граничне розрішення мікроскопа. Розглянуто розсіювання електронів на ізолюваному атомі, на елементарній комірці кристала. Пояснена залежність дифракції електронів від структурного фактору.

Другий розділ – «Просвічувальний електронний мікроскоп» – знайомить студентів з особливостями конструкції, режимами роботи та методикою калібрування просвічувального електронного мікроскопа. Детально викладено методику визначення дифракційної постійної мікроскопа, який працює в режимі електронографа та в режимі мікродифракції.

У третьому розділі «Контраст електронно-мікроскопічного зображення» дано класифікаційна схема видів контрасту електронно-

мікроскопічного зображення та докладний розгляд кожної складової. Дано пояснення природи формування смуг товщинних і згинальних контурів як прояв дифракційного контрасту зображення досконалих кристалів. Смугості зображення площин кристалічної решітки і картини Муара розглядаються як прояв фазового контрасту, обумовленого інтерференцією електронних променів, що пройшли через апертурну діафрагму. Дано короткий опис магнітного контрасту та лоренцевої мікроскопії.

Розділ 4 «Фазоконтрастні зображення дефектів у кристалах Sb_2S_3 » ілюструє можливості методу прямого розрішення решітки при дослідженні недосконалостей кристалічної структури: дислокацій, дефектів упаковки та границь зерен. Також описано методику отримання та кристалізації аморфних плівок при електронно-променевому впливі на зразок у колоні мікроскопа (методика «in situ»).

Можливості методу "in situ" розкриває розділ 5 "Структурно-фазові перетворення, ініційовані впливами "in situ"". Детально описаний статистичний аналіз результатів вимірювань щодо зміни густини речовини при фазових перетвореннях, ініційованих фізичними впливами на плівку. Наведено дані щодо зміни густини та магнітних характеристик нікелю при зміні кристалічної структури плівки.

Розділ 6 «Електронно-мікроскопічна кінематографія кристалізації аморфних плівок» присвячений комп'ютерній візуалізації структурно-фазових перетворень, ініційованих у плівках впливом електронного променя. Показано, як на підставі покадрового аналізу фільму, знятого «in situ» у колоні мікроскопа, можна побудувати кінетичні криві та визначити часові залежності параметрів кристалізації. Описано структурно-морфологічні характеристики кристалів, які утворюються в аморфних плівках при шаровій, острівцевій та дендритній поліморфній кристалізації.

Раздел 7 «Лабораторні роботи» містить 5 лабораторних робіт, виконання яких передбачає пряме чи опосередковане використання ПЕМ

У розділі 8 наведено 29 задач із докладними рішеннями та 10 задач для самостійного вирішення.

Автор висловлює щирі подяки рецензентам посібника: доктору техн. наук, лауреату Державної премії України, професору В. М. Бересневу та доктору фіз.-мат. наук, лауреату Державної премії України, С. І. Шевченку за цінні зауваження щодо змісту посібника, а також інженеру Н. А. Резнику за допомогу при проведенні електронно-мікроскопічних досліджень.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОСВІЧУВАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

1.1. Електронний промінь

Електрон - елементарна частка з масою спокою $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг і від'ємним зарядом, абсолютна величина якого $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Спрямований потік електронів утворює електронний промінь. Джерелом електронного променя в просвічувальному електронному мікроскопі (ПЕМ) є катодний вузол (електронна гармата (рис. 1.1)), що складається з катода, анода і фокусуючого електрода (циліндра Венельта). Між катодом і анодом прикладається висока прискорююча напруга U .

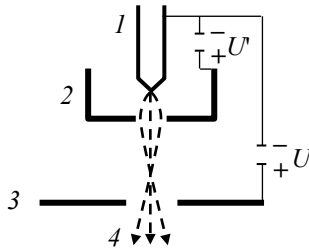


Рисунок 1.1 – Принципова схема катодного вузла мікроскопа:
1 – катод; 2 – фокусуючий електрод; 3 – анод; 4 – електронний промінь; U' - напруга між катодом і фокусуючим електродом; U – прискорювальна напруга між катодом та анодом

Електрони, як і всі елементарні частинки, мають властивості і частинок, і хвиль (т. зв. «корпускулярно-хвильовий дуалізм»). Довжина хвилі електрона визначається формулою де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.1)$$

де p є імпульс електрона, h є стала Планка ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). Без урахування релятивістських ефектів у просторі, вільному від електромагніт-

тних полів, електрон, що пройшов різницю потенціалів U , набуває швидкості v і кінетичної енергії $\frac{m_0 v^2}{2} = eU$. При цьому імпульс електрона

$p = m_0 v = \sqrt{2m_0 eU}$ і згідно (1.1):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}}. \quad (1.2)$$

Після підстановки до (1.2) числових значень фундаментальних констант отримуємо наближений вираз для розрахунку λ :

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot U}} = \sqrt{\frac{1,5}{U}} \text{ нм}, \quad (1.3)$$

де U вимірюється у вольтах. Більш точний вираз λ , що враховує релятивістські ефекти, має вигляд:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2} \right)}}, \quad (1.4)$$

де c - швидкість світла у вакуумі ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$). Залежність довжини хвилі електронів λ та релятивістської поправки $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ від прискорювальної напруги U наведено у табл. 1.1 та на рис. 1.2.

Таблиця 1.1 - Залежність довжини хвилі електронів λ і релятивістської поправки $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ від прискорювальної напруги U

U , кВ	λ , нм		$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$, %
	Без урахування релятивістських ефектів	З урахуванням релятивістських ефектів	
25	0,00775	0,00767	1,0
50	0,0055	0,0054	1,9
75	0,0045	0,0043	4,7
100	0,0039	0,0037	5,4
125	0,0035	0,0033	6,1

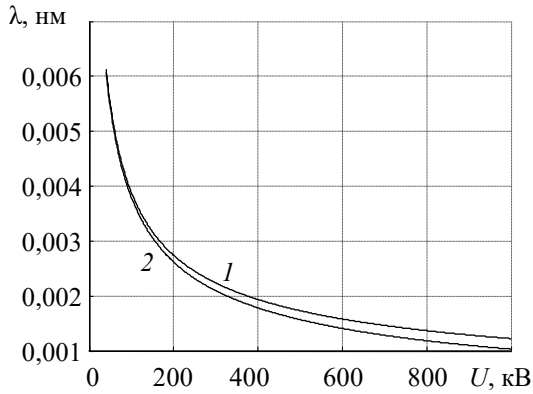


Рисунок 1.2 – Залежність довжини хвилі електронів λ від прискорюючої напруги U : 1 – без релятивістської поправки; 2 – з релятивістською поправкою

Аналіз даних табл. 1.1 та рис. 1.2 показує, що із зростанням U довжина хвилі електронів монотонно зменшується. При цьому роль релятивістських ефектів, що призводять до зменшення λ , зростає.

1.2. Заломлення електронних променів

На межі розділу вакуум - кристал електронні промені переломлюються, оскільки довжина хвилі електрона залежить від внутрішнього потенціалу кристала. Показник заломлення кристала визначається виразом

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda_V} = \frac{k_V}{k_0}, \quad (1.5)$$

де λ_0 і λ_V є відповідно довжини хвиль електрона у вакуумі та кристалі з середнім внутрішнім потенціалом V_0 . Довжинам хвиль λ_0 і λ_V відповідають хвильові числа $k_0 = \frac{1}{\lambda_0}$ та $k_V = \frac{1}{\lambda_V}$

При нерелятивістських швидкостях хвильова функція ψ електрона, що проходить через кристал із середнім внутрішнім потенціалом V_0 , задовольняє рівняння Шредінгера для стаціонарних станів:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_0} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + (eU + eV_0) \psi = 0, \quad (1.6)$$

де eU – повна, а eV_0 – потенційна енергія електрона. Рівняння (1.6) має розв’язання у вигляді плоских хвиль типу

$$\Psi = A \exp(2\pi i k x). \quad (1.7)$$

Після підстановки (1.7) в (1.6) отримаємо, що в області кристала

$$k_v = \frac{1}{h} \sqrt{2m_0 e(U + V_0)}. \quad (1.8)$$

В області вакууму, де $V_0 = 0$, згідно (1.8)

$$k_0 = \frac{1}{h} \sqrt{2m_0 eU}. \quad (1.9)$$

Після підстановки (1.8) і (1.9) в (1.5) отримаємо вираз для показника заломлення n :

$$n = \frac{k_v}{k_0} = \frac{\frac{1}{h} \sqrt{2m_0 e(U + V_0)}}{\frac{1}{h} \sqrt{2m_0 eU}} = \sqrt{1 + \frac{V_0}{U}}. \quad (1.10)$$

Вираз (1.10) дозволяє знайти значення показника заломлення електронних променів для кристала із середнім внутрішнім потенціалом V_0 . Оскільки $V_0 \ll U$, то значення n трохи більше одиниці. Наприклад, при $U = 50$ кВ і $V_0 = 30$ В згідно (1.10) показник заломлення $n \approx 1,003$.

1.3. Фокусування електронних променів

Для фокусування електронних променів речовина не використовується через близькість його показника заломлення до одиниці та сильного розсіяння електронів. Змінює траєкторію електронів у пучку як електричне, так і магнітне поле. У сучасних електронних мікроскопах фокусування електронних променів здійснюється магнітними лінзами.

Магнітне поле у лінзі є неоднорідним. Воно має циліндричну симетрію і створюється соленоїдом, яким протікає постійний електричний струм. Для концентрації магнітного поля в малому обсязі соленоїд поміщається в панцир з полюсними наконечниками з феромагнітного матеріалу, що володіє високою магнітною проникністю (рис. 1.3). Вісь симетрії магнітного поля збігається з оптичною віссю лінзи. Положення фокусу на оптичній осі залежить від сили струму в соленоїді.

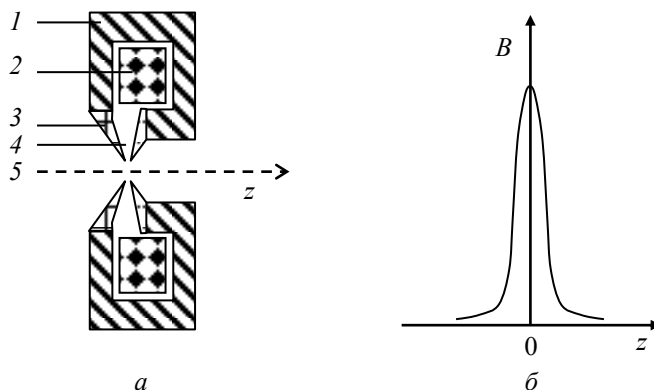


Рисунок 1.3 – Схема конструкції магнітної лінзи (а) та розподіл магнітної індукції B вздовж оптичної осі z (б):

I – залізний сердечник; 2 – обмотка соленоїда; 3 – полюсні наконечники; 4 – магнітний зазор; 5 – оптична вісь

На електрон, що рухається зі швидкістю v в магнітному полі з індукцією B діє сила Лоренца:

$$F = -e[vB]. \quad (1.11)$$

Згідно (1.11) сила F не має компоненти в напрямку v , внаслідок чого абсолютна величина швидкості електрона не змінюється. Абсолютна величина сили, що діє на електрон, визначається рівнянням $F = -evB \sin(\kappa)$, де κ – кут між v та B . В однорідному магнітному полі еле-

ктрон рухається по колу (якщо $\kappa = 0$) або спіралі постійного радіусу (якщо $\kappa \neq 0$). У цьому випадку фокусування електронних променів не відбувається.

Ефект фокусування спостерігається у неоднорідному магнітному полі з осовою симетрією. У циліндричних координатах, що задаються ортами $\mathbf{e}_r$, $\mathbf{e}_\phi$ і $\mathbf{e}_z$ (рис. 1.4, а), сила F , швидкість електрона $\mathbf{v}$ та індукція магнітного поля B будуть записані як

$$\mathbf{F} = F_r \mathbf{e}_r + F_\phi \mathbf{e}_\phi + F_z \mathbf{e}_z; \quad (1.12, \text{ а})$$

$$\mathbf{v} = v_r \mathbf{e}_r + v_\phi \mathbf{e}_\phi + v_z \mathbf{e}_z; \quad (1.12, \text{ б})$$

$$B = B_r \mathbf{e}_r + B_\phi \mathbf{e}_\phi + B_z \mathbf{e}_z, \quad (1.12, \text{ в})$$

де F_r , F_ϕ , F_z - компоненти магнітної сили; v_r , v_ϕ , v_z - компоненти швидкості та B_r , B_ϕ , B_z - компоненти магнітної індукції вздовж координатних осей $\mathbf{e}_r$, $\mathbf{e}_\phi$ и $\mathbf{e}_z$ (тобто. радіальні, тангенціальні та осеві компоненти векторів відповідно). В силу циліндричної симетрії магнітного поля $B_\phi = 0$ і згідно з (1.11) та (1.12, а - 1.12, в) компоненти сили, що діє на електрон, будуть записані у вигляді:

$$F_\phi = -e(v_z B_r - B_z v_r); \quad (1.13, \text{ а})$$

$$F_r = -e v_\phi B_z; \quad (1.13, \text{ б})$$

$$F_z = e v_\phi B_r. \quad (1.13, \text{ в})$$

Рис. 1.4 б пояснює фокусуючу дію неоднорідного магнітного поля на пучок електронів у формі порожнистого циліндра. На вході в канал магнітної лінзи під впливом тангенціальної F_ϕ (1.13, а) і радіальної F_r (1.13, б) компонент магнітної сили електрони починають обертатися навколо оптичної осі. Під впливом осової складової F_z (1.13, в) на виході з каналу електрони збираються в точці, що лежить на оптичній осі.

Обертання електронів навколо оптичної осі призводить до повороту зображення об'єкта на деякий кут χ , що залежить від сили струму в котушці лінзи. Наближено оцінити можна за формулою

$$\chi = \frac{0,15}{\sqrt{eU}} \int_z B_z dz, \quad (1.14)$$

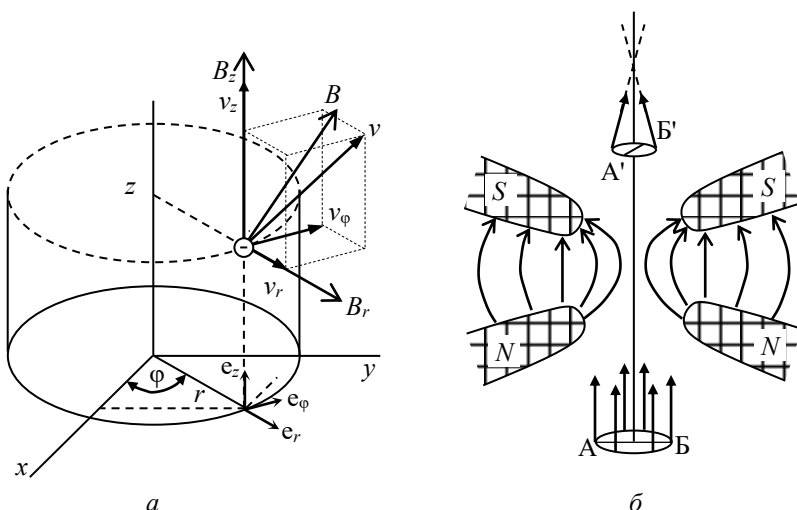


Рисунок 1.4 – Дія магнітної лінзи на рух електронів: *а* – Компоненти швидкості електрона $\mathbf{v}$ і магнітного поля $\mathbf{B}$ в циліндричній системі координат, що задається ортами $\mathbf{e}_r$, $\mathbf{e}_\phi$ і $\mathbf{e}_z$. *б* – Фокусування циліндричного пучка електронів магнітним полем, створюваним полюсними наконечниками N - S . Поворот лінії А-Б для пучка, що входить в канал лінзи в положення А'-Б' для пучка, що виходить з каналу, відображає обернення електронів навколо оптичної осі

де Z є довжина шляху електрона через лінзу. Наприклад, електрони з енергією $eU = 100$ кеВ, пройшовши відстань $Z = 0,5$ см у полі $B_z = 10$ кГс, будуть повернені на кут $\chi \approx 2,5$ рад. Рис. 1.5 ілюструє різницю між поворотом зображення кристала α -МоО₃ щодо дифракційної картини при силі струму проміжної лінзи 123 мА (рис. 1.5, *а*) і 140 мА (рис. 1.5, *б*).

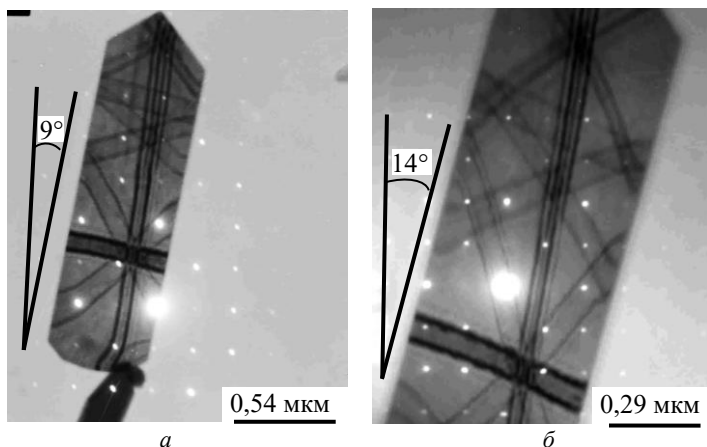


Рисунок 1.5 – Подвійні експозиції дифракції від виділеної ділянки (значення струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}}=100$ мА) та світлопольних зображень кристала MoO_3 , отриманих при $I_{\text{пром}}=123$ мА (а) та $I_{\text{пром}}=140$ мА (б)

1.4. Недосконалості (аберації) магнітних лінз

Магнітні лінзи мають аберації, які погіршують якість електронно-мікроскопічного зображення. Головним дефектом об'єктивної лінзи мікроскопа є сферична аберація. Вона проявляється в тому, що промені, які йдуть поблизу оптичної осі лінзи (параксіальні промені) фокусуються далі тих променів, які йдуть далеко від оптичної осі (не параксіальних променів). Параксіальні електрони збираються у фокусі на відстані f від центру лінзи в площині гауссового зображення (рис. 1.6, а). Не параксіальні електрони збираються на відстані f_1 від центру лінзи. Ці електрони, що йдуть під кутом α до оптичної осі, окреслюють у площині зображення диск розсіювання радіусом r_s

$$r_s = C_s \alpha^3, \quad (1.15)$$

де C_s – коефіцієнт сферичної аберації лінзи ($C_s \sim 1-3$ мм). Це призводить до того, що точки в площині предмета буде відповідати кружок у площині зображення. Тому зображення об'єкта стає не різким. Сферична аберація може бути зменшена за рахунок використання сильної магнітної лінзи з малою фокусною відстанню f і апертурною діафрагмою, що обмежує число непараксіальних електронів.

Хроматична аберація обумовлена тим, що електрони, які формують зображення, мають різну енергію E . Розкид енергій ΔE пов'язаний з нестабільністю прискорюючої напруги U , непружним розсіянням електронів у зразку, відмінністю швидкостей електронів, що вилітають з катода, та ін. Повільні електрони заломлюються лінзою сильніше, ніж швидкі (рис. 1.6, б). За рахунок хроматичної аберації точки в площині предмета буде відповідати в площині зображення кружок розсіювання радіусом r_c

$$r_c = C_c \alpha \frac{\Delta E}{E}, \quad (1.16)$$

де C_c – коефіцієнт хроматичної аберації лінзи ($C_c \approx 2,2$ мм). Зменшенню хроматичної аберації сприяє підвищення і стабілізація прискорюючої напруги, а так само, як і у разі сферичної аберації, використання сильної магнітної лінзи з малою фокусною відстанню f і апертурною діафрагмою, що обмежує число непараксіальних електронів.

Астигматизм виникає при порушенні осьової симетрії магнітного поля об'єктивної лінзи. Причиною служить неточність механічної обробки та структурна неоднорідність (наявність включень) матеріалу, з якого виготовляються полюсні наконечники. Параксіальні пучки, що у перпендикулярних площинах і які перетинаються по оптичній осі, фокусуються на різних відстанях від лінзи. Це призводить до того, що точка об'єкта в площині зображення перетворюється на еліпс, що викликає розмиття зображення. Астигматизм усувається коригуючими котушками (стигматорами), магнітне поле яких перпендикулярно до оптичної осі і магнітному полю об'єктивної лінзи.

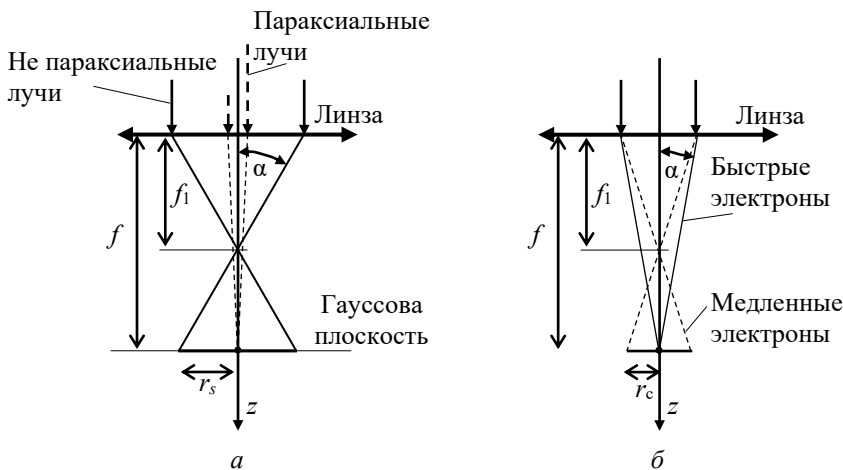


Рисунок 1.6 – Схема ходу променів при сферичній (а) та хроматичній (б) аберації

1.5. Граничне розрішення ПЕМ

Граничне розрішення електронного мікроскопа δ - це найменша лінійна відстань між двома точками об'єкта, починаючи з якої їх ще можна побачити роздільно на електронно-мікроскопічному зображенні (рис. 1.7, а). Величина, яка зворотна δ , є роздільна здатність електронного мікроскопа. Висока роздільна здатність відповідає малому граничному розрішенню. Відповідно до критерію Релея зображення двох прилеглих точок можна бачити окремо, якщо центр дифракційної плями кожного із зображень перетинається з краєм першого темного кільця іншого. У цьому випадку найменша інтенсивність випромінювання J між зображеннями роздільних точок об'єкта складе 74 % від інтенсивності випромінювання кожної точки (рис. 1.7, а).

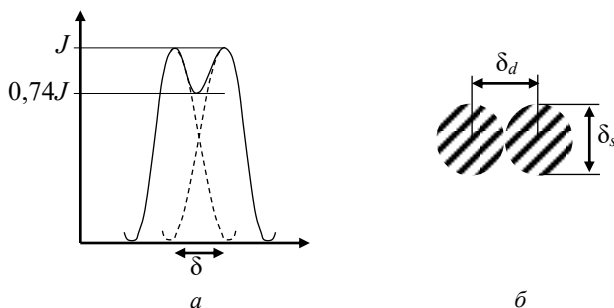


Рисунок 1.7 – Роздільне зображення двох точок за критерієм Релея (а) і умова, що забезпечує оптимальне розрішення, коли дифракційна межа розрішення δ_d дорівнює абераційній межі розрішення δ_s (b)

Граничне розрішення визначається як дифракційним граничним розрішенням δ_d , так і абераційним граничним розрішенням δ_s . Відповідно до критерію Релея $\delta_d = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}$, де α – апертура лінзи (рис. 1.6), n – показник заломлення середовища, в яку поміщений об'єкт. Оскільки у вакуумі $n = 1$ і $\sin \alpha \approx \alpha$ при малих α , отримуємо:

$$\delta_d = \frac{0,61\lambda}{\alpha}. \quad (1.17)$$

Наявність абераційного граничного розрішення δ_s обумовлено явищем сферичної аберації. Вплив хроматичної аберації при високій стабільності прискорюючої напруги значно менше, ніж сферичної аберації. Відповідно (1.15) діаметр кружка розсіювання $\delta_s = 2C_s \alpha^3$. Отже, зі збільшенням апертурного кута дифракційна межа граничного розрішення зменшується $\sim \alpha^{-1}$, а абераційна межа граничного розрішення збільшується $\sim \alpha^3$. Таким чином граничне розрішення електронного мікроскопа лімітується максимальним значенням з двох величин δ_d і δ_s . Вважа-

ється, що оптимальна δ буде при $\delta_d = \delta_s$ (рис. 1.7, б). З урахуванням (1.16) та (1.17) оптимальна величина апертури об'єктивної лінзи

$$\alpha_{\text{opt}} = \sqrt[4]{\frac{0,61\lambda}{2C_s}}. \quad (1.18)$$

Після підстановки виразу (1.18) в (1.17) отримаємо, що граничне розрішення електронного мікроскопа

$$\delta = \sqrt[4]{1,22C_s\lambda^3} \approx \sqrt[4]{C_s\lambda^3}. \quad (1.19)$$

Чисельні значення величини оптимальної апертури α_{opt} і граничного розрішення δ при різних значеннях прискорюючої напруги U і коефіцієнту сферичної аберації лінзи C_s наведені в табл. 1.2. Аналіз даних, наведених у цій таблиці, показує, що зі збільшенням прискорюючої напруги електронної гармати U величина оптимальної апертури α_{opt} і граничного розрішення δ монотонно зменшуються. При зменшенні коефіцієнту сферичної аберації лінзи C_s зростає α_{opt} і зменшується δ .

Таблиця 1.2 – Залежність величини оптимальної апертури α_{opt} та граничного розрішення δ при різних значеннях прискорюючої напруги U та коефіцієнту сферичної аберації лінзи C_s

U , кВ	λ , нм	$C_s = 3,3$ мм		$C_s = 1,5$ мм	
		α_{opt} , рад	δ , нм	α_{opt} , рад	δ , нм
25	0,00767	0,0051	1,10	0,0063	0,91
50	0,0054	0,0047	0,85	0,0057	0,70
75	0,0043	0,0045	0,72	0,0055	0,59
100	0,0037	0,0043	0,64	0,0052	0,53
125	0,0033	0,0042	0,59	0,0051	0,48

Існують два способи експериментального визначення граничного розрішення електронного мікроскопа.

1. Визначення δ по точках (визначення граничного розрішення за точковими деталями об'єкта). Використовують тонкі аморфні плівки з

контрастними кластерами металу. На електронно-мікроскопічному зображенні об'єкта вимірюють мінімальну відстань між двома сусідніми мікрочастинками («точками»), які видно окремо згідно з критерієм Релея (рис. 1.7, *a*). На рис. 1.8, *a* наведений знімок конденсованої острівцевої плівки сплаву платина – іридій. Точки, відповідні найкращому розрішенню, відзначені лініями.

2. Визначення δ по решітці (визначення граничного розрішення по лініях, що відображають кристалічну решітку об'єкта). Використовують тонкі кристали металу в такій орієнтації, коли на електронно-мікроскопічному зображенні «дозволені» площини з мінімальною міжплощинною відстанню. На рис. 1.8, *б* наведено знімок конденсованої монокристалічної плівки золота із зображенням площин (200), для яких міжплощинна відстань $d_{200} = 0,204$ нм.

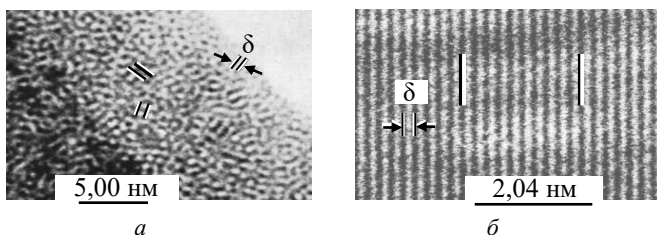


Рисунок 1.8 – Визначення граничного розрішення електронного мікроскопа по точках (*a*) та по решітці (*б*)

1.6. Глибина різкості ПЕМ

Глибина різкості мікроскопа – це інтервал переміщень об'єкта Δh у напрямі, перпендикулярному його площині, коли деталі об'єкта видно досить різко. Будь-який зразок має кінцеву товщину. Якщо точка *A* об'єкта лежить у площині, яка на Δh вище (або нижче) пов'язаної площини

(рис. 1.9), то в площині зображення вона стає кружком розсіювання радіусом x' . Точка A_0 , що лежить у пов'язаній площині, у площині зображення відображається точкою A_0' . На рис. 1.9 лінзи, що формують зображення в ПЕМ, схематично замінені однією «еквівалентною лінзою». Промінь, що виходить із точки A , фокусується вище, ніж промінь, що виходить із точки A_0 . Кружку розсіювання радіусом x' у пов'язаній площині відповідає кружок радіусом $x = \Delta h \cdot \operatorname{tg} \alpha$. Вважаючи, що максимальний кут $\alpha = \alpha_a$ (апертурний кут), а $x = \delta$ (розрішення мікроскопа), то

$$\Delta h = \frac{\delta}{\alpha_a}. \quad (1.20)$$

Наприклад, якщо $\alpha_a = 2 \cdot 10^{-3}$ рад, а $\delta = 2$ нм, то згідно з (1.20) глибина різкості $\Delta h = 1000$ нм, що значно перевищує типову товщину зразків, досліджуваних методами ПЕМ ($h \leq 200$ нм).

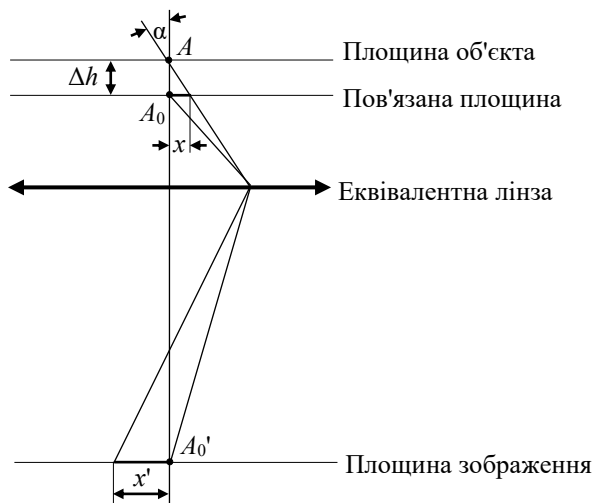


Рисунок 1.9 – Схема ходу променів, що ілюструє глибину різкості ПЕМ

1.7. Розсіювання електронів

Електронний промінь у результаті взаємодії з речовиною об'єкта дослідження містить інформацію про об'єкт. При високих прискорювальних напругах електронні промені мають довжину хвилі, значно меншу міжатомних відстаней в об'єкті (рис. 1.2). На об'єктах, що досліджуються методами ПЕМ (тонкі плівки та фольги), вони переважно розсіюються та дифрагують.

1.7.1. Пружне розсіювання електронів на ізольованому атомі

Потік електронів, що рухається до атома вздовж осі x , може бути описаний плоскою хвилею типу (1.7). Розсіяний атомом потік електронів описується сферичною хвилею, яка в точці, що задається радіус вектором r , уявна як $r^{-1}f(\theta)\exp(2\pi ikr)$. Амплітуда атомного розсіювання $f(\theta)$ задає число електронів, розсіяних за одиницю часу всередині даного тілесного кута. Вона визначається таким рішенням рівняння Шредінгера (1.6), яке на великих відстанях r від розсіювального атома характеризує падаючу і розсіяну хвилю, тобто

$$\Psi \sim A\exp(2\pi i kx) + r^{-1}f(\theta)\exp(2\pi ikr). \quad (1.21)$$

Оскільки $V_0 \ll U$, то використовується перше борнівське наближення і амплітуда атомного розсіювання розраховується за рівнянням

$$f(\theta) = \frac{m_0 e_2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_R), \quad (1.22)$$

де Z – атомний номер і f_R – фактор атомного розсіювання для рентгенівських променів. Екранування ядра електронами оболонки атома зменшує ефективний заряд ядра: замість Z у виразі (1.22) фігурує множник $(Z - f_R)$. Перший доданок у цьому множнику обумовлено розсіюванням на ядрі, другий – розсіюванням на електронній хмарі. Так як $f(\theta)$ пропорційна Z і $(\sin \theta)^{-2}$, то амплітуда розсіювання зменшується зі збільшенням кута θ і збільшується зі зростанням атомного номера елемента (рис.

1.10), причому розсіювання на ядрі значно сильніше, ніж на електронній оболонки атома.

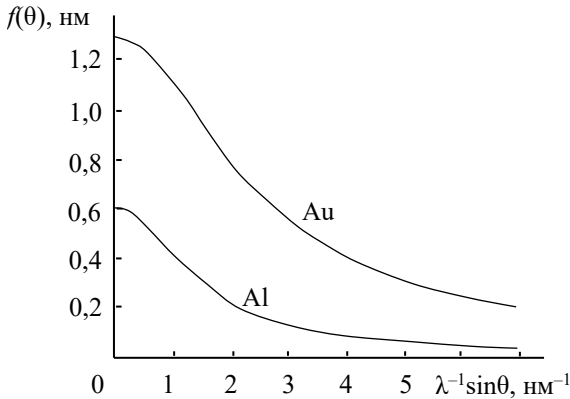


Рисунок 1.10 – Залежність амплітуди розсіювання електронів на ізолюваному атомі $f(\theta)$ від $\lambda^{-1} \sin \theta$ для алюмінію ($Z=12$) та золота ($Z=79$)

1.7.2. Розсіювання електронів на елементарній комірці кристала

На рис. 1.11 представлені атоми з координатами 000 і $\mathbf{r}_j$ елементарної комірки кристала. Падаюча на комірку хвиля характеризується хвильовим вектором $\mathbf{k}$, а розсіяна – хвильовим вектором $\mathbf{k}'$. Між хвилями, розсіяними атомами з координатами 000 і $\mathbf{r}_j$ є різниця ходу $\mathbf{a}-\mathbf{b}=\lambda(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_j$, внаслідок чого виникає різниця фаз $\Delta\varphi=-2\pi(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_j$. У цьому випадку амплітуда розсіювання електронів на елементарній комірці кристала, коли $r \gg r_j$ визначається формулою

$$\Phi = r^{-1} \exp(2\pi i k r) \sum f_j(\theta) \exp[-2\pi i (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{r}_j], \quad (1.23)$$

де $f_j(\theta)$ – амплітуда атомного розсіювання на атомі з номером j , а підсумовування проводиться у всіх атомах елементарного осередку кристала.

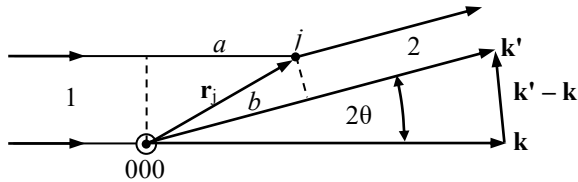


Рисунок 1 – Розсіюння електронів на елементарній комірці з атомом, розташованим у точці $\mathbf{r}_i$: 1 – хвиля, що падає; 2 – розсіяна хвиля

Подаємо вираз (1.23) у вигляді двох співмножників

$$\Phi = r^{-1} \exp(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}) \cdot F(\theta), \quad (1.24)$$

де перший співмножник - фактор поширення, а другий - структурний фактор елементарної комірки

$$F(\theta) = \sum f_j(\theta) \exp[-2\pi i (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{r}_j]. \quad (1.25)$$

Структурний фактор $F(\theta)$ відіграє ключову роль у розсіюванні електронів на сукупності елементарних комірок. У загальному випадку це комплексна величина, що характеризує залежність амплітуди розсіювання від числа і розташування атомів в елементарній комірці кристала. Чинник розповсюдження $r^{-1} \exp(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r})$ у розрахунках, зазвичай, опускається.

1.7.3. Сфера Евальда та дифракційна помилка

При розсіюванні електронів на кристалічних площинах з індексами Міллера (hkl) інтенсивний дифрагований промінь утворюється в тому випадку, коли $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ (1.25) дорівнює дифракційному вектору $\mathbf{g}_{hkl}$ (вектору зворотної ґрати):

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*. \quad (1.26)$$

Базисні вектори зворотної решітки $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ визначаються базисними векторами $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ і об'ємом Ω елементарної комірки прямої кристалічної решітки згідно зі співвідношенням:

$$\mathbf{a}^* = [\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}] \Omega^{-1}, \quad \mathbf{b}^* = [\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}] \Omega^{-1}, \quad \mathbf{c}^* = [\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}] \Omega^{-1}; \quad (1.27)$$

$$\Omega = (\mathbf{a}[\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}]) = (\mathbf{b}[\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}]) = (\mathbf{c}[\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}]). \quad (1.28)$$

Дифракційний вектор $\mathbf{g}_{hkl}$ перпендикулярний площинам (hkl) , а його модуль $g_{hkl} = (d_{hkl})^{-1}$, де d_{hkl} є відповідна міжплощинна відстань у кристалі.

Для визначення умов відображення будується так звана сфера відбиття (сфера Евальда). З центру O , що збігається з одним із вузлів зворотної решітки (рис. 1.12), проводиться вектор $-\mathbf{k}$. З точки C , що збігається з кінцем вектора $\mathbf{k}$, будується сфера радіусом $k = \lambda^{-1}$. Це є сфера Евальда. Кожна точка на сфері Евальда є кінцем вектора $\mathbf{k}'$ можливої розсіяної хвилі. Якщо вектор $\mathbf{OH} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ збігається з вектором зворотної решітки $\mathbf{g}$, то матиме місце сильне брегівське відбиття.

Значення довжин хвиль λ електронів для ряду прискорювальних напруг U наведені в табл. 1.1. Величини, зворотні λ , є радіуси сфер відбиття k (табл. 1.3). Згідно з даними цієї таблиці, величина k зі зростанням прискорюючої напруги U збільшується.

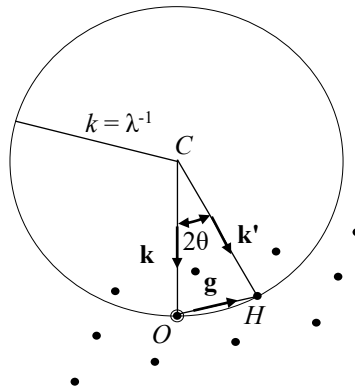


Рисунок 1.12 – Сфера Евальда та вузли зворотної решітки кристала

Таблиця 1.3 – Залежність радіусу сфери Евальда k від прискорювальної напруги U

U , кВ	25	50	75	100	125
$k = \lambda^{-1}$ (нм $^{-1}$)	130,38	185,19	232,56	270,27	303,03

Відповідно до рис. 1.11 модуль дифракційного вектора $g_{hkl} = 2k\sin\theta$. Оскільки $g_{hkl} = d_{hkl}^{-1}$ і $k = \lambda^{-1}$, то для сильного відбиття отримуємо закон Брегга:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda. \quad (1.29)$$

Брегівські кути малі і становлять соті частки радіана.

Відхилення кристала на кут $\Delta\theta$ від брегівського положення у зворотній ґраті характеризується вектором дифракційної помилки $\mathbf{s}$ (рис. 1.13), отже $\mathbf{g} + \mathbf{s} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Для сильного відбиття, коли виконується закон Брегга (1.29), вузол зворотної ґрати перебуває на сфері Евальда і дифракційна помилка $s = 0$ (рис. 1.13, а). Якщо вузол зворотної решітки знаходиться поза сферою Евальда (рис. 1.13, б), то $s < 0$, якщо всередині сфери Евальда (рис. 1.13, в), то $s > 0$.

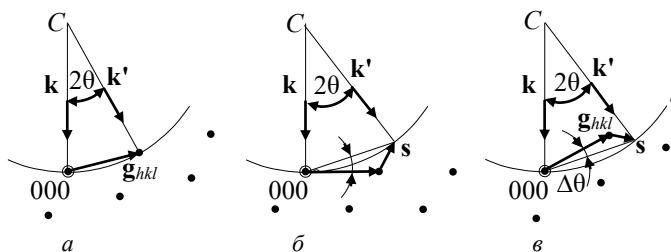


Рисунок 1.13 – До визначення дифракційної помилки $\mathbf{s}$:
 $a - s = 0$; $б - s < 0$; $в - s > 0$

1.7.4. Вплив структурного фактора на дифракцію електронів

Якщо $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{g}$, то вираз (1.25) для структурного фактора можна переписати в координатах зворотної решітки:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\theta) \exp[-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)]; \quad (1.30)$$

де u_j, v_j, w_j – дробові координати атома з номером j , а $f_j(\theta)$ – амплітуда розсіювання j -го атома на кут θ . Для кристалів з центром симетрії синусоїдальні члени в (1.30) скорочуються, а амплітуду розсіювання $f(\theta)$ можна винести за знак підсумовування:

$$F_{hkl} = f(\theta) \sum_j \cos 2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j). \quad (1.31)$$

Для деяких вузлів зворотної решітки $F_{hkl} = 0$ і, отже, брегівське відбиття не відбувається. Наприклад, в комірці ГЦК (Al, Au) дробові координати вузлів решітки $[[u_j v_j w_j]]$ приймають значення $[[000]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$, а індекс j змінюється від 1 до 4. Виконавши в (1.31) відповідні підстановки, отримаємо:

$$F_{hkl} = f(\theta)[1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+l)]. \quad (1.32)$$

Аналіз виразу (1.32) показує, що коли індекси h, k, l мають різну парність, то $F_{hkl} = 0$ і, отже, брегівське відбиття відсутнє. Воно присутнє якщо індекси h, k, l мають однакову парність (чи всі парні, чи всі непарні). І тут $F_{hkl} = 4f(\theta)$.

Для кристалів Al та Au у табл. 1.4 наведені значення міжплощинних відстаней d_{hkl} і табульовані значення $f(\theta)$ в залежності від $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, а

також обчислені за (1.32) структурні фактори F_{hkl} . Аналіз даних, наведених у таблиці, показує, що зі збільшенням атомного номера Z елемента та зі зменшенням суми квадратів індексів Міллера $h^2 + k^2 + l^2$ величина F_{hkl} зростає.

На кільцевій електронограмі від полікристалічного зразка будуть присутні лише ті лінії, для яких $F_{hkl} \neq 0$. Наприклад, для кристала зі структурою ГЦК присутні відображення від кристалічних площин з ін-

дексами Міллера однакової парності: 111; 200; 220; 311; 222; 400; 331; 420 і т.п. (Рис. 1.14, *а*). Для кристала зі структурою ОЦК присутні відображення від кристалічних площин, для яких сума індексів парна: 110; 200; 211; 220; 310; 222; 321; 400; і т.п. (Рис. 1.14, *б*).

Таблиця 1.4 – Значення атомних амплітуд розсіювання $f(\theta)$ і структурних факторів F_{hkl} при різних значеннях індексів Міллера площин, що відбивають для алюмінію і золота

hkl	Al ($Z = 13$)				Au ($Z = 79$)			
	d_{hkl} (Å)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (Å ⁻¹)	$f(\theta)$ (Å)	F_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (Å ⁻¹)	$f(\theta)$ (Å)	F_{hkl} (Å)
111	2,338	0,21	2,30	9,20	2,355	0,21	7,92	31,68
200	2,024	0,25	1,73	6,92	2,039	0,26	6,60	26,40
220	1,431	0,35	1,11	4,44	1,442	0,35	4,78	19,12
311	1,221	0,41	0,93	3,72	1,230	0,41	4,14	16,56

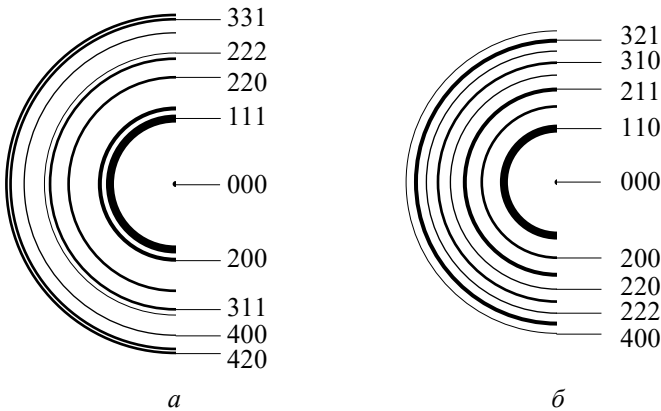


Рисунок 1.14 – Схеми електронограм від полікристалів зі структурою ГЦК(*а*) та ОЦК(*б*). Ширина півкільця умовно відображає інтенсивність електронної дифракції

На картинах електронної дифракції на тонких (товщиною ≤ 4 нм) монокристалічних плівках у ряді випадків є відображення, які заборонені структурним фактором. На рис. 1.15 наведена електронограма від тонкої плівки монокристалічного золота (~ 4 нм) в орієнтації (001), де видно відбиття різної парності (110, 310 та ін.), які заборонені структурним фактором F_{hkl} для кристалів з ГЦК решітками.

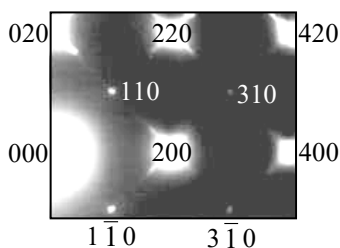


Рисунок 1.15 – Дифракція електронів на тонкому кристалі золота (~ 4 нм) в орієнтації (001)

Елементарна комірка ГЦК кристала Au в напрямку [001] містить два моношари. Тому, якщо число моношарів по [001] є парним, то в цьому напрямку кристал містить ціле число елементарних комірок, а якщо непарним – то число елементарних комірок є напівцілим. Є один «зайвий» моношар атомів золота, розташований на поверхні кристала. Дробні координати цих атомів $[[u_j \ v_j \ w_j]]$ приймають значення $[[000]]$ і $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, а індекс j змінюється від 1 до 2. У цьому випадку структурний фактор F_{hko} визначається виразом:

$$F_{hk0} = f(\theta) \sum_j \cos 2\pi i(hu_j + kv_j) = f(\theta) [1 + \cos \pi(h+k)]. \quad (1.33)$$

Аналіз структурного фактора показує, що якщо сума індексів $h+k$ є непарною, то $F_{hk0} = 0$ і, отже, відповідне відбиття відсутнє. Якщо сума індексів $h+k$ є парною, то $F_{hk0} = 2f(\theta)$ і, отже, відображення -110, 110, 3-10 і 310 «дозволені». Зі зростанням товщини плівки інтенсивність подібних відбиттів різко зменшується.

1.7.5. Амплітуда хвилі, дифрагованої на досконалому кристалі

У тому випадку, коли інтенсивність дифрагованого електронного променя значно менша за інтенсивність падаючого, для розрахунку амплітуди розсіяної хвилі використовується кінематичне наближення:

- а) товщина кристала менше довжини вільного пробігу електронів (не більше одного акту розсіювання на шляху електрона через кристал);
- б) не точне брегівське положення кристала (дифракційна помилка $s \neq 0$);
- в) немає взаємодії між первинною та дифрагованою хвилями.

Амплітуда хвилі Φ_g , що дифрагована на площинах кристала, які майже нормальні вектору $\mathbf{g}$, обчислюється для пучка, що пройшов через колонку всередині кристала (рис. 1.16.). Кристал розбивається на тонкі колонки, які перпендикулярні його поверхні. Оскільки електрони розсіюються на малі тілесні кути, то в межах кожної колонки дифракція відбувається незалежно. Передбачається, що величина дифракційної помилки s мала тільки для одного вузла зворотної решітки і тому є лише один дифрагований електронний промінь (так зване двопроменеве наближення).

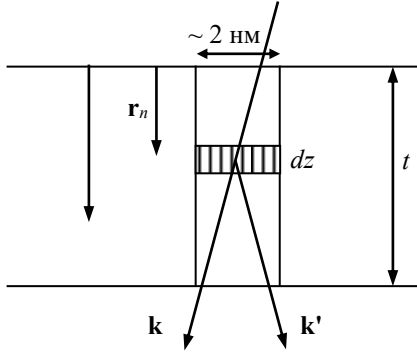


Рисунок 1.16 – Розбиття кристала на колонки, які перпендикулярні площині фольги

Нехай вектор $\mathbf{r}_n$ задає положення у кристалі елементарної комірки під номером n . Якщо дифрагована хвиля поширюється в напрямку, що слабо відрізняється від брегівського, то $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{g} + \mathbf{s}$.

$$\Delta\Phi_g = F_n(\theta) \exp[-2\pi i(\mathbf{g} + \mathbf{s})\mathbf{r}_n], \quad (1.34)$$

де $F_n(\theta)$ – структурний фактор комірки за номером n . Через малості кутів розсіювання можна приблизно вважати, що вектори $\mathbf{g}$ і $\mathbf{r}_n$ перпендикулярні і $(\mathbf{g}\mathbf{r}_n) = 0$. Вектори $\mathbf{s}$ і $\mathbf{r}_n$ паралельні осі z і $(\mathbf{s}\mathbf{r}_n) = sz_n$, де z_n – проекція $\mathbf{r}_n$ на вісь z . В цьому випадку формула (1.34) записується як

$$\Delta\Phi_g = F_n(\theta) \exp(-2\pi i sz_n). \quad (1.35)$$

Амплітуда Φ_g знаходиться підсумовуванням n вздовж колонки кристала. Після заміни підсумовування інтегруванням по z вираження для повної амплітуди дифрагованої хвилі має вигляд:

$$\Phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^t \exp(-2\pi isz) dz, \quad (1.36)$$

де t – товщина кристала, а ξ_g – екстинкційна довжина. Вона дорівнює подвоєної товщині кристалічного прошарку, що робить внесок у формування дифрагованого пучка. На відстані, що дорівнює ξ_g , електронний пучок повністю дифрагує.

Для розрахунку ξ_g у кінематичному наближенні використовується співвідношення

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_{hkl}}, \quad (1.37)$$

де V_c - об'єм елементарної комірки кристала. Для Al та Au у табл. 1.5 наведено значення V_c , а також обчислені за (1.37) значення ξ_g . Аналіз даних, наведених у таблиці, показує, що зі збільшенням атомного номера Z елемента та зі зменшенням суми квадратів індексів $h^2+k^2+l^2$ величина екстинкційної довжини ξ_g зменшується.

Таблиця 1.5 – Величини об'ємів елементарних комірок кристала V_c і екстинкційних довжин ξ_g при різних значеннях індексів Міллера площин для Al і Au

hkl	Al ($Z = 13$)		Au ($Z = 79$)	
	$V_c (\text{\AA})^3$	$\xi_g (\text{\AA})$	$V_c (\text{\AA})^3$	$\xi_g (\text{\AA})$
111	66,40	613	67,85	182
200		815		218
220		1270		301
311		1515		348

Після інтегрування (1.36) за координатою z для повної амплітуди дифрагованої хвилі отримуємо вираз:

$$\Phi_g = \frac{i\pi \sin(\pi ts)}{\xi_g \pi s} \exp(-i\pi st). \quad (1.38)$$

Квадрат модуля $\Phi_g \Phi_g^*$ є інтенсивність дифрагованої хвилі J_g . Відповідно до (1.38)

$$J_g = \frac{\pi^2 \sin^2(\pi ts)}{\xi_g^2 (\pi s)^2}. \quad (1.39)$$

Контрольні запитання

1. Як формується електронний промінь у просвічувальному електронному мікроскопі?
2. Поясніть залежність довжини хвилі електрона від прикортючої напруги U .
3. Як залежить значення показника заломлення n електронних променів для кристала із середнім внутрішнім потенціалом V_0 від напруги U ?
4. Чим у сучасних електронних мікроскопах здійснюється фокусування електронних променів?
5. У чому проявляється дія сферичної аберації об'єктивної лінзи мікроскопа?
6. Чим визначається граничне розрішення просвічувального електронного мікроскопа?
7. Яку роль грає структурний фактор $F(\theta)$ у розсіянні електронів на сукупності елементарних комірок кристала?
8. У якому разі для розрахунку амплітуди розсіяної хвилі використовується кінематичне наближення?
9. Що таке екстинкційна довжина ξ_g ?

2. ПРОСВІЧУВАЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ МІКРОСКОП

2.1. Основні складові ПЕМ

Схема основних складових колони просвічувального п'ятилінзового електронного мікроскопа наведена на рис. 2.1.

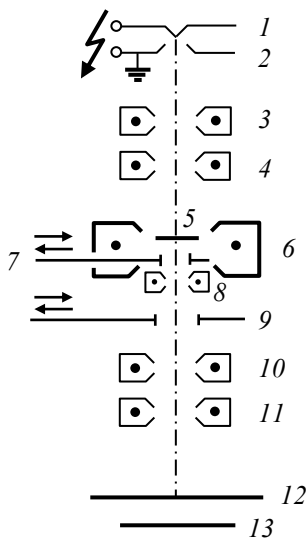


Рисунок 2.1 – Принципова схема колони п'ятилінзового електронного мікроскопа: 1 – катод; 2 – анод; 3 – короткофокусна конденсорна лінза; 4 – довгофокусна конденсорна лінза; 5 – зразок; 6 – об'єктивна лінза; 7 – апертурна діафрагма; 8 – стигматор об'єктивної лінзи; 9 – діафрагма мікродифракції (селекторна); 10 – проміжна лінза; 11 – проєкційна лінза; 12 – екран; 13 – фотопластинка

У верхній частині колони розташована освітлювальна система. До неї входять: катод, що емітує електрони за рахунок термоелектронної емі-

сії, та анод. Між катодом і анодом прикладається висока напруга, що прискорює електрони. Анод, що контактує з корпусом колони, для безпеки роботи заземлений. У освітлювальну систему входять також дві конденсорні лінзи - короткофокусна і довгофокусна. Конденсорні лінзи фокусують пучок електронів та направляють його на зразок, що підлягає дослідженню. Під час зйомки електронограм конденсорні лінзи фокусують пучок у крапку на екрані.

Найбільш відповідальна деталь електронного мікроскопа – об'єктивна лінза. Якістю її роботи визначається розрішення мікроскопа. Об'єктивна лінза дає приблизно 200-кратне збільшення. Зразок розташовують поблизу переднього фокусу об'єктивної лінзи. У задню фокальну площину об'єктивної лінзи вводять рухливу апертурну діафрагму, яка обмежує кількість пучків, що формують мікроскопічне зображення. Для корекції аберацій об'єктивної лінзи використовують стигматор. У площину проміжного зображення об'єктивної лінзи вводять діафрагму мікродифракції (селекторну діафрагму). Нею обмежується ділянка об'єкта, від якого виходить дифракційна картина в режимі мікродифракції.

У нижній частині колони знаходиться проєкційний блок, що складається з двох лінз - проміжної та проєкційної. Проєкційна лінза працює в постійному режимі - при незмінній величині струму, що протікає її обмоткою. Струм проміжної лінзи може змінюватися - його величиною задається збільшення на екрані. Проєкційний блок створює збільшення від 25 до 2000, що з урахуванням збільшення об'єктивної лінзи дає збільшення на екрані від 5 до 400 тис. Під екраном розташований магазин з фотопластинками.

2.2. Режими роботи мікроскопа

Просвічувальний електронний мікроскоп є багатофункціональним приладом, на якому можуть бути реалізовані такі види робіт.

- Мікроскопічна зйомка у прямому пучку (світле поле).
- Мікроскопічна зйомка в пучках, що дифрагували (темні поля).

- Зйомка електронограм при освітленні зразка електронним пучком великої площі (звичайна дифракція).

- Зйомка електронограм від малої обраної ділянки зразка, зображення якого спостерігається на екрані (мікродифракція).

Мікроскоп може бути забезпечений гоніометром, за допомогою якого можна нахиляти зразок щодо електронного пучка, і приставкою для нагрівання зразка безпосередньо в колоні мікроскопа. У режимі електронографа (рис. 2.2) включається тільки освітлювальна система - джерело електронів і конденсорні лінзи (або обидві, або тільки друга). Інші лінзи вимкнені.

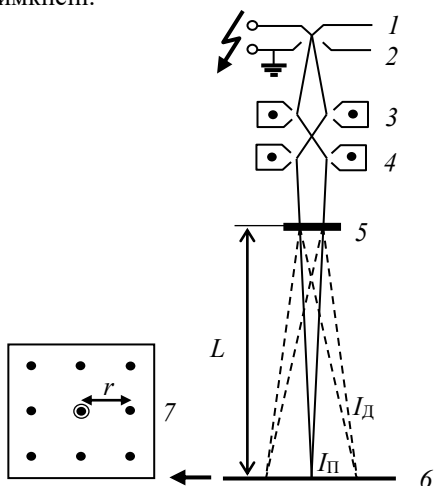


Рисунок 2.2 – Схема ходу променів мікроскопа в режимі звичайного електронографа: 1 – катод; 2 – анод; 3 – перша конденсорна лінза; 4 – друга конденсорна лінза; 5 – зразок; 6 – екран; 7 – приклад дифракційної картини, що спостерігається на екрані

У мікроскопічному режимі включаються всі лінзи мікроскопа. Схема ходу променів в області об'єктивної лінзи наведено на рис. 2.3.

Регулюючи струм збудження проміжної лінзи, можна здійснити два режими роботи мікроскопа. У першому режимі на екрані фокусується задня фокальна площина об'єктивної лінзи і спостерігається дифракційна картина від зразка (електронограма). У другому режимі на екран фокусується площина проміжного зображення, і тоді спостерігається збільшене зображення зразка.

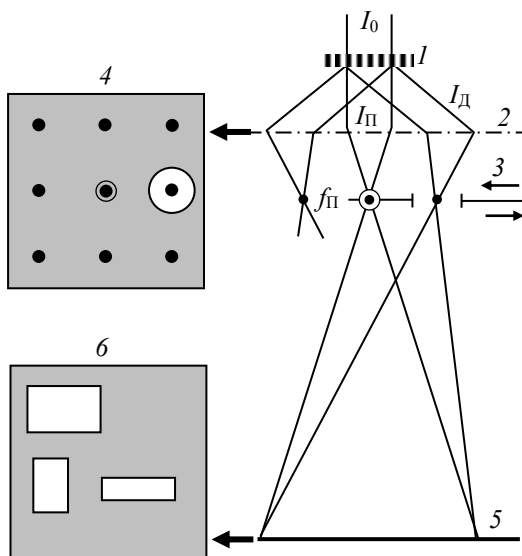


Рисунок 2.3 – Схема ходу променів зоні об'єктивної лінзи: 1 – зразок; 2 – середня площина об'єктивної лінзи; 3 – апертурна діафрагма, що переміщається у задній фокальній площині об'єктивної лінзи; 4 – дифракційна картина в задній частині фокальної площини лінзи; 5 – площина проміжного зображення; 6 – мікроскопічна картина, що формується у площині проміжного зображення

Всі зміни режимів роботи електромагнітних лінз і відповідно регулювання (збільшення, фокусування, перехід від мікроскопічного режиму до дифракційного) здійснюють, змінюючи струм збудження лінз. Рукоятки керування лінзами розташовані на пульті мікроскопа. Якщо апертурна діафрагма пропускає лише прямий пучок, то зображення є світлопольним. Якщо апертурна діафрагма розташована так, що в неї проходить тільки дифрагуючий пучок, то зображення є темнопольним.

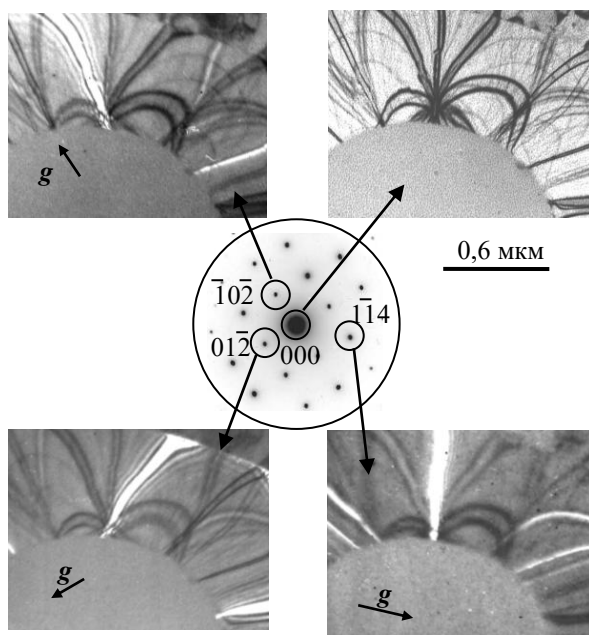


Рисунок 2.4 – Картина мікродифракції (у центрі, контраст інвертований) та електронно-мікроскопічні знімки у світлому та темному полі кристала Cr_2O_3

Мікродифракційний режим (рис. 2.5) призначений для отримання електронogram від обраної мікроскопічної ділянки зразка, зображення які розглядають на екрані мікроскопа.

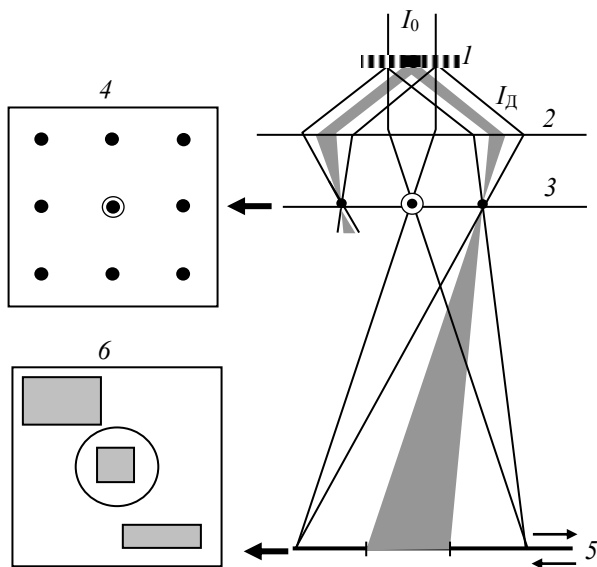


Рисунок 2.5 – Схема здійснення режиму мікродифракції: 1 – зразок; 2 – середня площина об'єктивної лінзи; 3 – задня фокальна площина; 4 – вид дифракційної картини у задній фокальній площині для заштрихованих пучків; 5 – діафрагма мікродифракції в площині проміжного зображення (діафрагма пропускає тільки затінені пучки, що дифрагували); 6 – мікроскопічна картина в площині проміжного зображення та розташування діафрагми мікродифракції

2.3. Калібрування ПЕМ

Калібрування електронного мікроскопа необхідне для якісної і досить швидкої обробки електронно-мікроскопічних знімків та електронограм. Вона включає такі операції.

- Визначення постійної дифракційної приладу в режимі загальної дифракції.
- Визначення дифракційного постійного приладу в режимі мікродифракції.
- Побудова графіків збільшення мікроскопа та кутів повороту зображення щодо мікродифракційної картини при різних збільшеннях.

Збільшення приладу M і кут повороту зображення визначаються напругою U , що прискорює, і оптичною силою всіх електромагнітних лінз мікроскопа. Оптична сила лінз, своєю чергою, залежить від струму, що протікає в їх обмотках. Практично збільшення (а отже, і кут повороту зображення) задається зміною струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}}$ при незмінних режимах роботи інших лінз і при постійній прискорювальній напрузі. Тому для кожного значення U графіки M і ϕ будують як функції $I_{\text{пром}}$.

2.3.1. Калібрування збільшення

Для калібрування порівняно малого збільшення (до 30000) використовують репліки дифракційної решітки, які мають число штрихів $N = 1200 \text{ мм}^{-1}$. На мікроскопі роблять серію знімків репліки при перемінній величині струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}}$. Струм змінюють ступінчасто, через 5-10 мА. Наприклад, задають величини $I_{\text{пром}} = 105; 110; 115; 120; 125; 130 \text{ мА}$. Приклад зображення репліки на мікроскопі ЕМВ-100Л при $I_{\text{пром}} = 110 \text{ мА}$ та $U = 100 \text{ кВ}$ дано на рис. 2.6. На негативах чи фотовідбитках знімків вимірюють відстань l між однотипними, періодично повторюваними деталями зображення (наприклад, між темними тонкими лініями – рис. 2.6). Для підвищення точності рекомендується вимірювати відстань між 5-10 штрихами і потім ділити на кількість вимірювань

періодів решітки. Збільшення M для кожного струму проміжної лінзи визначають за формулою $M = l \cdot N$, де l - відстань між штрихами, мм. Результати вимірювань представляють у вигляді точок на графіку залежності $M = f(I_{\text{пром}})$.

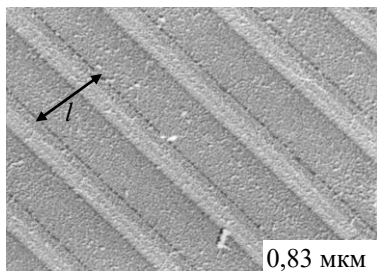


Рисунок 2.6 – Знімок репліки дифракційної решітки: $N = 1200 \text{ мм}^{-1}$; $I_{\text{пром}} = 110 \text{ мА}$

2.3.2. Калібрування кута повороту мікроскопічного зображення щодо дифракційної картини

Поворот електронно-мікроскопічного зображення на екрані електронного мікроскопа відбувається при зміні струму проміжної лінзи з тієї причини, що електрони рухаються в електромагнітному полі лінзи по спіралі. Параметри цієї спіралі залежить від сили струму в обмотці лінзи. Мікродифракційна картина виходить на екрані електронного мікроскопа за деякого фіксованого струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}}^*$. Для мікроскопа ЕМВ-100Л при 100 кВ струм $I_{\text{пром}}^* = 100 \text{ мА}$. Мікроскопічне зображення з'являється на екрані при більших $I_{\text{пром}}^*$ значеннях струму проміжної лінзи. Тому зображення виявляється повернутим щодо мікродифракційної картини. Чим більший $I_{\text{пром}}$, тим більший кут повороту.

Для визначення кута повороту зображення ϕ відносно мікродифракційної картини (рис. 1.5) використовують тонкі кристали триокису

молібдену α -MoO₃. Вони можуть бути отримані на вуглецевій плівці-підкладці при переміщенні об'єктної сітки з плівкою через дим над струмом, що розжарюється молібденовим дротом. Кристали α -MoO₃ мають ромбічну сингонію з параметрами кристалічної решітки $a=0,3963$ нм; $b=1,3855$ нм; $c=0,3696$ нм. Довгі прямі краї пластинки кристала паралельні напрямку [001]. Картина мікродифракції та зображення кристала, яке отримане за $I_{\text{пром}} = 123$ мА, експоновані на одну фотопластинку (рис. 1.5, а). Зйомкою при інших значеннях струму в проміжній лінії отримують залежність кута повороту зображення відносно дифракційної картини при різних збільшеннях M . Як показано на рис. 1.5, зі зростанням M поворот зображення відбувається за годинниковою стрілкою. Результати вимірювань представляють у вигляді точок на графіку залежності $\varphi = f(I_{\text{пром}})$.

2.3.3. Визначення дифракційної постійної мікроскопа, що працює в режимі електронографа

У режимі звичайного електронографа електронний промінь падає на кристал, дифрагує і на відстані r від центру електронограми створює дифракційний максимум. Згідно рис. 2.7, а

$$\text{tg}2\theta = \frac{D}{2L}, \quad (2.1)$$

де L – відстань від зразка до екрану (довжина дифракційної камери); D – відстань між двома діаметрально протилежними рефlekсами (або діаметр кільця для полікристалічної плівки). У разі малих кутів ($\theta \approx 1 - 2^\circ$) виконується співвідношення $\text{tg}\theta \approx \sin\theta \approx \theta$. Тому згідно (1.29) та (2.1)

$$Dd_{hkl} = 2L\lambda. \quad (2.2)$$

Для конкретного режиму роботи мікроскопа $2L\lambda$ є постійна приладу. Отже, якщо $2L\lambda$ відома, то для отриманої електронограми на підставі формули (2.2) можна визначити міжплощинні відстані досліджуваного кристалічного зразка.

Приклад електронограми тонкої плівки алюмінію наведено на рис. 2.7, б. За результатами вимірювань діаметрів кілець електроногра-

ми визначають постійну $2L\lambda$ для ряду перших кілець і обчислюють середнє значення постійної електронографа $\langle 2L\lambda \rangle$.

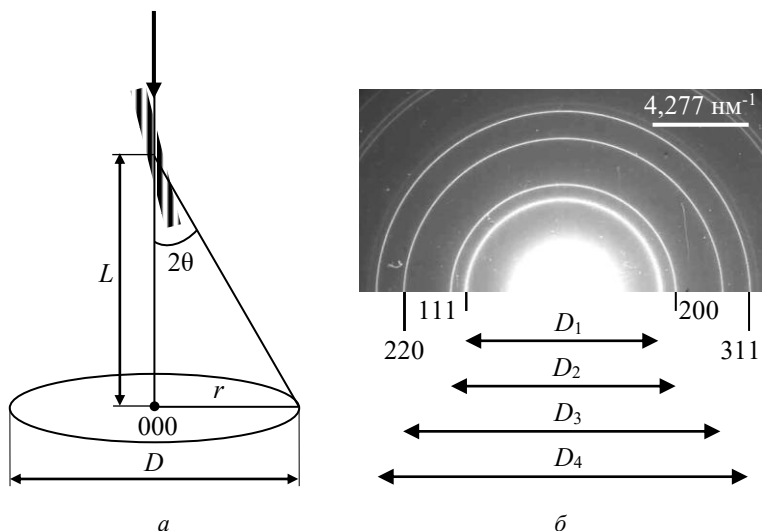


Рисунок 2.7 – Схема створення електронограми (а) та електронограма полікристалічної плівки алюмінію (б)

2.3.4. Визначення дифракційної постійної мікроскопа, що працює в режимі мікродифракції

У режимі мікродифракції дифраговані на зразку електрони потрапляють у поле дії об'єктивної, проміжної та проєкційної лінз (рис. 2.8). Оскільки брегівські кути θ при дифракції електронів малі, можна записати: $r_1 \approx f_0 2\theta$, де f_0 – фокусна відстань об'єктивної лінзи; $r_2 = r_1 M_2$, де M_2 – збільшення проміжної лінзи; $r = r_2 M_3$, де M_3 збільшення проєкційної лінзи. Тоді $r = f_0 M_2 M_3 2\theta$.

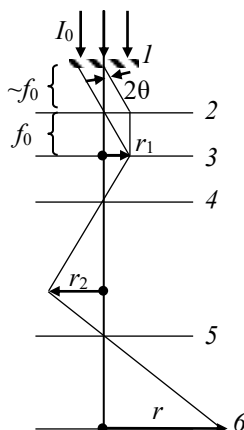


Рисунок 2.8 - Схема траєкторії дифрагуючих пучків при мікродифракції:
 I – зразок; 2 – середня площина об'єктивної лінзи; 3 – задня фокальна
 площина об'єктивної лінзи; 4, 5 – середні площини проміжної та проєк-
 ційної лінз відповідно; 6 – екран

Цей вираз можна записати в такому ж вигляді, як для звичайної дифракції: $r = L_{ef} 2\theta$, де $L_{ef} = f_0 M_2 M_3$. З огляду на це для мікродифракції

$$Dd_{hkl} = 2L_{ef}\lambda. \quad (2.3)$$

Величину $2L_{ef}\lambda$ називають дифракційною постійною приладу в режимі мікродифракції. Істотно, що дифракційна постійна $2L\lambda$ для даного мікроскопа залежить тільки від прискорювальної напруги, а дифракційна стала мікродифракції $2L_{ef}\lambda$, крім того, залежить від режимів роботи трьох лінз – об'єктивної, проміжної і проєкційної.

Процедура знаходження постійної дифракційної $2L_{ef}\lambda$ для мікродифракції така ж, як і для звичайної дифракції – знімають мікродифракційні картини еталонної речовини. Картину мікродифракції слід отримати та сфотографувати при виконанні двох незалежних умов. 1. Зо-

бразення об'єкта має бути різким (сфокусованим) при введеній апертурній діафрагмі, яка пропускає центральний пучок електронів (рис. 2.9). Фокусування зображення здійснюється зміною струму I об'єктивної лінзи 2 (рис. 2.8). 2. Зображення селекторної діафрагми має бути різким (при виведеній апертурній діафрагмі), як на рис. 2.9, *а*. Різкість зображення селекторної діафрагми досягається зміною струму проміжної лінзи. При $U = 100$ кВ це має місце, коли $I_{\text{пром}} = 123$ мА. У цьому випадку ділянки об'єкта, що лежать за межами дії селекторної діафрагми, до формування дифракційної картини відношення не мають.

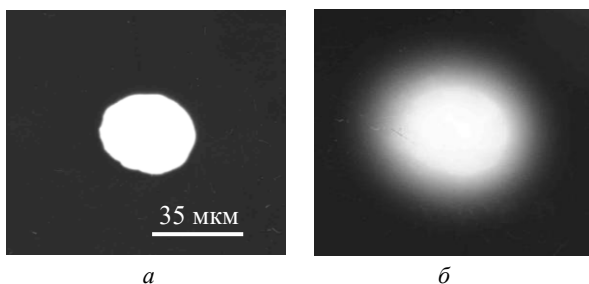


Рисунок 2.9 – Зображення селекторної діафрагми електронного мікроскопа при силі струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}} = 123$ мА (*а*) та при 130 мА (*б*)

Приклад картини мікродифракції від тонкої алюмінієвої плівки, знятої при $I_{\text{пром}} = 123$ мА, наведено на рис. 2.10. За результатами вимірів діаметрів кілець мікродифракційної картини за формулою (2.3) визначають $2L_{\text{ef}}\lambda$ для ряду перших кілець. Середнє значення постійного приладу в режимі мікродифракції $\langle 2L_{\text{ef}}\lambda \rangle$ можна обчислити як середню арифметичну величину.

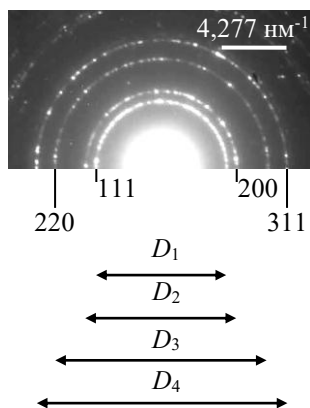


Рисунок 2.10 – Картина мікродифракції плівки алюмінію, яка отримана при прискорювальній напрузі $U = 100$ кВ і силі струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}} = 123$ мА

Контрольні запитання

1. Назвіть основні складові колони п'ятилінзового просвічувального електронного мікроскопа.
2. Які види робіт можуть бути реалізовані в просвічувальному електронному мікроскопі?
3. Поясніть різницю між світлопольним та темнопольним електронномікроскопічними зображеннями.
4. Як здійснюється режим мікродифракції?
5. Які операції включає калібрування електронного мікроскопа?
6. Від чого залежить кут повороту мікроскопічного зображення щодо дифракційної картини?
7. Як визначити дифракційну постійну мікроскопа, що працює в режимі електронографа?
8. Як визначити дифракційну постійну мікроскопа, що працює в режимі мікродифракції?
9. Збільшується або зменшується величина дифракційної постійної мікроскопа зі збільшенням прискорюючої напруги?

3. КОНТРАСТ ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНОГО ЗОБРАЖЕННЯ

Проходячи через зразок, електрони відчувають пружне та не пружне розсіювання, а також поглинання. Відмінність в інтенсивності електронних хвиль, що пройшли через об'єкт дослідження в різних його точках, задає розподіл щільності потоку електронів, що досягають екрана (або фотопластинки) мікроскопа. Це формує контраст електронно-мікроскопічного зображення. Некогерентна складова контрасту обумовлена незалежним один від одного розсіюванням на атомах. Когерентна складова контрасту обумовлена взаємодією хвиль, розсіяних різними атомами.

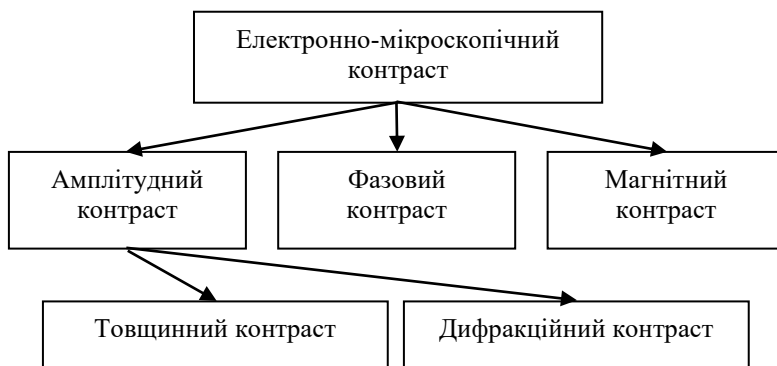


Рисунок 3.1 – Класифікаційна схема видів електронно-мікроскопічного контрасту

Спрощена класифікаційна схема видів електронно-мікроскопічного контрасту наведена на рис. 3.1. Виділено два його основні різновиди. Амплітудний контраст визначається розподілом у задній фокальній площині об'єктивної лінзи (рис. 2.3) амплітуд розсіяних об'єктом електронних хвиль. Він залежить як від масової товщини

об'єкту (товщинний контраст), так і від розсіювання відповідно до закону Брегга (дифракційний контраст). Теорія амплітудного контрасту ефективна щодо об'єктів, розміри деталей яких значно перевищують міжатомні відстані.

Фазовий контраст (інтерференційний контраст) визначається інтерференцією в площині проміжного зображення об'єктивної лінзи розсіяних об'єктом електронних хвиль. Він залежить від числа променів, що пройшли через апертурну діафрагму, і від фазових співвідношень між ними. При інтерференції вони створюють фазово-контрастне зображення, що відбиває ту чи іншу періодичність кристалічного об'єкта (площини ґрат, смуги Муара та ін.).

Магнітний контраст може бути присутнім на зображенні в тому випадку, якщо об'єкт містить магнітні домени, що викликають лоренцеве відхилення електронів від початкового напрямку.

3.1. Товщинний контраст

У разі аморфних об'єктів контраст зображення пов'язан з дифузним розсіюванням електронів за межі апертурної діафрагми. Чим більша товщина шару речовини h , його щільність ρ і порядковий номер елемента Z , тим більша розсіювальна здатність шару атомів, і тим у більшому діапазоні кутів відбувається розсіювання електронів. Якщо на шляху електронів встановлена діафрагма, через неї пройде різне число електронів від різних по товщині або щільності ділянок. Ці електрони беруть участь у формуванні зображення. В результаті на екрані (або фотографії) зображення товстих і щільних ділянок об'єкта буде темнішим, ніж зображення тонких і менш щільних ділянок.

На рис. 3.2 показано розподіл товщини $l(x)$ і інтенсивності $J(x)$ вздовж координати x у площині зображення для випадку плівки з виступом. Середня товщина плівки $\langle l \rangle$, товщина виступу Δl . Середня інтенсивність електронного потоку $\langle J \rangle$, що пройшов через плівку далеко від виступу, дорівнює

$$\langle J \rangle = J_0 e^{-Q \langle t \rangle}. \quad (3.1)$$

Повний ефективний переріз розсіювання електронів поза об'єктивом Q

$$Q = \frac{N_A \sigma_a}{\mu} \rho. \quad (3.2)$$

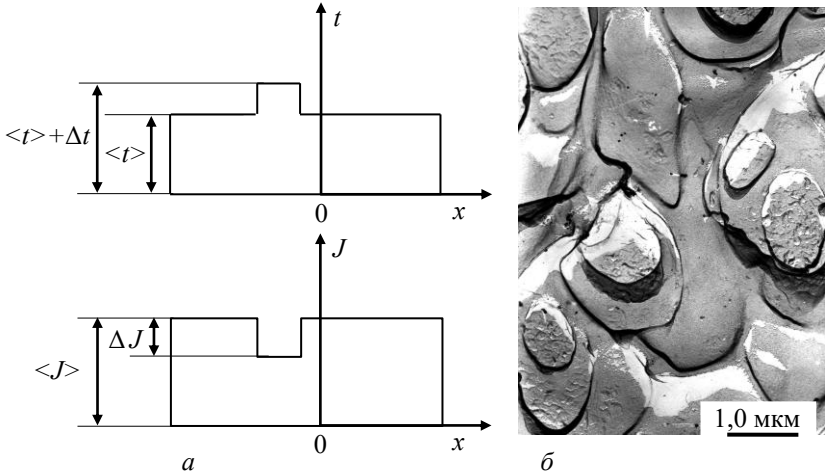


Рисунок 3.2 – Товщинний контраст: *a* - розподіл товщини $t(x)$ та інтенсивності $J(x)$ у площині зображення для випадку плівки з виступом; *б* - репліка поверхні монокристалу In після травлення в HCl

У виразі (3.2) присутні постійна Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, молярна маса μ і густина матеріалу ρ , а також ефективна площа розсіюючого атома $\sigma_a = \pi R_a^2$, де R_a - ефективний радіус атома.

Інтенсивність електронного потоку, що пройшов через плівку в межах виступу завтовшки Δt

$$J = J_0 e^{-Q(\langle t \rangle + \Delta t)}. \quad (3.3)$$

Зміна інтенсивності в області виступу $\Delta J = \langle J \rangle - J$ дорівнює

$$\Delta J = J_0 e^{-Q\langle t \rangle} (1 - e^{-Q\langle t \rangle}). \quad (3.4)$$

Контраст K визначається як зміна інтенсивності J по відношенню до фону $\langle J \rangle$:

$$K = \frac{\Delta J}{\langle J \rangle} = 1 - e^{-Q\Delta t} \approx Q\Delta t. \quad (3.5)$$

Мінімальне значення контрасту, яке помітно на електронно-мікроскопічному зображенні $K \approx 5\%$. Отже, мінімальне значення товщини $\Delta t_{\min}$, яке ще видно на зображенні, дорівнює:

$$\Delta t_{\min} \approx \frac{K}{Q} = \frac{0,05\mu}{N_A \sigma_a \rho}. \quad (3.6)$$

Співвідношення (3.6) показує, що чутливість до реєстрації $t_{\min}$ зростає зі збільшенням ρ і σ_a . У тому випадку, коли виступ утворений некристалічною часткою з перерізом $Q_p \neq Q$, то $K \approx Q_p \Delta t$, а мінімальну товщину задає співвідношення (3.6) із заміною Q на Q_p . Отже, у кінематичному наближенні контраст зображення частинки на підкладці практично не залежить від товщини підкладки. Приклад товщинного контрасту зображення склоподібної частинки Ge на аморфній плівці-підкладці показано на рис. 3.3. Частка 1 являє собою затверділу (але не кристалізовану) мікрокраплю германію, перенесену на підкладку із зони розпилення мішені Ge лазерним випромінюванням.

Товщинний контраст домінує на електронно-мікроскопічних зображеннях реплік. Репліка (відбиток) являє собою тонку плівку, зняту з поверхні зразка. Вона несе інформацію про рельєф поверхні об'єкта дослідження. На рис. 3.2 б показана репліка поверхні монокристалу In, яка чітко виявляє тераси, сформовані в результаті травлення індію в соляній кислоті.

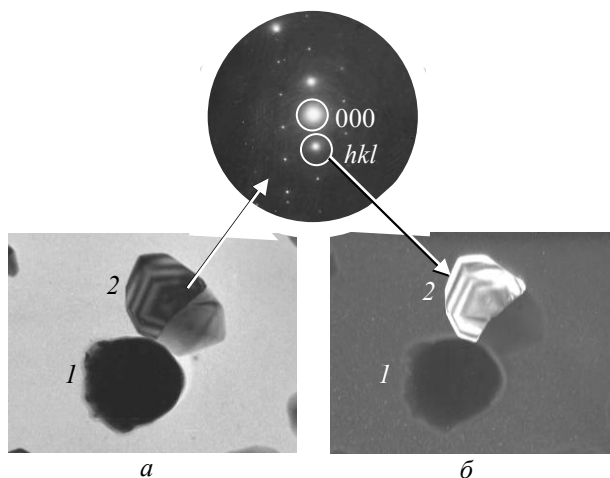


Рисунок 3.3 – Світлопольне (*а*) та темнопольне (*б*) електронно-мікроскопічне зображення мікрочастинок на аморфній плівці-підкладці: 1 – мікрокрапля Ge у склоподібному стані; 2 – мікрокристал Ge. На зображенні кристала 2 присутні смуги товщинних контурів

Електронно-мікроскопічний метод реплік включає широкий спектр способів їх виготовлення. Це репліки з контрастуванням важкими металами, одноступінчасті і багатоступінчасті репліки, репліки з екстракцією частинок із зразка та ін. Методику декорування також можна вважати різновидом методу реплік, коли на поверхню зразка осаджується речовина, яка здатна вибірково відкладатися на активних місцях поверхні (ступеня сколу, виходи гвинтових дислокацій та ін.). Конфігурація, яка утворена декоруючими частинками, аналізується за реплікою, відокремленою від досліджуваної поверхні.

На рис. 3.4 показано, як методом декорування частинками BiSeI виявлено ступені сколу на поверхні кристала KCl.

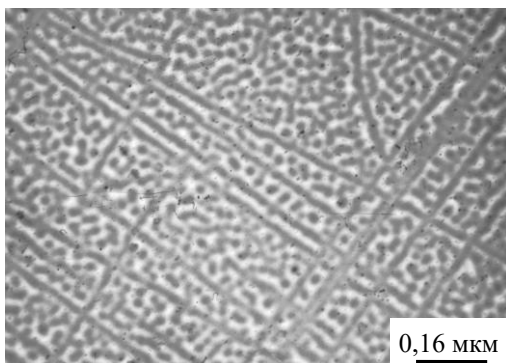


Рисунок 3.4 – Ступені сколу на поверхні кристала KCl, які виявлені методом вакуумного декорування частинками BiSeJ

3.2. Дифракційний контраст

Дифракційний контраст обумовлений запровадженням поблизу задньої фокальної площини об'єктивної лінзи апертурної діафрагми (рис. 2.3). Світлопольне зображення формується тільки пучком, який пройшов скрізь апертурну діафрагму. Темнопольне зображення формується тільки дифрагованим пучком (рис. 2.4). Для майже досконалих кристалів дифракційний контраст обмежується ефектами товщини, вигину та пружних деформацій.

3.2.1. *Смуги товщинних контурів*

У кінематичному наближенні співвідношення (1.39) дає розподіл інтенсивності дифрагованого пучка J_g на нижній поверхні кристала (рис. 3.5, а). Графік побудований згідно (1.39) для значень $t = 57$ нм, $s = 0,07$ нм⁻¹ та $\xi_g = 18,2$ нм. Інтенсивність пройшовшого пучка $J_{tr} = J_0 - J_g$, де

J_0 - інтенсивність пучка, що падає на верхню поверхню кристала (яка умовно приймається як 1). J_{bf} та J_g осцилюють по глибині кристала з періодичністю $\Delta t = s^{-1}$ (рис. 3.5, б). На зображенні кристала, товщина якого змінюється в той чи інший спосіб, присутні смуги товщинних контурів (кристал 2 на рис. 3.3).

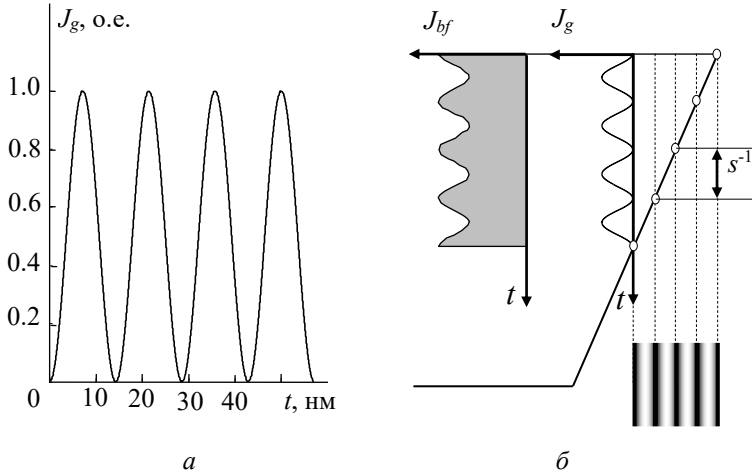


Рисунок 3.5 – Зміна інтенсивності J_g дифрагованого пучка по товщині кристала t (а). Клиноподібний кристал і смуги товщинних контурів (темнопольне зображення), які обумовлені осциляцією J_{bf} і J_g (б)

При $s = 0$ і значній товщині кристала, коли $t \geq 10\xi_g$ підхід, оснований на кінематичному наближенні, вже не застосовується, оскільки величина J_g стає невиправдано великою. У цьому випадку аналіз товщинних контурів слід проводити на основі динамічної теорії контрасту, де вводиться ефективна екстинкційна довжина:

$$\xi_g^w = \frac{\xi_g}{\sqrt{1+w^2}}, \quad (3.7)$$

де $w = s \cdot \xi_g$.

На рис. 3.6 наведено модельне світлопольне електронно-мікроскопічне зображення кристала Au, клиноподібна частина якого містить смуги товщинних контурів. Модель побудована для дволучевого наближення з діючим відбиттям, для якого екстинкційна довжина $\xi_g = 18,2$ нм (табл. 1.5). Темні смуги відповідають товщинам кристала, виражених у частках ефективної екстинкційної довжини. Їх число дозволяє визначити товщину плоскої частини кристала.

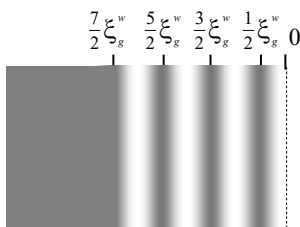


Рисунок 3.6 – Модельне світлопольне електронно-мікроскопічне зображення клиноподібного кристала Au, яке містить смуги товщинних контурів

Якщо кристал Au знаходиться в точному брегівському положенні, коли дифракційна помилка $s = 0$, то згідно з (3.7) ефективна екстинкційна довжина дорівнює дійсній екстинкційній довжини $\xi_g = 18,2$ нм. Отже, згідно з рис. 3.6, товщина кристала t дорівнює числу темних смуг $n + 1/2$, помноженому на величину дійсної екстинкційної довжини $\xi_g t = (n + 1/2) \xi_g = (3 + 1/2) \cdot 18,2$ нм = 63,7 нм. Якщо кристал Au не знаходиться в точному брегівському положенні і є дифракційна помилка, наприклад $s = 0,05$ нм⁻¹, то ефективна екстинкційна довжина ξ_g^w равна 13,5 нм. Товщина кристала в цьому випадку $t = (n + 1/2) \xi_g^w = (3 + 1/2) \cdot 13,5$ нм = 47,2 нм.

Смуги товщинних контурів можуть бути присутніми на зображенні кристалічних об'єктів, що містять похилі межі зерен. Схема бікристалу, що містить границю нахилу Г-Г', наведено на рис 3.7. У

зерні 1 поширюється один пучок з постійною інтенсивністю J_{bf} . Зерно 2 знаходиться в положенні, що відбиває. У ньому поширюється як пройшовший пучок з осцилюючою інтенсивністю J_{bf} , так і дифрагований пучок з осцилюючою інтенсивністю J_g . Тому смуги товщинних контурів присутні на зображенні зерна 2. Вони йдуть лініями однакової глибини залягання (так званої смуги рівної товщини). Аналіз форми смуг товщинних контурів дозволяє судити про форму границь зерен у кристалах.

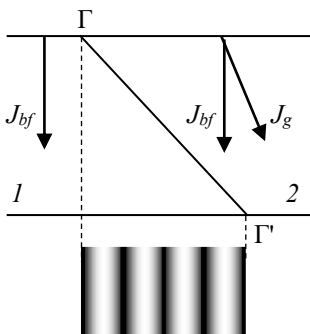


Рисунок 3.7 – Схема бікристалу, що містить границю нахилу Г-Г'. У зерні 1 поширюється один пройшовший пучок з постійною інтенсивністю J_{bf} ; у зерні 2 поширюється як пройшовший пучок з осцилюючою інтенсивністю J_{bf} , так і дифрагований пучок з осцилюючою інтенсивністю J_g . Смуги товщинних контурів присутні на зображенні зерна 2

На рис. 3.8 наведена світлопольна електронно-мікроскопічна фотографія мікрокраплі алюмінію на плівці-підкладці з аморфного Al_2O_3 . Мікрокрапля є бікристалом, оскільки складається з двох зерен - зерна 1 і зерна 2. Від кожного із зерен на малюнку наведена картина мікродифракції, контраст якої інвертований. На зображенні зерна 1 смуги товщинних контурів відсутні, оскільки зерно не знаходиться в відбиттєвому положенні, і отже, немає дифрагованого пучка електронів. На зображенні зерна 2 видно контрастні смуги товщинних контурів, так як зерно

знаходиться в точному берегівському положенні ($s = 0$) з діючим відбиттям, для якого екстинкційна довжина $\xi_g = 61,3$ нм (табл. 1.5). На зображенні самої границі зерен Γ - Γ' смуги товщинних контурів відсутні, оскільки границя орієнтована паралельно пучку електронів, що падає.

Оскільки дифракційна помилка $s = 0$, то ефективна екстинкційна довжина дорівнює дійсній екстинкційній довжині ξ_g . Товщину кристала t можна визначити як $(n + \frac{1}{2})\xi_g$, де n дорівнює числу темних смуг на зображенні кристала. $t = (n + \frac{1}{2})\xi_g = (4 + \frac{1}{2}) \cdot 61,3$ нм = 276 нм. Масштабному відрізку, наведеному на фотографії, відповідає діаметр мікрокраплі $D \approx 1100$ нм. Отже, відношення висоти мікрокраплі до діаметра її основи дорівнює 0,25.

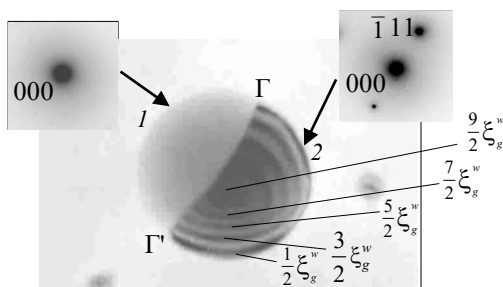


Рисунок 3.8 – Світлопольна електронномікроскопічна фотографія мікрокраплі алюмінію на плівці-підкладці з аморфного Al_2O_3

3.2.2. *Смуги згинальних контурів*

Залежність інтенсивності дифрагованого пучка J_g від дифракційної помилки s призводить до того, що осциляції інтенсивності є функціями кута нахилу зразка щодо спрямування електронного променя, який входить у кристал. Якщо зразок тим чи іншим чином викривлений, то на зображенні з'являються смуги згинальних контурів. Основний згинальний контур відповідає тому місцю кристала, де $s = 0$. Розрахунок контрасту зображення згинальних контурів проводиться на основі динаміч-

ної теорії контрасту. Аналіз зображень згинальних контурів дозволяє у ряді випадків визначити товщину, характер вигину та орієнтування кристала.

На рис. 3.9 наведена картина мікродифракції (а) і електронно-мікроскопічне зображення (б) кристала Cr_2O_3 з парою згинальних контурів, відстань між якими дорівнює L . Зображення отримано при прискорюючій напрузі 100 кВ ($\lambda = 0,037 \text{ \AA}$). Аналіз темнопольних зображень кристала показав, що контури пов'язані з відбиттями 030 (лівий контур) і $\bar{0}\bar{3}0$ (правий контур). Тому їм приписані ті ж індекси Міллера, що і площинам, що відбивають. Міжплощинна відстань $d_{030} = 1,431 \text{ \AA}$.

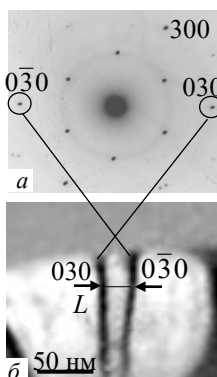


Рисунок 3.9 – картина мікродифракції (а) та електронно-мікроскопічне зображення (б) кристала Cr_2O_3 з парою згинальних контурів

Оскільки контури майже паралельні, можна зробити висновок про циліндричний характер вигину кристала і з'ясувати, чи приймає він при згинанні опуклу або увігнуту форму. У разі опуклої форми переріз кристала, перпендикулярне парі контурів, повинен мати вигляд, подібний до наведеного на рис. 3.10 а. У разі увігнутої форми - подібний до наведеного на рис. 3.10 б. Спільний розгляд електроннограми (рис. 3.9, а) та мікрофотографії (рис. 3.9, б) показує, що переріз кристала повинен

мати вигляд, як на рисунку 3.10, *a* (опукла форма), оскільки в цьому випадку пучки електронів з дифракційними векторами і сходяться.

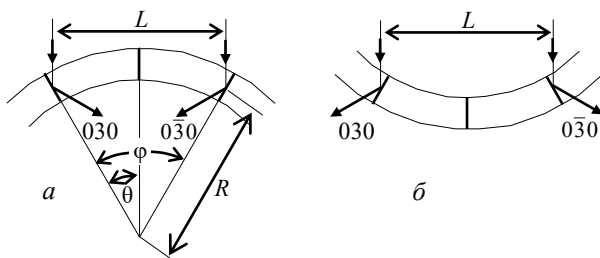


Рисунок 3.10 – Циліндричний вигин кристала: опукла (*a*) та увігнута (*б*) форма

Зображення, яке наведене на рис. 3.9, дозволяє також визначити величину кута повороту φ відбиваючих площин при переході від лівого контуру до правого, обчислити питомий поворот цих площин, а також знайти радіус R вигину кристала. Величина кута повороту φ відбиваючих площин дорівнює подвоєному берегівському куту:

$$\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{030}}\right) = \arcsin\left(\frac{0,037}{2 \cdot 1,431}\right) \approx 0,74^\circ,$$

звідки $\varphi = 2\theta \approx 1,48^\circ$. Питомий кут β повороту площин, що відбивають є поворот, що припадає на одиницю довжини кристала, тобто. $\beta = \varphi/L$. Згідно з величиною масштабного відрізка, наведеного на рис. 3.8, $L \approx 25$ нм. Отже, $\beta = 0,06$ град./нм. Радіус вигину кристала (рис. 3.10, *a*) $R = L/2\sin \theta = 970$ нм.

Можливе й інше трактування зображення, наведеного на рис. 3.9,б. Воно засновано на концепції «транспотаційних кристалів», які можуть формуватися при кристалізації аморфних плівок. Такий кристал є плоским, а присутність на зображенні згинальних контурів обумовлено поворотом самої кристалічної решітки (рис. 3.11).

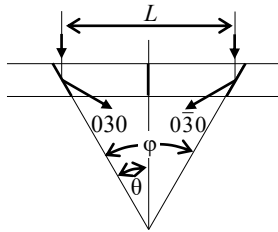


Рисунок 3.11 – Схема формування згинальних контурів в «транспотаційному кристалі», обумовлених поворотом кристалічної решітки

На рис. 3.12, *a* наведено світлопольне електронно-мікроскопічне зображення кристала Cr_2O_3 з парою згинальних контурів 102 і $\bar{1}0\bar{2}$, між якими відстань $L = 62$ нм. На темнопольному зображенні кристала у світлі відбиття g_{102} поблизу однойменного згинального контуру виявлено додаткові інтерференційні смуги, між якими відстань $l = 25$ нм. Це дає можливість оцінити товщину t :

$$t = \frac{d_{102}^2 L}{\lambda l}, \quad (3.8)$$

де міжплощинна відстань $d = 3,627$ Å і довжина хвилі $\lambda = 0,037$ Å. Згідно (3.8) $t \approx 880$ Å.

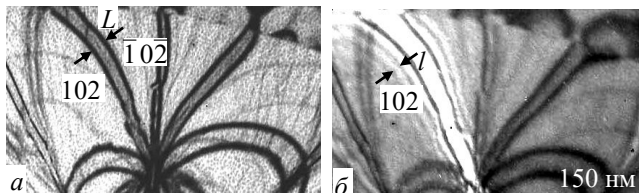


Рисунок 3.12 – Світлопольне (*a*) і темнопольне (*б*) електронно-мікроскопічне зображення кристала Cr_2O_3 , що містить згинальні контури 102, а також додаткові інтерференційні смуги

3.2.3. Деформаційний контраст від недосконалих кристалів

Деформаційний контраст від недосконалих кристалів є різновидом дифракційного контрасту і зумовлений дефектами кристалічної ґрати. Дефекти створюють локальні зміщення кристалічної решітки, що описуються функцією зміщення $\mathbf{R}(x, y, z)$, що обчислюється методами теорії пружності або кристалографії. У цьому випадку положення елементарної комірки кристала під номером n визначається вектором $\mathbf{r}_n$:

$$\mathbf{r}_n' = \mathbf{r}_n + \mathbf{R}_n, \quad (3.9)$$

де $\mathbf{R}_n$ - зміщення комірки з «правильного» положення, що задається вектором $\mathbf{r}_n$ (рис. 3.13).

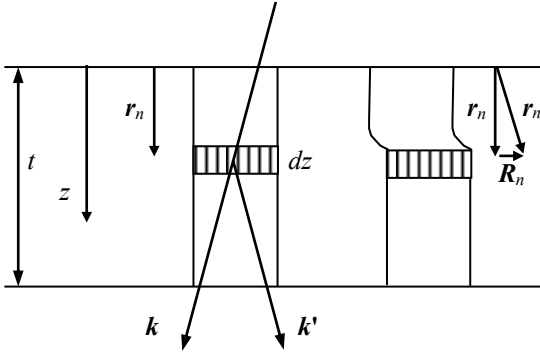


Рисунок 3.13 – Деформація колонки внаслідок дефекту кристала

Замінюючи у співвідношенні (1.34) $\mathbf{r}_n$ на $\mathbf{r}_n'$, визначимо внесок цієї комірки у сумарну амплітуду дифрагованої хвилі.

$$\Delta\Phi_g = F_n(\theta)\exp[-2\pi i(\mathbf{g} + \mathbf{s})(\mathbf{r}_n + \mathbf{R}_n)]. \quad (3.10)$$

Нехтуємо членом $(\mathbf{s}\mathbf{R}_n)$ зважаючи на його малість і вважаємо, що вектори $\mathbf{g}$ і $\mathbf{r}_n$ перпендикулярні і тому $(\mathbf{g}\mathbf{r}_n) = 0$. У цьому випадку формула (3.10) набуває вигляду:

$$\Delta\Phi_g = F_n(\theta)\exp[-2\pi i(\mathbf{s}\mathbf{r}_n + \mathbf{g}\mathbf{R}_n)]. \quad (3.11)$$

У кінематичному наближенні амплітуда Φ_g знаходиться сумування по n вздовж колонки кристала. Після заміни підсумовування інтегруванням по z отримаємо вираз для повної амплітуди дифрагованої хвилі

$$\Phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^l \exp(-2\pi i s z) \exp(-2\pi i g R) dz. \quad (3.12)$$

Зіставлення (1.36) і (3.12) показує, що наявність дефекту, що описується функцією зміщення R , вносить додатковий фазовий множник $\exp(-i\alpha)$, де

$$\alpha = 2\pi(gR). \quad (3.13)$$

У разі гвинтової дислокації функція зміщення R є безперервною функцією z . На рис. 3.14 представлена модель гвинтової дислокації в пружному середовищі, лінія якої паралельна поверхні кристалічної фольги. Одиничний вектор дотичної ξ та вектор Бюргерса b дислокації спрямовані вздовж осі y .

За такої орієнтації дислокації функція зміщення $R=(b/2\pi)\arctg(z/x)$. У цьому випадку кут α у виразі (3.13) дорівнюватиме

$$\alpha = n \cdot \arctg(z/x), \quad (3.14)$$

де ціле число $n = (gb)$ (так званий порядок зображення дислокації). Для повної дислокації n є ціле число, включаючи нуль, а $n\pi$ - різницю фаз хвиль, розсіяних вище та нижче дислокації. Якщо b лежить у площині, що відбиває, то $n = 0$ і дислокацію не видно, оскільки зміщення, які паралельні площині, що відбиває, не створюють контраста. Цей принцип використовується для визначення вектора бюргерса дислокації.

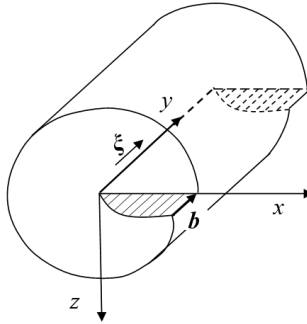


Рисунок 3.14 – Модель гвинтової дислокації в пружному середовищі

Згідно (3.12) з урахуванням (3.14) амплітуда дифрагованої хвилі на нижній поверхні кристала, що містить гвинтову дислокацію, виражається у вигляді:

$$\Phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^t \exp(-2\pi i s z) \exp\left(-i n \arctg \frac{z}{x}\right) dz. \quad (3.15)$$

Рівняння (3.15) вказує на залежність контрасту зображення дислокації від g , b , s та x .

На рис. 3.15 представлено зображення серії повних дислокацій у кремнії з вектором Бюргерса $b = \frac{1}{2} [110]$. Мікрофотографії виконані при різних діючих відображеннях g , вказаних на малюнку. Згасання контрасту має місце на рис. 3.15, коли $g = \bar{1}1\bar{1}$, оскільки в цьому випадку $n = (gb) = 0$.

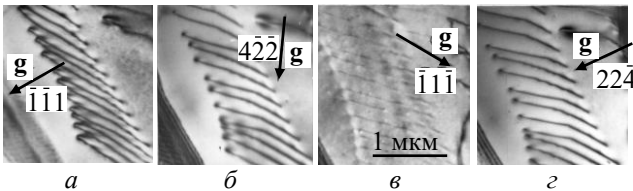


Рисунок 3.15 – Деформаційний контраст від повних дислокацій з вектором Бюргерса $= \frac{1}{2}[110]$ у кремнії

3.3. Фазовий контраст

Фазовий контраст (інтерференційний контраст) виникає при інтерференції двох або більше електронних пучків, що пройшли через апертурну діафрагму об'єктивної лінзи (рис. 3.16). Пучками, які інтерферують, можуть бути прямий та дифрагований, два і більше дифрагованих, пучки первинної та подвійної дифракції у разі багат шарових кристалів. Внаслідок інтерференції виникають періодичні полосчасті електронно-мікроскопічні зображення.

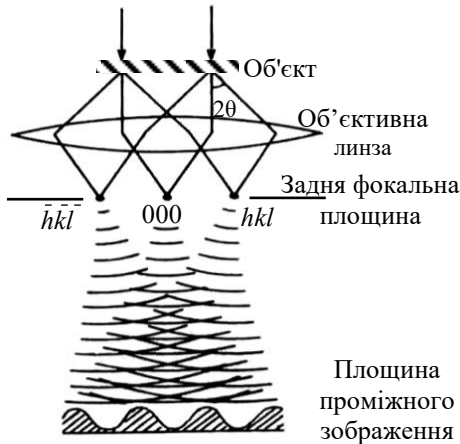


Рисунок 3.16 – Інтерференція прямого та дифрагованих електронних пучків

3.3.1. Зображення площин кристалічних ґрат

Якісне зображення кристалічних решіток (аж до зображення проєкцій атомних колонок на площину екрану мікроскопа) виходять при інтерференції досить великої кількості пучків. При інтерференції прямого і дифрагованого пучка з дифракційним вектором g_{hkl} формується зображення у вигляді періодично розташованих ліній, відстань між

якими дорівнює міжплощинної відстані d_{hkl} .

Повна хвильова функція, що описує результат суперпозиції прямого падаючого пучка з хвильовою функцією $\Psi_0 = \Phi_0 \exp(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r})$ та дифрагованого пучка з функцією $\Psi_g = \Phi_g \exp(2\pi i \mathbf{k}' \mathbf{r})$ має вигляд

$$\Psi = \Phi_0 \exp(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}) + \Phi_g \exp(2\pi i \mathbf{k}' \mathbf{r}). \quad (3.16)$$

Припустимо, що амплітуда падаючої хвилі $\Phi_0 = 1$, а хвильовий вектор дифрагованої в кристалі хвилі $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$. Тоді

$$\Psi = \exp(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}) [1 + \Phi_g \exp(2\pi i \mathbf{g} \mathbf{r})]. \quad (3.17)$$

Враховуючи, що уявна одиниця $i = \exp(i\pi/2)$, вираз (1.38) для амплітуди дифрагованої хвилі запишемо у вигляді:

$$\Phi_g = \frac{\pi}{\xi_g} \frac{\sin(\pi t s)}{\pi s} \exp i \left(\frac{\pi}{2} - \pi s t \right). \quad (3.18)$$

Ввівши позначення $R = \frac{\pi}{\xi_g} \frac{\sin(\pi t s)}{\pi s}$ і $\delta = \frac{\pi}{2} - \pi s t$, амплітуду дифрагованої

хвилі (3.17) можна записати як $\Phi_g = R \exp(2\pi i \mathbf{g} \mathbf{r})$.

З урахуванням (3.17) та (3.18) отримаємо розподіл повної інтенсивності хвилі $J = \Psi \Psi^*$:

$$J = 1 + R^2 + 2R \cos(2\pi \mathbf{g} \mathbf{r} + \delta). \quad (3.19)$$

Якщо в площині, перпендикулярній пучку, координату x вибрати у напрямку дифракційного вектора $\mathbf{g}$, то

$$J = 1 + R^2 - 2R \sin(2\pi x d^{-1} - \pi s t). \quad (3.20)$$

Співвідношення (3.20) описує модуляцію інтенсивності хвилі в напрямку x з періодом, рівним міжплощинної відстані d . Смугастий контраст

зображення залежить від орієнтування s і товщини кристала t . Він відсутній, якщо $R = 0$ та $\pi st = n\pi$. У разі коли $\pi st = n\pi + 0,5\pi$, контраст рядків максимальний.

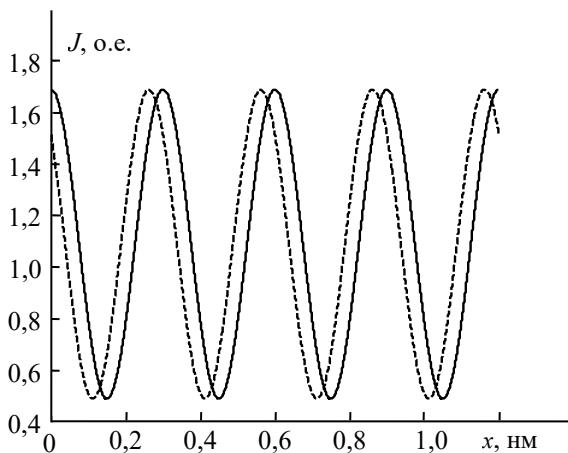


Рисунок 3.17 – Модуляція інтенсивності хвилі у напрямку x з періодом, рівним міжплощинній відстані

Графіки, що описуються функцією (3.20), наведено на рис. 3.17. Суцільна лінія побудована для кристала з міжплощинною відстанню $d = 0,3$ нм, товщиною $t = 30$ нм і орієнтуванням, для якої $s = 0,017$ нм⁻¹. Пунктирна лінія побудована для кристала з товщиною, удвічі меншою, і такою ж орієнтацією. Вона зміщена щодо суцільної лінії, що вказує на залежність положення рядків від товщини кристала. Отже, положення рядків не пов'язане з положенням кристалічних площин. Ступінчаста зміна товщини призводить до їх зміщення, а плавна зміна товщини - до їх викривлення.

Незалежно від того, які пучки інтерферують, принципи побудови смугастих зображень при двопроменевій інтерференції однакові. Припустимо, що через апертурну діафрагму мікроскопа проходять прямий

та дифрагований пучки (рис. 3.18, *a*, положення діафрагми 1). Відстань між цими пучками на дифракційній картині (на електронограмі) визначається дифракційним вектором $\mathbf{g}$. Якщо створено умови для інтерференції цих пучків, виникає смугасте зображення, період якого $D = |\mathbf{g}|^{-1}$.

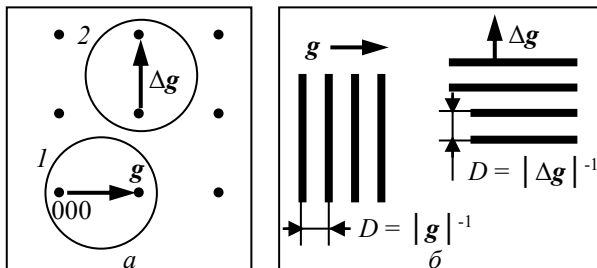


Рисунок 3.18 – Ескіз електронограми, на якій вказано положення апертурної діафрагми (*a*) та ескізи інтерференційних смугастих зображень (*б*)

Інтерференційні смуги орієнтовані перпендикулярно вектору $\mathbf{g}$ (рис. 3.18, *б*). Коли через апертурну діафрагму проходять два дифраговані пучки, їх взаємне розташування характеризується вектором $\Delta\mathbf{g}$ (рис. 3.18, *a*, положення діафрагми 2). І тут період смуг дорівнює $|\Delta\mathbf{g}|^{-1}$. Смуги орієнтовані перпендикулярно вектору $\mathbf{g}$. На інтерференційному зображенні монокристала смуги розташовуються з періодом, який відповідає міжплощинній відстані тих площин, на яких відбувається дифракція. Такі смуги відповідають зображенням кристалічних площин, періоди яких становлять нанометри чи десятки частки нанометра (рис. 3.19).

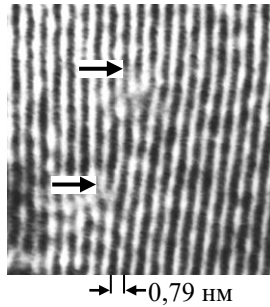


Рисунок 3.19 – Зображення дислокацій у кристалі Sb_2S_3 при візуалізації площин (110)

Знімки з інтерференційним контрастом дозволяють спостерігати такі дефекти кристалічної будови, як дислокації, дефекти упаковки, малокутові і висококутові границі зерен. На знімках із зображеннями площин кристалічної решітки краєві дислокації, лінії яких орієнтовані перпендикулярно до поверхні зразка, мають вигляд додаткових напівсмуг (рис. 3.19). Їхня кількість (порядок зображення дислокації) $n = (gb)$. Для повних дислокацій n дорівнює нулю або цілому числу. Якщо $n = 0$, то зображення дислокації зникає. Ця обставина використовується для визначення вектора Бюргера.

3.3.2. Муарові смуги

У разі двошарових кристалів може мати місце інтерференція пучків, які дифрагували на різних кристалічних решітках (рис. 3.30), або інтерференція пучків, утворених при подвійній дифракції. Виникаюча інтерференційна картина зветься муаровим візерунком. Останній виявляє періодичну структуру накладених один на одного кристалів, навіть у тому випадку, коли їх міжплощинні відстані менше граничного розрішення електронного мікроскопа по решітці. Залежно від орієнтації і

параметрів кристалів, що сполучаються, розрізняють паралельний муаровий візерунок, муаровий візерунок обертання і змішаний муаровий візерунок.

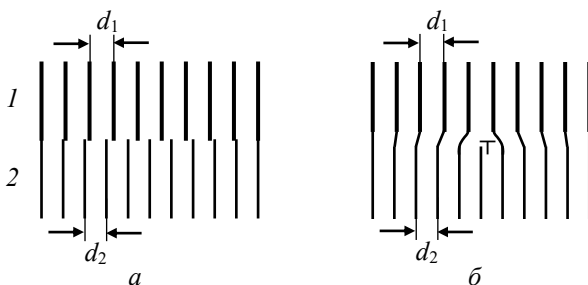


Рисунок 3.20 – Схема бездислокаційного бікристала (а) і бікристала з дислокацією невідповідності (б)

Паралельний муаровий візерунок утворюється при такому накладенні кристалів 1 і 2, коли площини кристала 1 з міжплощинною відстанню d_1 паралельні площинам кристала 2 з міжплощинною відстанню d_2 , причому $d_1 \neq d_2$. На рис. 3.21 представлена схема формування паралельного муарового візерунка при накладенні кристала 1 з міжплощинною відстанню $d_1 = |\mathbf{g}_1|^{-1}$ на кристал 2 з міжплощинною відстанню $d_2 = |\mathbf{g}_2|^{-1}$. В результаті накладення виникає картина биття (муаровий візерунок), що показує, з якою періодичністю D_p решітки посилюють і гасять випромінювання, що проходить через них. Період паралельного муару D_p :

$$D_p = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|}. \quad (3.21)$$

Нижня частина рис. 3.21 ілюструє походження рефлексу подвійної дифракції (відзначений як «х») з дифракційним вектором $\Delta \mathbf{g} = -\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2$.

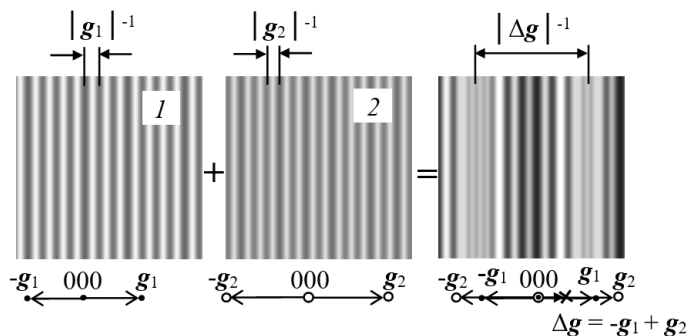


Рисунок 3.21 – Формування паралельного муарового візерунка при накладенні кристалів 1 і 2: • – рефлекси дифракційної картини кристала 1; ○ – рефлекси дифракційної картини кристала 2; x – рефлекс подвійної дифракції

Експериментальну картину паралельного муарового візерунка ілюструє рис. 3.22. Наведено електронограма (а) та знімок (б) двошарового зразка PbTe/PbS у паралельному орієнтуванні (001), що сформувалося при епітаксійному зростанні PbS на PbTe. Обидва кристали мають ґрати ГЦК (типу NaCl) з періодами $a_{\text{PbTe}} = 0,645$ нм, $a_{\text{PbS}} = 0,593$ нм.

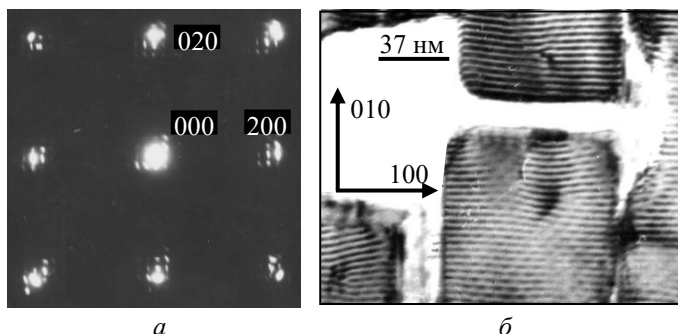


Рисунок 3.22 – Паралельний муаровий візерунок. Електронограма (а) і знімок (б) двошарового зразка PbTe/PbS в паралельному орієнтуванні (001), що сформувалося при епітаксійному зростанні PbS на PbTe

Муаровий візерунок обертання утворюється при такому накладенні кристалів 1 і 2, коли площини кристала 1 з міжплощинною відстанню d повернені на кут φ щодо площин кристала 2 з тією ж міжплощинною відстанню d навколо осі, перпендикулярної площині їх сполучення. На рис. 3.23 представлена схема формування муарового візерунка обертання при накладенні кристала 1 з міжплощинною відстанню $d = |g_1|^{-1}$ на кристал 2 з міжплощинною відстанню $d = |g_2|^{-1}$. Період муару обертання D_v :

$$D_v = \frac{d}{2 \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \approx \frac{d}{\varphi}. \quad (3.22)$$

Нижня частина рис. 3.23 ілюструє походження рефлексу подвійної дифракції (відзначений як «х») з дифракційним вектором $\Delta g = g_1 - g_2$.

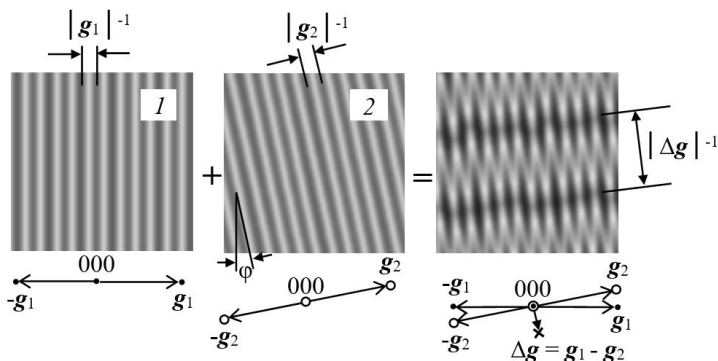


Рисунок 3.23 – Формування муарового візерунка обертання при накладенні кристалів 1 і 2, розгорнутих на кут φ : • – рефлекси дифракційної картини кристала 1; ○ – рефлекси дифракційної картини кристала 2; х – рефлекс подвійної дифракції

Збільшення паралельного муарового візерунка $M_p = \frac{d}{|d_1 - d_2|}$, де

$d \approx d_1 \approx d_2$. Збільшення муарового візерунка обертання $M_v = \frac{1}{\varphi}$.

Змішаний муаровий візерунок виникає при накладенні решіток, для яких $d_1 \neq d_2$ і присутній відносний малий розворот на кут φ . Період змішаного муарового візерунка D_s :

$$D_s \approx \frac{d_1 d_2}{\sqrt{(d_1 - d_2)^2 + d_1 d_2 \varphi^2}}. \quad (3.23)$$

Експериментальну картину муарового візерунка обертання ілюструє рис. 3.24. Наведено електронोगрама (а) та знімок (б) двошарового зразка, отриманого механічним накладенням плівок РbТе з азимутальним розворотом у площині (001). Спостережувана непостійність періоду D_v обумовлено блоковістю кристалів РbТе, що зумовлює непостійність кута азимутального розвороту блоків у площині (001) РbТе.

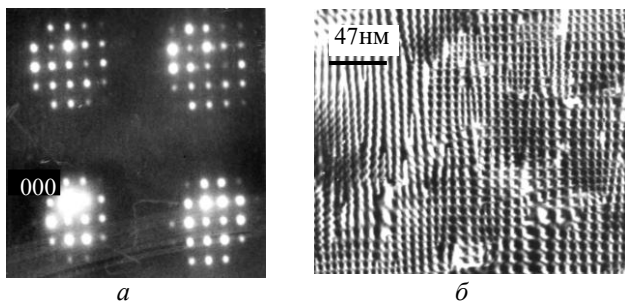


Рисунок 3.24 – Муаровий візерунок обертання. Електронोगрама (а) та знімок (б) двошарового зразка, отриманого механічним накладенням плівок РbТе з азимутальним розворотом у площині (001)

Геометрія муарових смуг підпорядковується тим же правилам, які були сформульовані для зображень площин кристалічної решітки. А

саме: період муарових смуг $D = |\Delta g|^{-1}$ і смуги орієнтовані перпендикулярно вектору Δg . Вектор Δg , як і раніше, з'єднує на електроннограмі пучки, які потрапляють до апертурної діафрагми та інтерферують (рис. 3.23). Період муарових смуг може значно перевищувати періоди зображень площин кристалічної решітки і досягати десятків нанометрів.

Наявність дислокацій у двошарових кристалах виявляється як обрив смуг на муаровому візерунку. На рис. 3.25 наведена картина муарового візерунка обертання, присутня на знімку двошарового кристала PbTe/PbTe з азимутальною розорієнтуванням. Обрив або злиття муарових смуг відповідають тим місцям, де присутні дислокації.

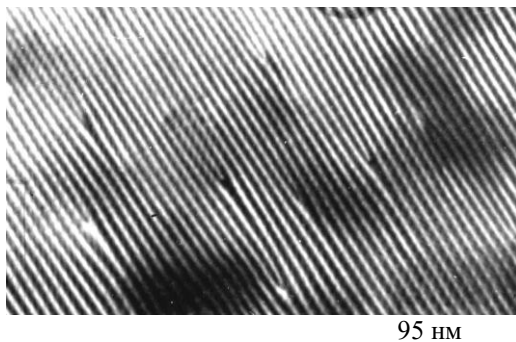


Рисунок 3.25 – Знімок двошарового кристала PbTe/PbTe з азимутальним розорієнтуванням, що виявляє наявність дислокацій у зразку

3.4. Магнітний контраст (лоренцева мікроскопія)

Магнітний контраст (рис. 3.1) обумовлений лоренцевим відхиленням електронів і магнітним полем зразка, що містить магнітні домени. У магнітному полі з індукцією $\mathbf{B}$ на частинку із зарядом q , що рухається зі швидкістю $\mathbf{v}$, діє сила Лоренца $\mathbf{F} = q[\mathbf{v} \times \mathbf{B}]$, модуль якої $F = qvB \sin \alpha$, де α - кут між $\mathbf{v}$ і $\mathbf{B}$. Тому при проходженні через шар речовини, що містить магнітний домен, лоренцева сила буде викликати відхилення пучка електронів на кут ϕ , як показано на рис. 3.26. Оскільки

для цього малюнка швидкість v перпендикулярна до індукції B , то $F=qvB$. Ця сила надасть заряду (електрону) з масою m прискорення $a = \frac{qvB}{m}$, яке викличе появу тангенційної компоненти швидкості $v_\tau = a\Delta t$.

Через кристал товщиною d електрон рухатиметься протягом часу $\Delta t = \frac{d}{v}$. За час Δt тангенційна компонента швидкості складе

$v_\tau = a\Delta t = \frac{qBd}{m}$. Зважаючи на малість кута φ :

$$\varphi \approx \operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta v_\tau}{v} = \frac{qBd}{mv}. \quad (3.24)$$

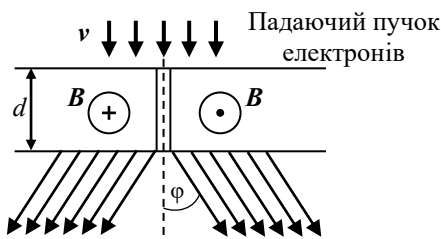


Рисунок 3.26 – Відхилення електронів полем 180-градусних магнітних доменів

При $B \approx 1,79$ Тл (індукція насичення для Co), $v \approx 1,87 \cdot 10^8$ м·с⁻¹ (швидкість електронів при 100 кеВ) і товщині плівки $d = 150$ нм згідно (3.26) відхилення φ складе $\sim 0,00025$ рад ($\sim 0,0145$ град), що значно менше типового значення брегівського кута. Однак такого відхилення достатньо для виявлення магнітних доменів різними методами.

Метод дефокусування (метод Френеля) полягає в тому, що при спостереженні дефокусованого зображення фольги положення міждоменних стінок виявляється у вигляді темних (недолік електронів) або світлих (надлишок електронів) ліній. На рис. 3.27 дано схематичне зображення перерізу феромагнітної плівки площиною малюнка. Плівка

містить суміжні 180-градусні магнітні домени, в яких вектор намагніченості M паралельний площині фольги і протилежний у напрямку домєнів, що чергуються. Домени розділені стінками 1 і 2.

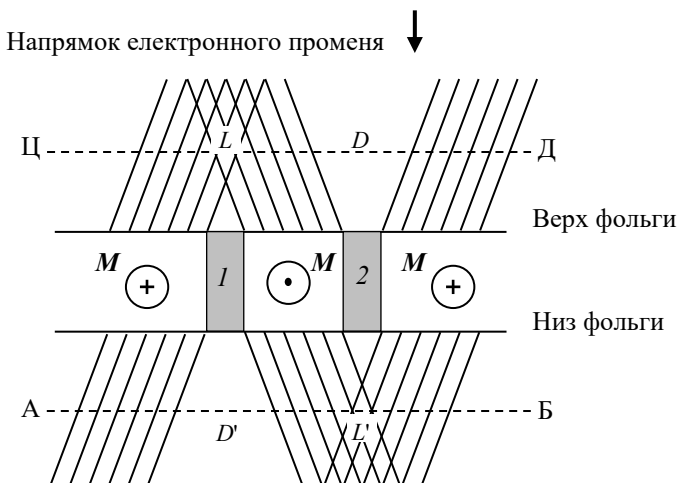


Рисунок 3. – Візуалізація міждомєнних стінок шляхом дефокусування зображення плівки, що містить суміжні 180-градусні магнітні домени.

У разі недофокусування з площиною зображення сполучена площина ЦД. Міждомінній стінці 1 буде відповідати область надлишку електронів L . Отже, на екрані мікроскопа стінка 1 буде світлою на сірому тлі. Міждомінній стінці 2 буде відповідати область недостатності електронів D . Отже, на екрані мікроскопа стінка 2 буде темною на сірому тлі. Аналогічно у разі перефокусування з площиною зображення пов'язана площина АБ. Міждомінній стінці 1, що дає розбіжні пучки, буде відповідати область нестачі електронів D' і стінка 1 буде темною на сірому тлі. Міждомінній стінці 2, що дає пучки, що сходяться, буде відповідати область надлишку електронів L' . Зображення стінки 2 міститиме інтерференційні смуги і в цілому виявиться світлим на сірому фоні.

Метод зміщення апертурної діафрагми (метод Фуко) оснований на використанні факту поділу доменами електронного пучка на дві частини, які поширюються під кутом 2ϕ ($\sim 0,0005$ рад) один до одного (рис. 3.28). Це викликає на електронограмі розщеплення дифракційних плям як для прямого, так і для дифрагованого пучка. Якщо закрити один із пучків апертурної діафрагмою, то відповідний домен буде темним на сірому фоні. Світлим буде той домен, зображення якого сформовано пучком, що пройшов через апертурну діафрагму (див. рис. 3.26).

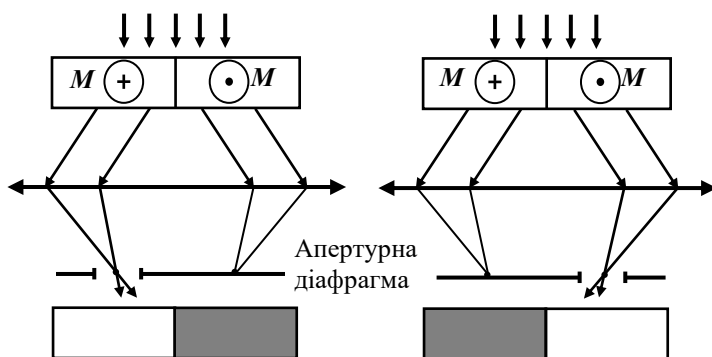


Рисунок 3.28 – Візуалізація 180-градусних магнітних доменів методом зміщення апертурної діафрагми

Магнітне поле об'єктивної лінзи може спричинити зміну магнітної структури і навіть намагнітити зразок до насичення. Мінімізувати магнітне поле лінзи в області зразка можна наступними способами:

1. Проводити дослідження з вимкненою об'єктивною лінзою при малому збільшенні, використовуючи проміжну та проєкційну лінзи (рис. 2.1).
2. Розміщувати зразок на кілька міліметрів вище за його стандартне положення в колоні мікроскопа.

3. Використовувати спеціальні полюсні накінецьники об'єктивної лінзи, які створюють малі магнітні поля на зразку.

Зображення магнітних доменів у плівці кобальту завтовшки 3,2 нм (аморфно-кластерний стан) і 4,6 нм (кристалічний стан) наведено на рис. 3.29, *а* і *б* відповідно. З метою збереження магнітної структури Со дослідження проводили з вимкненою об'єктивною лінзою. Домени розділені міждоменними стінками (границями Нееля), які на малюнку відмічені стрілками. Контраст у вигляді дужок усередині міждоменних стінок обумовлений плавним розворотом намагніченості в площині, паралельній поверхні плівки.

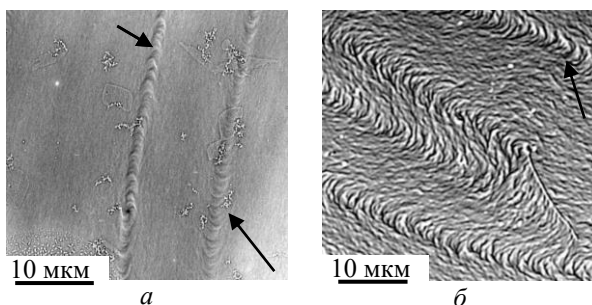


Рисунок 3.29 - Магнітні домени в шарах Со: товщина плівки 3,2 нм (*а*) і 4,6 нм (*б*). Стрілками відзначені міждоменні стінки (границі Нееля).

Зображення надано проф. Є.М. Зубарєвим з НТУ «ХПІ», кафедра фізики металів та напівпровідників

При малій товщині плівки в середині доменів магнітний контраст відсутній (рис. 3.29, *а*), що свідчить про однорідність їх намагніченості. Зі збільшенням товщини і ступеня кристалічності плівки на зображенні доменів з'являється «бриж» намагніченості, яка пов'язана з малими варіаціями напрямку векторів намагніченості всередині доменів (рис. 3.29, *б*).

Контрольні запитання

1. Назвіть основні види контрасту електронномікроскопічного зображення.
2. Чим визначається фазовий (інтерференційний) контраст електронномікроскопічного зображення?
3. У якому випадку на зображенні може бути присутнім магнітний контраст?
4. Коли на зображенні кристала присутні смуги товщинних контурів?
5. Коли на зображенні кристала присутні смуги згинальних контурів?
6. Чим обумовлений деформаційний контраст від недосконалих кристалів?
7. Коли має місце згасання контрасту на зображенні серії повних дислокацій у кристалі?
8. Яке зображення формується при інтерференції прямого та дифрагованого пучка з дифракційним вектором $\mathbf{g}_{hkl}$?
9. Як орієнтовані інтерференційні смуги, коли через апертурну діафрагму проходять два дифраговані пучки?
10. Поясніть зв'язок між порядком зображення дислокації n , дифракційним вектором $\mathbf{g}$ і вектором Бюргерса $\mathbf{b}$.
11. У чому відмінність паралельного муарового візерунка від муарового візерунка обертання?
12. Чим обумовлений контраст електронномікроскопічного зображення магнітних доменів?

4. ФАЗОКОНТРАСТНІ ЗОБРАЖЕННЯ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ Sb_2S_3

Електронні мікроскопи з розрішенням не гірше 0,3-0,4 нм дозволяють вивчати структурні порушення в тонких кристалах безпосередньо за зображенням кристалічних площин. Перші полосчасті зображення площин кристалічних решіток фталоціанінів міді ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$) і платини ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{PtN}_8$) були отримані Ментером в 1956 році. Коли апертурна діафрагма мікроскопа пропускала відбиття (000) і ($20\bar{1}$), то в площині зображення виникала інтерференційна полосчаста картина з періодом $1,20 \pm 0,02$ нм. Ментер встановив, що кристалічні решітки та дефекти в кристалах можна «бачити». Їм було експериментально доведено існування дислокацій у кристалах, які виявлялися як обриви рядкових зображень площин решітки.

Пряме спостереження процесу зростання кристала, починаючи з початкової стадії виникнення монокристалічного зародка, утворення в ньому дефектів структури і границь зерен дозволяє здійснити електронна мікроскопія «in situ». У цьому випадку зростання кристала відбувається в колоні мікроскопа при безпосередньому спостереженні дослідника. Об'єктом вивчення служить зазвичай кристал, що росте з парової фази на тонкій аморфній або кристалічній підкладці. Спостереження за зростанням кристала з аморфної фази в тонкій плівці також можна вивчати безпосередньо в колоні мікроскопа. Ініціювати зростання кристала в аморфній матриці можна за допомогою нагрівання зразка електронним променем.

Даний розділ присвячений застосуванню електронно-мікроскопічного методу прямої візуалізації решітки до вивчення дефектної структури кристалів, що ростуть в аморфних плівках сульфиду сурми (Sb_2S_3). Характерною особливістю кристалізації аморфних плівок Sb_2S_3 (та інших напівпровідників, таких як Se, Sb, Sb_2Se_3) є утворення сферолітів. Зростаючий в аморфній матриці монокристалічний зародок

закономірно спотворюється: у ньому з'являються границі, що розділяють кристал на витягнуті (стрічкові) блоки, блоки розгортаються, і на кінцевій стадії утворюється сфероліт – радіально-променистий агрегат монокристалічних волокон або кристалітів.

4.1. Питання методики

4.1.1. Отримання та кристалізація плівок

Сульфід сурми в кристалічному стані має орторомбічну решітку з періодами $a = 1,123$ нм, $b = 1,131$ нм і $c = 0,384$ нм. Його структура побудована з подвійних стрічок $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ атомів Sb і S, витягнутих вздовж осі $[001]$. Для моделювання дефектів таку структуру представляли у вигляді паркетного візерунка (рис. 4.1). Проекції стрічок на площину (001) укладали в паралелограми (паркетини) таким чином, щоб між ними не було зазорів. Орієнтовані «паркетини» за напрямками $[2\bar{1}0]$ та $[210]$.

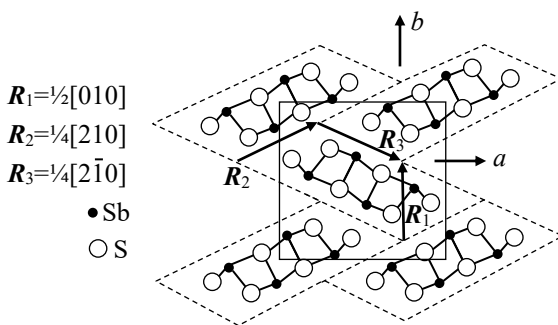


Рисунок. 4.1 – Проекція на площину (001) кристалічної структури Sb_2S_3

Аморфні плівки Sb_2S_3 отримували термічним випаровуванням і конденсацією пари у вакуумі на некристалічні вуглецеві плівки-підкладки при кімнатній температурі. Кристалізацію здійснювали прогріванням електронним пучком безпосередньо в колоні мікроскопа. У процесі кристалізації монокристалічний зародок Sb_2S_3 розщеплювався на розорієнтовані стрічкові блоки, з яких надалі формувався сфероліт.

Блокова структура Sb_2S_3 показана на рис. 4.2, *а*. Границі між блоками – малокутові. У більшості випадків кристалізація аморфної плівки протікає так, що вісь розташовується паралельно площині плівки. При такій орієнтації були отримані зображення площин (110) і або (100), (200), або (010), (020). З огляду на близькості періодів *a* і *b* суворий поділ площин (100) і (010) вдавалося провести не завжди.

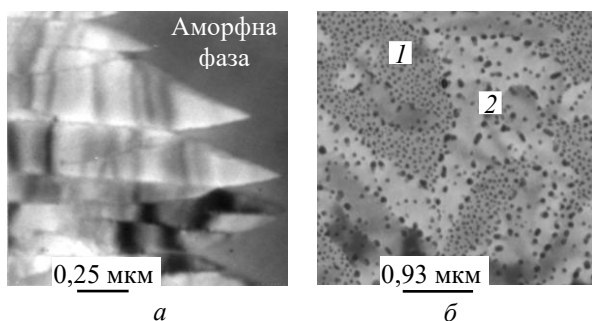


Рисунок 4.2 – Блокова структура кристала Sb_2S_3 на стадії розвитку сфероліту (*а*) та острівцева плівка Sb_2S_3 з частинками золота (*б*): 1 – аморфна плівка та частинки Au; 2 – кристали Sb_2S_3

Для отримання кристалів Sb_2S_3 , орієнтованих віссю *c* перпендикулярно до підкладки, проводили кристалізацію аморфних плівок, на поверхні яких було нанесено невелику кількість золота. Плівка Sb_2S_3 із частинками золота показана на рис. 4.2 б. Зважаючи на велику кількість

центрів кристалізації в плівці Sb_2S_3 з частинками золота сферолітна кристалізація не розвивалася, а ріс полікристалічний агрегат з аксіальною текстурою. Для окремих кристалів, орієнтованих віссю c перпендикулярної поверхні, була отримано одночасна візуалізація площин (100), (010) і (110).

4.1.2. Зображення площин та дефокусування об'єктивної лінзи мікроскопа

Дослідження структури кристалів при візуалізації певних систем кристалічних площин проводили з використанням аксіального освітлення об'єкта електронним пучком при прискорювальній напрузі 100 кВ. Така методика дозволяла переглядати всю закристалізовану ділянку плівки на предмет візуалізації площин ґрат. Вона не вимагала постійної зміни нахилу освітлення з метою виведення рефлексів (000) і (hkl) в симетричне положення щодо оптичної осі системи при переході від одного кристала до іншого. Робоче збільшення мікроскопа становило ~ 200000 . При такому збільшенні відстань між рядками зображення (010) та (110) площин з урахуванням восьмиразового збільшення бінокулярного мікроскопа становила 1,8 та 1,3 мм відповідно. Компенсацію астигматизму об'єктивної лінзи проводили на вільних від Sb_2S_3 ділянках аморфної вуглецевої плівки-підкладки так, щоб на зображенні були відсутні розмиття і хибні надструктури. У разі точного фокусування та скомпенсованого астигматизму структура аморфного вуглецю зображувалась чіткими точками з мінімальним контрастом.

Смугастий контраст від кристалічної решітки формується за рахунок інтерференції в площині проміжного зображення об'єктива центрального та дифрагованих променів. Об'єктивна лінза з коефіцієнтом сферичної аберації C_s , яка дефокусована на величину Δf , вносить додаткову різницю фаз між прямим і дифрагованим променями, що визначається співвідношенням:

$$\chi = -\frac{2\pi}{\lambda} \left(C_s \frac{\alpha_g^4}{4} - \Delta f \frac{\alpha_g^2}{2} \right), \quad (4.1)$$

де $\alpha_g = \lambda/d_{hkl}$ - кут між прямим променем і променем, дифрагованим на площинах з міжплощинною відстанню d_{hkl} . У роботі аналізували зображення решітки, отримані при трипроменевої і п'ятипроменевої інтерференції (рис. 4.3).

При трипроменевої інтерференції апертурна діафрагма могла пропускати такі варіанти електронних променів:

1. (000), (010), (0-10).
2. (000), (100), (-100).
3. (000), (110), (-100).

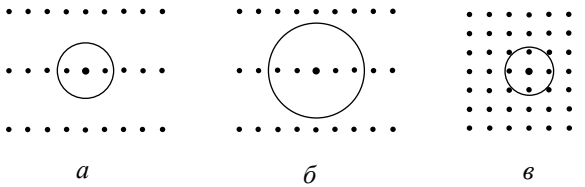


Рис. 4.3 – Положення апертурної діафрагми при роботі з візуалізацією кристалічної решітки при три- і п'яти-променевої інтерференції: *a* – трипроменевої інтерференція з використанням систематичних відбитків $-g$, 0 , g ; *б* – п'ятипроменевої інтерференція з використанням систематичних відбитків $-2g$, $-g$, 0 , g , $2g$; *в* – п'ятипроменевої інтерференція відбитків (000), (100), (010), (-100), (0-10)

У наближенні слабофазного об'єкта для тонких кристалів, коли $\Phi_g \ll \Phi_0$, зображення визначається інтерференцією нульового та дифрагованого променів, а не інтерференцією дифрагованих променів. У цьому випадку відстань між смугами, що відповідають зображенню пло-

щин решітки (hkl), дорівнює $|\mathbf{g}_{hkl}|^{-1}$. Контраст зображення K задається співвідношенням:

$$K = \frac{4\Phi_0\Phi_g}{\Phi_0^2 + 4\Phi_g^2}(-\sin\chi). \quad (4.2)$$

Вираз (4.2) вказує на безпосередній зв'язок контрасту рядкових зображень решітки з параметрами мікроскопа C_s і Δf . Функція $-\sin\chi$ називається передавальною функцією фазового контрасту і характеризує якість зображення деталей об'єкта. Максимальний контраст реалізується у разі, коли передатна функція $-\sin\chi \pm 1$. Так, при інтерференції трьох пучків $\mathbf{g}_{010}$, $\mathbf{g}_{000}$ і $\mathbf{g}_{0-10}$ (варіант 1) період смугастих зображень дорівнював періоду ідентичності кристала $b = 1,131$ нм.

Використання систематичних відбиттів $-2\mathbf{g}$, $-\mathbf{g}$, 0 , $\mathbf{g}$, $2\mathbf{g}$ при п'ятипроменевої інтерференції (рис. 4.3, б) дозволяло отримувати зображення площин (010) і (020) з періодом 1,131 нм і 0,565 нм відповідно. Випадок п'ятипроменевої інтерференції, коли апертурна діафрагма пропускає $\mathbf{g}_{000}$ та дві пари взаємно перпендикулярних рефлексів $\pm\mathbf{g}_{100}$ та $\pm\mathbf{g}_{010}$ (варіант 3), відповідає рис. 4.3, в. Вісь [001] кристала Sb_2S_3 в цьому випадку розташовується перпендикулярно плоскості плівки. При нехтуванні інтерференцією між дифрагованими пучками і при оптимальному дефокусуванні об'єктивної лінзи інтерференційна картина представляє накладення двох взаємно перпендикулярних систем ліній з періодами $d_1 = |\mathbf{g}_{100}|^{-1}$ та $d_2 = |\mathbf{g}_{010}|^{-1}$. Точки перетину інтерференційних смуг відповідають проекції вузлового осередку Sb_2S_3 на площину (001).

Контраст зображення площин решітки максимальний, якщо передавальна функція (4.1) дорівнює ± 1 , що має місце, коли

$$-\frac{2\pi}{\lambda} \left(C_s \frac{\alpha_g^4}{4} - \Delta f \frac{\alpha_g^2}{2} \right) = (2n-1) \frac{\pi}{2}, \quad (4.3)$$

де $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Для непарних n передавальна функція дорівнює -1 , що відповідає "звичайному" контрасту, коли положенням атомних площин відповідають темні рядки. При парних n передавальна функція дорівнює 1 та положенням атомних площин відповідають світлі рядки зображен-

ня. Вираз (4.3) дозволяє побудувати сімейство кривих, що показують, при яких дефокусуваннях які площини будуть зображатися контрастно:

$$\Delta f = \frac{C_s \lambda^2}{2d^2} + (2n - 1) \frac{d^2}{2\lambda^2}. \quad (4.4)$$

На рис. 4.4 таке сімейство кривих побудоване для $C_s = 2,2$ мм та $\lambda = 0,0037$ нм, що використовуються в даній роботі. Для візуалізації площин з міжплощинною відстанню 0,5-1,2 нм оптимальною є крива, яка відповідає $n = 1$, оскільки в цьому випадку нормальний контраст реалізується при мінімальному дефокусуванні, що забезпечує достатню різкість зображення. Для максимального контрасту площин з міжплощинною відстанню $d_{020} = 0,565$ нм потрібно дефокусування $\Delta f = 90$ нм, а для площин з міжплощинною відстанню $d_{010} = 1,131$ нм потрібно дефокусування $\Delta f = 180$ нм. Робоче дефокусування $\Delta f = 110$ нм дозволяло спостерігати контрастне зображення площин з міжплощинною відстанню від 0,5 до 1,2 нм.

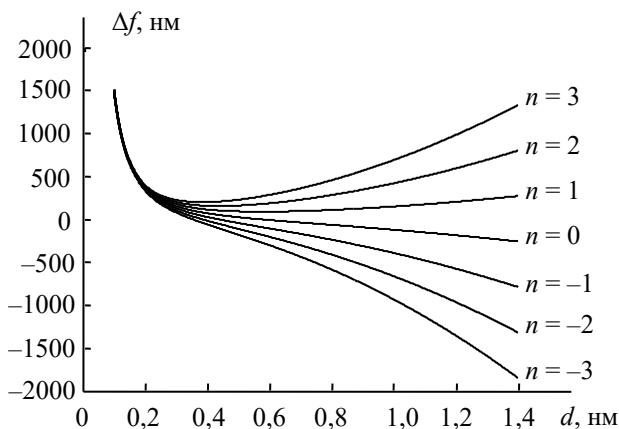


Рисунок 4.4 – Сімейство кривих, що відображують залежність дефокусування Δf від міжплощинної відстані d , що відповідає контрастному зображенню площин кристалічної ґратки. Нормальний («темний») контраст відповідає непарним значенням n

Передавальні функції фазового контрасту ($-\sin\chi$), які розраховані згідно (4.1) для дефокусувань $\Delta f = 90, 110$ і 180 нм, показані на рис. 4.5. Криві побудовані для $C_s = 2,2$ мм та $\lambda = 0,0037$ нм. Аналіз ходу кривих показує, що ослаблення контрасту має місце для періодів $d \leq 0,37$ нм (тобто $\alpha_g \geq 0,01$). Робоче дефокусування $\Delta f = 110$ нм відповідає правильному зображенню кристалічних площин з міжплощинною відстанню в інтервалі $0,4\text{--}1,2$ нм. Додаткове (тонке) підфокусування проводили візуально після отримання зображення кристалічних ґрат на екрані мікроскопа. Експериментальні зображення деяких площин кристалічної решітки Sb_2S_3 при дефокусуванні об'єктива, близьких до оптимальних, показані на рис. 4.6.

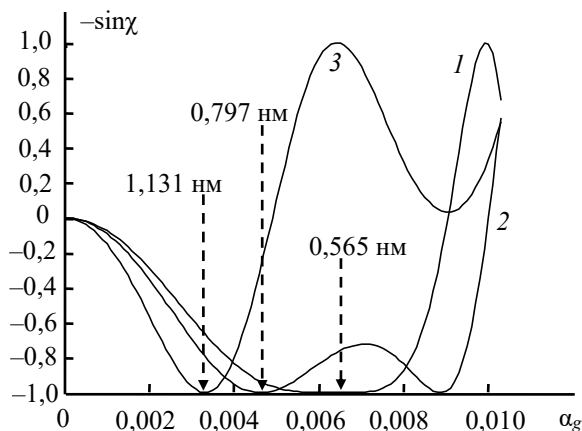


Рис. 4.5 – Передавальні функції фазового контрасту ($-\sin\chi$), які побудовані для низки дефокусувань об'єктива Δf . Крива 1 побудована для $\Delta f = 90$ нм; 2 - для $\Delta f = 110$ нм; 3 - для $\Delta f = 180$ нм

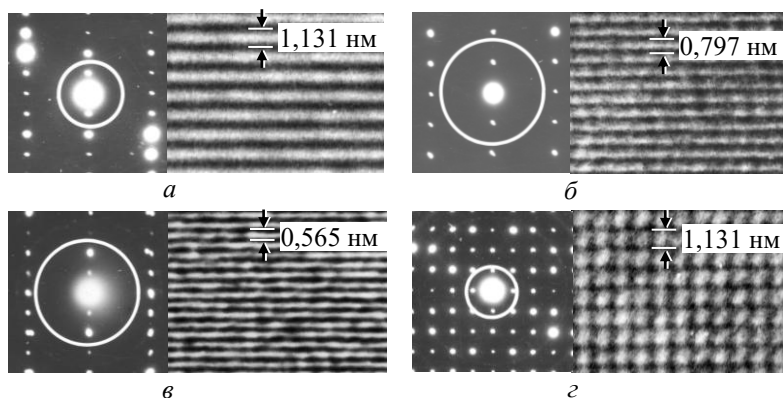


Рис. 4.6 – Зображення площин кристалічних ґрат Sb_2S_3 :
010 (а), 110 (б), 020 (в), а також одночасно 010 і 100 (г). У лівій частині
кожного знімка наведено картину мікродифракції із зображенням
положення апертурної діафрагми

4.2. Дефекти упаковки у кристалах Sb_2S_3

З використанням «паркетного» уявлення структури (рис. 4.1), було проведено моделювання дефектів упаковки в кристалах Sb_2S_3 . зміщення $\mathbf{R}_1 = \frac{1}{2}[010]$, $\mathbf{R}_2 = \frac{1}{4}[210]$ і $\mathbf{R}_3 = \frac{1}{4}[210]$ не руйнують стрічкову структуру і забезпечують контакт "паркетин" без зазорів. Вони порушують порядок укладання стрічок і створюють дефекти упаковки. Вони можуть виникати як помилки зростання при додаванні або відніманні структурних стрічок $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$.

Для аналізу зображень дефектів упаковки при прямій візуалізації кристалічної решітки Sb_2S_3 була складена табл. 4.1 значень порядків зображень $n = g\mathbf{R}$ (або рівних їм порядків зображень дислокації $n = g\mathbf{b}$, де $\mathbf{b}$ є вектор Бюргерса часткової дислокації, що замикає дефект упако-

вки). При $n = 0$ ні дислокація, ні дефект упаковки на зображенні не виявляються. Значення n (дрібне або ціле) відповідає зсуву ліній, вираженому в одиницях відстані між цими лініями, на даному дефекті. Якщо $n=1$, то часткова дислокація зображується зайвою напівлінією, а примикає до неї дефект упаковки, якого не видно, так як по площині цього дефекту відбувається зсув точно на один період інтерференційної картини, що спостерігається.

Таблиця 4.1 - Значення $n = gR$

R	g					
	100	010	200	020	110	1 $\bar{1}$ 0
$\frac{1}{2}[010]$	0	$\frac{1}{2}$	0	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\frac{1}{4}[210]$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
$\frac{1}{4}[2 \bar{1} 0]$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

На рис. 4.7 показані дефекти упаковки в кристалах Sb_2S_3 , орієнтованих віссю c перпендикулярно підкладці (тобто перпендикулярно площині малюнка). Дефекти упаковки є плоскими, складені з окремих ділянок, орієнтованих за певними кристалографічними площинами, розташованими перпендикулярно поверхні плівки. На ділянках 1–2 (рис. 4.7, а) площина залягання дефекту (110), лінії (010) зсунуті на 0,5 періоду, зсув ліній (100) не спостерігається. Отже, згідно з табл. 4.1, це дефект з вектором зміщення $R = \frac{1}{2} [010]$. Ділянки 2–3–4 - той самий дефект із площинами залягання (010) та ($\bar{1}$ 10). На ділянках 3–4 величина зміщення дещо відрізняється від половини періоду, що може бути обумовлено локальними змінами дифракційних умов. Внизу мікрофотографії зліва дане паркетне уявлення дефекту упаковки в кристалі Sb_2S_3 з вектором зміщення $R_1 = \frac{1}{2}[010]$.

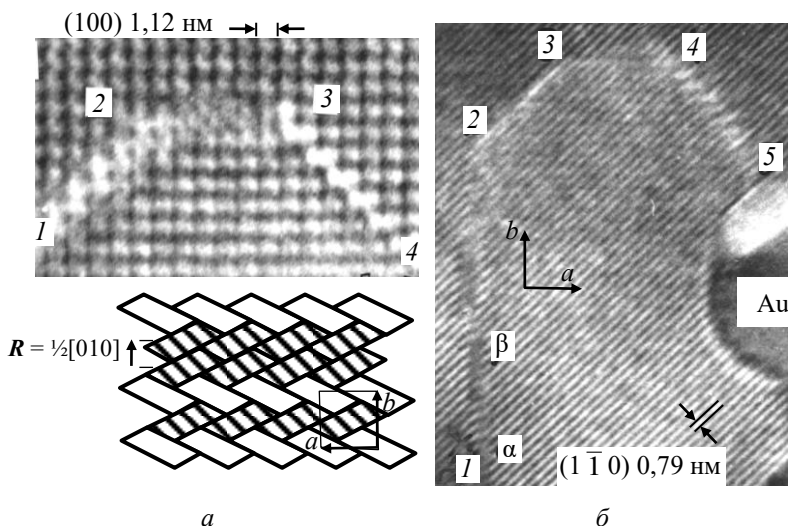


Рисунок 4.7 – Дефекти упаковки у плівках Sb_2S_3 . Знімки з візуалізацією площин (100), (010) (а) і $(1\bar{1}0)$ (б). У лівому нижньому кутку дано паркетне уявлення дефекту упаковки з вектором зміщення. $R_1 = \frac{1}{2}[010]$

На рис. 4.7, б контуром 1–2–3–4–5 показаний профіль дефекту упаковки, що складається з плоских ділянок, орієнтованих майже перпендикулярно до підкладки і що розташовуються в площинах типу $\{100\}$ і $\{110\}$. Лінії, відповідні зображенню площин $(1\bar{1}0)$, при перетині з площинами дефекту упаковки зазнають зсуву на половину періоду, що відповідає $R = \frac{1}{2}\langle 010 \rangle$. На ділянках 1–2 і 4–5 площини дефекту упаковки злегка нахилені, що призводить до появи контрасту у вигляді вигнутих або переплітаються інтерференційних смуг, які відповідають площинам $\{110\}$. На ділянці α – β видно ступінчастий злам площини дефекту упаковки. Подані дані на рис. 4.7 підтверджують ефективність паркетного моделювання дефектів упаковки у кристалах Sb_2S_3 .

На рис. 4.8 наведено зображення дефектів упаковки, які сформовані відбиттями (010) у плівці з орієнтацією осі c паралельно поверхні. На рис. 4.8, *a* показаний дефект 1–3–4–2 з дугоподібними контурами. Побудова на знімку контуру, еквівалентного контуру Бюргерса, призводить до наступного результату. Між пунктирними стрілками вище за крапки 1 і 2 розташовується 25 темних смуг; між тими ж світлими лініями біля точок 3 і 4 – така ж кількість темних смуг. У той самий час видно, що у точках 1 і 2 розташовані виходи дислокацій, які дають зміщення ліній (010) на 0,5 періоду, тобто. мають вектор Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[010]$. Це дислокації різних знаків, тому сумарне зміщення решітки поза ними дорівнює нулю. Рис. 4.8, *a* розшифровується як дислокаційна конструкція, що має два виходи (1 і 2) на одну поверхню плівки і два виходи (3 і 4) на протилежну.

Оскільки кожна дислокація є частковою, між ними повинен розташовуватися дефект упаковки з вектором зміщення $\mathbf{R} = \frac{1}{2}[010]$. На зображенні дефекту має відбуватися зміщення ліній (010) на 0,5 періоду. Таке зміщення дійсно спостерігається всередині напівпетлі 1–3–4–2. Внаслідок деформації решітки всередині напівпетлі відбувається перехід до відображення (020), що має вдвічі менший період, ніж (010). Важливою рисою рис. 4.8, *a* є те, що зображений на ньому дефект упаковки не лежить в площині з малими індексами.

Характерною особливістю дефектів упаковки в Sb_2S_3 є те, що вони легко змінюють площину залягання і можуть бути неплоскими; щодо цього вони поведуться як антифазні границі. На рис. 4.8, *б* показаний криволінійний дефект упаковки 1–2, зображення якого сформовано в результаті інтерференції відображень (000) і (010). Поверхня дефекту орієнтована перпендикулярно площині плівки. У точках 1 та 2 розташовуються часткові дислокації одного знаку, що замикають цей дефект. Вони мають вектор Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[010]$. Дефект упаковки має ступінчасту будову. Прямолінійні ділянки зображуються світлими смугами, паралельними площинам (010). Поява світлих смуг пояснюється тим, що

дефект призводить до зміщення смуг (010) на 0,5 періоду паралельно самим собі; в результаті між темними смугами виникає світле просвіто.

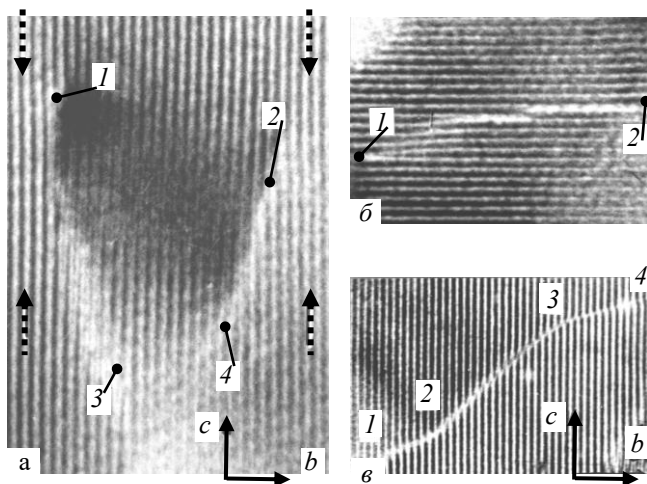


Рисунок 4.8 – Дефекти упаковки в кристалах Sb_2S_3 , орієнтованих віссю c паралельно поверхні плівки: дефект з вектором зсуву $\mathbf{R} = \frac{1}{2}[010]$, що йде в кристалі похило (а); криволінійний дефект упаковки 1–2, зображення якого сформоване інтерференцією відображень (000) та (010) (б); дефект з вектором зсуву $\mathbf{R} = \frac{1}{4}\langle 210 \rangle$ (в)

Дефект упаковки, що створює зсув ліній (010) на 0,25 періоду, показано на рис. 4.8, в. Відповідно до табл. 4.1 дефект створює зміщення $\mathbf{R} = \frac{1}{4}\langle 210 \rangle$. Профіль дефекту створює ламану лінію, що відповідає слідам площин $(01\bar{1})$ на ділянках 1–2 і 3–4 та $(03\bar{1})$ на ділянці 2–3.

4.3. Границі зерен у кристалах Sb_2S_3

4.3.1. Малокутові границі

Початкова стадія сферолітного росту кристалів Sb_2S_3 полягає в розщепленні монокристалічного зародка на серію розорієнтованих стрічкових блоків, розділених малокутовими границями (рис. 4.2, *а*). Методом візуалізації кристалічних ґрат було встановлено існування двох типів малокутових границь нахилу, що розділяють стрічкові блоки сферолітів по площинах спайності (010). На границях з віялом площин спайності, які розходяться по відношенню до напрямку швидкості росту волокон V , розорієнтація решітки здійснюється шляхом розходження стрічок $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$, як показано на схемі рис. 4.9, *а*. Розорієнтування решітки на межі другого типу – з віялом площин спайності, що збігаються, відбувається шляхом зближення стрічок $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ по відношенню до напрямку V , як показано на рис. 4.9, *б*.

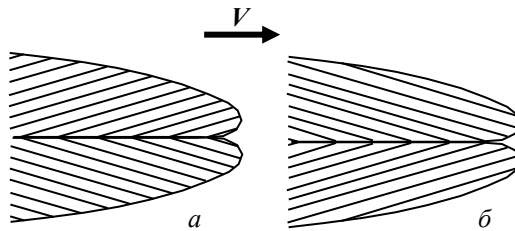


Рисунок 4.9 – Схема границь з віялом площин спайності які розходяться (*а*) і які сходяться (*б*) у сферолітах Sb_2S_3

Приклад границі з віялом площин спайності які розходяться показаний на рис. 4.10, *а*. Кут розорієнтування решітки між блоками тут становить $\sim 1,3^\circ$. В обох блоках виявлено сліди площин (010) Sb_2S_3 . На границі чергуються досконалі ділянки та деформовані ділянки із сильним деформаційним контрастом. Дефектні ділянки розташовуються

всередині смуги завширшки ~ 20 нм і відстоять одна від одної на відстані ~ 57 нм.

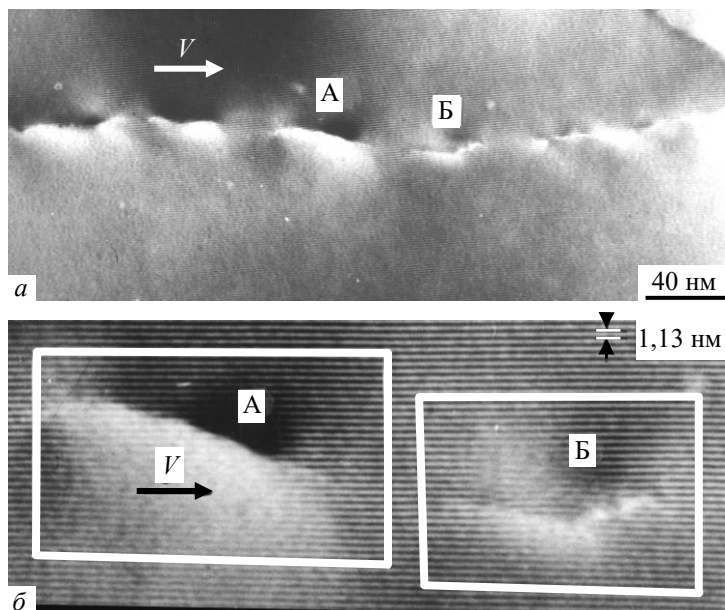


Рисунок 4.10 – Границя між стрічковими блоками Sb_2S_3 з віялом площин, які розходяться: спотворені ділянки, розділені проміжками з досконалою кристалічною структурою (а); збільшене зображення ділянок А і Б (б). Стрілкою V відзначено напрямок руху фронту кристалізації. Контури, які аналогічні контурам Бюргерса, що охоплюють спотворені області, показують, що число вхідних слідів (010) площин на одиницю менше числа вихідних у напрямку V

Збільшене зображення ділянок А і Б дано на рис. 4.10, б. Побудова контуру, аналогічного контуру Бюргерса навколо кожної з ділянок, показало, що число слідів площин (010), що входять в контур, на одиницю менше від числа слідів площин (010), що виходять з контуру. Це

означає, що компонент вектора Бюргерса в площині (100) Sb_2S_3 дорівнює $[010]$. Такими дислокаціями можуть бути або повні дислокації $\mathbf{b}=[110]$ і $[010]$, або часткові дислокації одного знаку $\mathbf{b} = \frac{1}{2} [010]$, пов'язані дефектом упаковки. У будь-якому випадку згідно зі співвідношенням, що зв'язує відстань між дислокаціями h , θ і b

$$h = \frac{b}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (4.5)$$

при $b = 1,13$ нм и $\theta \approx 1,3^\circ$ значення $h \approx 50$ нм задовільно узгоджується з вимірним середнім значенням $h \approx 57$ нм. Чисельне утворення таких границь з розбіжним віялом площин в кінцевому підсумку призводить до перетворення кристала на сфероліт.

Границя нахилу з віялом площин спайності (010) показана на рис. 4.11. Кут розорієнтування решітки $\theta \sim 2,7^\circ$. Границя представлена парами часткових дислокацій, пов'язаних між собою дефектами упаковки. Виміряна по зміщенню площин (020) компонента вектора дислокацій Бюргерса дорівнює $\frac{1}{2}[010]$. Модельний аналіз, проведений на основі паркетного уявлення структури Sb_2S_3 (рис. 4.1) показав, що вектор $\mathbf{b}$, який дає зміщення в позицію дефекту упаковки, може дорівнювати $\frac{1}{2}[010]$, $\frac{1}{2}[210]$ і $\frac{1}{4}[210]$. Зображення з однією системою площин решітки не дозволяє визначити вектор Бюргерса, а тільки його компоненту в площині (100), рівну 0,565 нм. Відповідно до співвідношення (4.5) при $\theta \approx 2,7^\circ$ відстань між дислокаціями $h \approx 12$ нм, що задовільно узгоджується з вимірним середнім значенням $h \approx 11$ нм.

На рис. 4.12 показано малокутову границю із зигзагоподібним профілем $A-B$. Вона поділяє стрічкові блоки сфероліту і тягнеться до фронту кристалізації. Від кордону в обидві сторони поширюються майже прямолінійні рядкові лінії D , які обриваються всередині блоків. Відстань з-поміж них корелює з періодами зламів на основній границі AB . Судячи з контрасту, рядкові лінії D є зонами накопичення домішок.

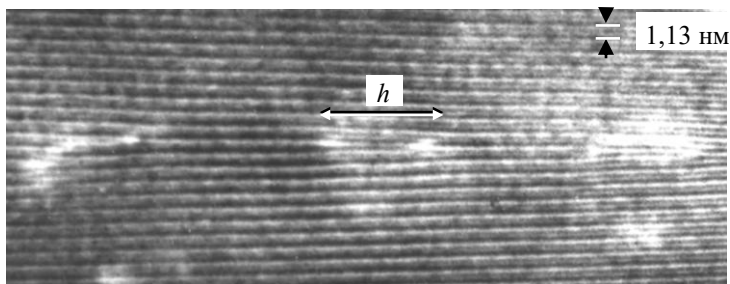


Рисунок 4.11 – Границя нахилу, що розділяє стрічкові блоки Sb_2S_3 з віялом площин (010), які сходяться: часткові дислокації, які пов'язані в пари дефектами упаковки

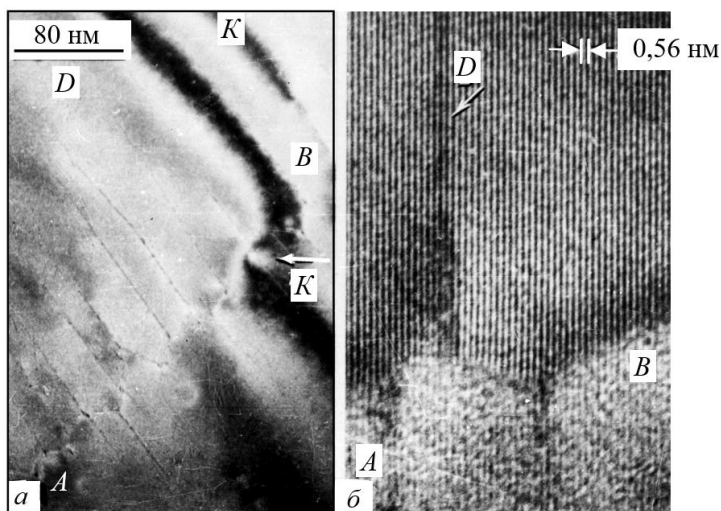


Рисунок 4.12 – Гвинтова границя $A-B$ з віссю обертання $[010]$ в плівці, орієнтованою віссю c паралельно поверхні (a) і збільшене зображення цієї ділянки з візуалізацією площин (020) (b)

Знімок однієї із зубчастих ділянок границі з візуалізацією площин (020) наведено на рис. 4.12, б. На границі $A-B$ відбувається зміна орієнтування, що видно щодо зміни дифракційних умов для візуалізації площин (020), а також зі зміщення екстинкційного контуру K (рис. 4.12, а) при переході через границю. У деяких місцях на зигзагоподібній границі виявляються ефекти деформаційного дислокаційного контрасту (стрілка на рис. 4.12, а).

Сукупність наведених даних свідчить про те, що границя $A-B$ є малокутовою границею кручення з віссю повороту $[001]$. Така границя складається з гвинтових дислокацій, одна система яких орієнтована своїми лініями та вектором Бюргерса перпендикулярно до площини плівки. Ці дислокації не викликають зміни числа площин (020); гвинтовий поворот не створює також згинання зображень площин (020) при переході через границю. Інша ортогональна система гвинтових дислокацій при малій товщині плівки взагалі не виникає.

4.3.2. Висококутові границі

Симетрична границя нахилу в плівці, орієнтованої віссю c паралельної поверхні, показана на рис. 4.13, а. Зображення сформоване відбиттями (020) та (010). На цій границі з кутом повороту $\sim 20^\circ$ навколо осі $[100]$ (яка перпендикулярна площині рисунка), спостерігається стикування зерен Sb_2S_3 «площина в площину». Така ситуація має місце при рівності проекцій векторів $\mathbf{g}_1$ і $\mathbf{g}_2$ що відбиваються, на площину границі в обох зернах. Число площин, що закінчуються на профілі границі, однаково з обох сторін на всьому протязі границі.

При заміні складної структури Sb_2S_3 (рис. 4.1) геометричною решіткою з вузлами у вершинах орторомбічного осередку і в центрах великих граней можна розрахувати кути повороту θ^* , що відповідають позиціям вузлів, що збігаються, за формулою

$$\theta^* = 2 \arctg \left(\frac{n_1 c}{n_2 b} \right), \quad (4.6)$$

де n_1 і n_2 є цілі числа, a і b – періоди решітки. Декілька значень θ^* , обчислені за формулою (4.6), наведені в табл. 4.2.

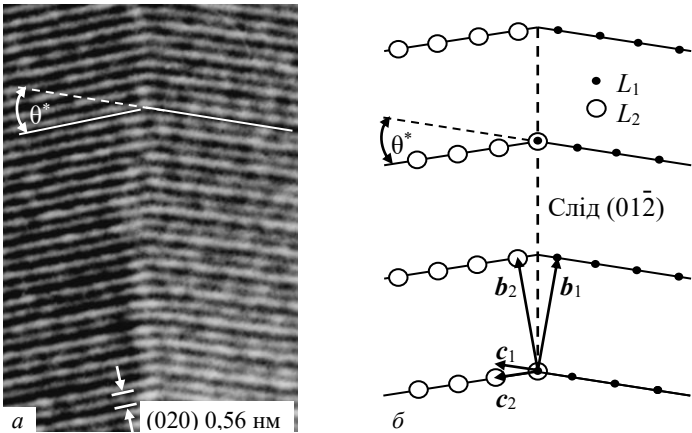


Рис. 4.13 – Симетрична висококутова границя нахилу в Sb₂S₃: зображення при візуалізації площин (020) решітки (а) та модель границі за допомогою вузлових решіток L_1 та L_2 (б)

Таблиця 4.2 – Значення кутів повороту θ^* , які відповідають позиціям вузлів що, збігаються

n_1	1	1	1	1	2	2
n_2	1	2	3	4	1	3
θ^* , град.	37,5	19,3	12,9	9,7	68,4	25,5

При $n_1 = 1$ і $n_2 = 2$ кут $\theta^*= 19,3^\circ$, що задовільно узгоджується з виміряним кутом на рис. 4.13, а. Це є підтвердженням того, що концепція вузлів, які збігаються, може бути застосовна до висококутових границь Sb₂S₃.

На рис. 4.14, а показана висококутова границя, будова якої узгоджується з концепцією границь вузлів, що збігаються. Зліва від границі ABCD візуалізовано площини (020), праворуч – (020) та (010) одночасно. Кут повороту площин (010) на границі дорівнює $\sim 38^\circ$ (або $\sim 142^\circ$), що згідно з табл. 4.2 досить близько до $\theta^* = 37,5^\circ$ при $n_1 = 1$ і $n_2 = 1$. Границя складається з трьох лінійних ділянок. Центральна ВС займає позицію симетричної границі. Бічні ділянки АВ і CD – несиметричні границі, які йдуть паралельно осі c (паралельно структурним стрічкам Sb_2S_3) в одному або іншому зерні. Модель такої границі представлена на рис. 4.14, б. З моделі видно, що ламаний контур границі відповідає такому її розташуванню, при якому вона містить найбільшу кількість вузлів, які збігаються.

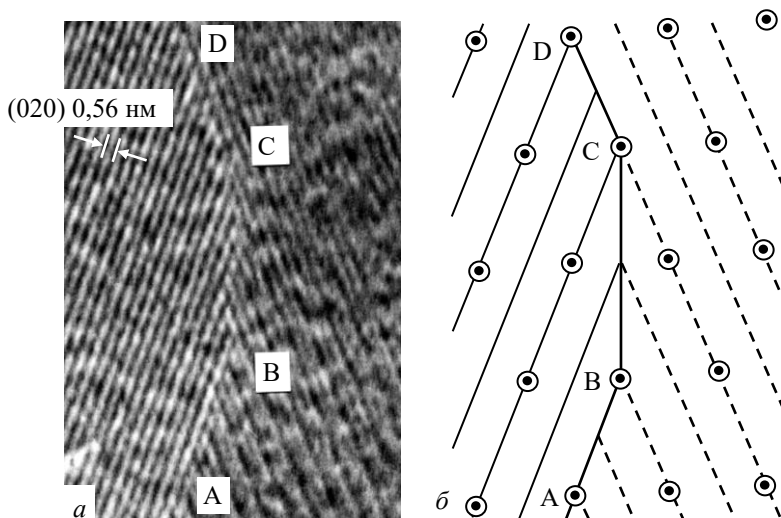


Рис. 4.14 - Границя нахилу, ділянка ВС якої займає симетричну позицію, а ділянки АВ та CD – несиметричні позиції: зображення при візуалізації площин (010) і (020) решітки (а) та модель границі (б). Позиції вузлів, що збігаються, відзначені кружком з точкою

Висококутова границя ABCDE та картина мікродифракції від правого зерна показані на рис. 4.15, *a* і *б* відповідно. На зображенні правого кристала візуалізовано площини (020). Зображення лівого кристала містить накладання інтерференційних смуг (010) та (020). Вісь *c* орієнтована паралельно площині плівки.

Аналіз мікрофотографії дав такі результати. Кут повороту θ_1 в площини (010) у точці А дорівнює $26,0^\circ$; він практично не змінюється на ділянці ABC. В околиці точки С відбувається стрибкоподібна зміна кута до величини $\theta_2 = 20,1^\circ$, який зберігається на всій ділянці CDE. Ділянки AB і DE займають позиції, що відповідають симетричним границям. Ділянка BCD відповідає несиметричному орієнтуванню границі. Розрахункові кути $19,3^\circ$ та $25,5^\circ$ згідно (4.6) (табл. 4.2) задовільно узгоджуються з вимірними на рис. 4.15 θ_1 та θ_2 . Особливістю цієї границі є те, що зміна кута розорієнтування відбувається стрибком. Стрибкоподібна зміна орієнтування здійснюється за рахунок малокутової границі CF, кут повороту площин (020) на якій становить $\sim 5^\circ$, що приблизно дорівнює різниці $\theta_1 - \theta_2$. На знімку стрілками відзначені ґраткові дислокації, які формують границю. Компонент вектора Бюргерса виявленої дислокації дорівнює $\frac{1}{2}[010]$.

Проведені електронно-мікроскопічні дослідження із застосуванням методу візуалізації кристалічної решітки дозволяють укласти, що багато границь, що виникають при кристалізації аморфних плівок Sb_2S_3 , вписуються в концепцію збігаючихся вузлів, що моделюються на основі вузлових решіток. Разом з тим аналіз зернограничних розорієнтувань на наведених та багатьох інших знімках показує, що не існує суворої заборони на утворення границь, що мають довільне розташування.

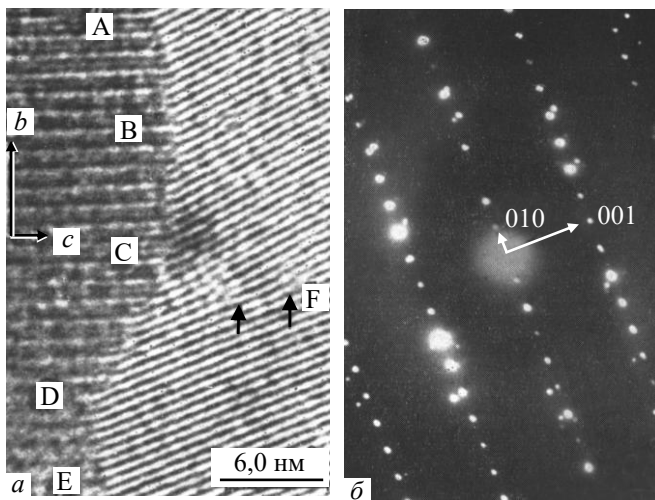


Рис. 4.15 – Зображення висококутової границі нахилу Sb_2S_3 , яке сформоване відбиттями (010) та (020) (а) та картина мікродифракції від правого зерна (б).
Кут повороту на границі змінюється стрибком від ~ 26 до $\sim 20^\circ$

Контрольні запитання

1. Якої речовини смугасті зображення площин кристалічної решітки були отримані вперше?
2. Як здійснюється кристалізація аморфної плівки в колоні мікроскопа (методика «in situ»)?
3. Від чого залежить додаткова різниця фаз між прямим і дифрагованим променями, яка додається об'єктивною лінзою?
4. Як впливає передавальна функція фазового контрасту на якість рядкових зображень решітки кристала?
5. При якому значенні порядку зображення n ні дислокація, ні дефект упаковки на електронно-мікроскопічному зображенні не виявляються?
6. Як за даними прямій візуалізації кристалічної решітки влаштована границя нахилу, що розділяє стрічкові блоки сфероліту Sb_2S_3 з віялом площин (010), що сходяться?

5. СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ЯКІ ІНІЦІЙОВАНІ ВПЛИВАМИ «IN SITU»

5.1. Об'ємні зміни при фазових перетвореннях

Фазовий перехід (фазове перетворення) – стрибкоподібна зміна фізичних властивостей при безперервній зміні зовнішніх параметрів. Розрізняють фазові переходи двох родів. При фазовому переході I роду стрибком змінюються такі термодинамічні характеристики речовини, як щільність, структура та ін. Це поширене явище. До фазових переходів I роду відносяться: випаровування та конденсація, плавлення та затвердіння, сублімація та конденсація у тверду фазу. Деякі структурні переходи у твердих тілах також є фазовими перетвореннями I роду, наприклад, утворення мартенситу у сплаві Fe-C. У чистих надпровідниках досить сильне магнітне поле викликає фазове перетворення I роду із надпровідного в нормальний стан. При фазовому переході I роду на одиниці маси речовини виділяється чи поглинається певна кількість теплоти, яка зветься теплотою фазового переходу.

Для фазових переходів II роду характерна відсутність стрибкоподібної зміни щільності речовини, концентрації компонентів, теплоти переходу. До фазових переходів II роду відносяться: перехід парамагнетик - феромагнетик, що супроводжується появою макроскопічного магнітного моменту; перехід парамагнетик - антиферомагнетик, що супроводжується появою антиферомагнітного упорядкування; перехід He^3 і He^4 в надплинний стан і т. п.

Фазовий перехід речовини з аморфного в кристалічний стан, тобто кристалізація, відноситься до фазових переходів I роду. В результаті кристалізації відбувається виділення теплоти фазового переходу (теплоти кристалізації) та стрибкоподібна зміна густини речовини на величину $\Delta\rho$, рівну $\rho_c - \rho_a$, де ρ_c і ρ_a - щільність речовини в кристалічному та аморфному станах відповідно.

5.1.1. Визначення відносної зміни густини речовини

Відносна зміна густини при кристалізації η визначається як:

$$\eta = \frac{\Delta\rho}{\rho_a} = \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_a}. \quad (5.1)$$

Виділимо в аморфному зразку паралелепіпед зі сторонами X_a , Y_a і Z_a , всередині якого зосереджена маса речовини, яка рівна m (рис. 5.1).

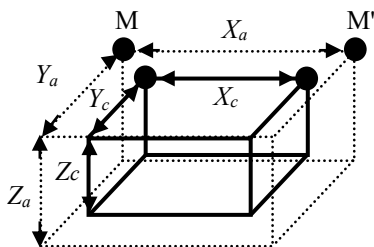


Рисунок 5.1 – До методики електронно-мікроскопічного визначення відносної зміни густини при кристалізації речовини

Тоді густина аморфної речовини $\rho_a = \frac{m}{X_a Y_a Z_a}$. Після кристалізації зразка ця ж маса m буде розташована всередині паралелепіпеда зі сторонами X_c , Y_c і Z_c . Густина кристалічної речовини $\rho_c = \frac{m}{X_c Y_c Z_c}$. Після підстановки ρ_a і ρ_c в (5.1), отримаємо:

$$\eta = \frac{X_a Y_a Z_a}{X_c Y_c Z_c} - 1. \quad (5.2)$$

В аморфному стані речовина є ізотропною, оскільки немає дальнього порядку. У кристалічному стані речовина анізотропна. Однак у разі дрібнокристалічної речовини цією анізотропією можна знехтувати.

Тому з достатнім ступенем точності можна вважати, що $\frac{X_a}{X_c} = \frac{Y_a}{Y_c} = \frac{Z_a}{Z_c}$.

З урахуванням останнього вираз (5.2) набуває остаточного вигляду:

$$\eta = \left(\frac{X_a}{X_c} \right)^3 - 1. \quad (5.3)$$

Вираз (5.3) є ключовим щодо відносної зміни густини речовини методом електронної мікроскопії «in situ». Для того щоб визначити η , необхідно зробити дві електронно-мікроскопічні фотографії однієї й тієї ж ділянки плівки до та після кристалізації (рис. 5.2). Після цього треба виміряти відстані X_a і X_c між фіксованими мітками, жорстко пов'язаними із зразком. Якщо плівка отримана методом імпульсного лазерного осадження, то в якості міток зручно використовувати затверділі мікрокраплі розплаву (так званий «бризковий ефект»). Мікрокраплі жорстко пов'язані із плівкою. Тому зміна відстані між ними в результаті кристалізації обумовлена не рухом мікрокрапель щодо плівки, а зміною щільності плівки. На рис. 5.1 та 5.2 такі мітки позначені як М та М'. Величину η можна визначити, підставивши чисельні значення X_a і X_c (5.3). Якщо на кожній з мікрофотографій присутнє n міток, то число N можливих вимірювань відстаней між мітками до і після кристалізації (тобто X_{ai} та X_{ci}) складе $\frac{n(n-1)}{2}$. У цьому випадку за формулою (5.3) ми отри-

масмо $\frac{n(n-1)}{2}$ різних, але близьких за значенням величин, що підлягають статистичній обробці. Достовірність отриманого результату зростає із збільшенням обсягу вибірки (тобто зі зростанням числа N вимірювань значень η). Збільшити обсяг вибірки N можна за допомогою повторних вимірювань відстаней між мітками до і після кристалізації плівки.

Значення X_a і X_c визначаються по мікрофотографія як результат прямих вимірювань. Значення η обчислюються відповідно до співвідношення (5.3) і є непрямыми вимірами. Кристалізація даної аморфної

плівки - незворотний процес, і умови проведення непрямих вимірювань є невідтворюваними. Внаслідок цього обробка результатів повинна проводитися так само, як і за прямих вимірів.

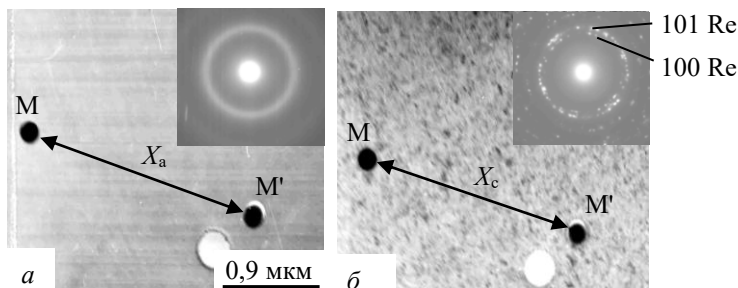


Рисунок 5.2 – Електронно-мікроскопічне зображення плівки Re у початково-аморфному стані (а) та після її кристалізації електронним променем (б). У правому верхньому куті кожного знімка наведені картини мікродифракції, що свідчать про перехід Re з аморфного в кристалічний стан зі структурою ГПУ

5.1.2. Статистичний аналіз результатів вимірів

Нехай у результаті N вимірів величина η послідовно набуває значення $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N$. Весь інтервал значень η від мінімального значення $\eta_{\min}$ до максимального значення $\eta_{\max}$ розіб'ємо на k однакових інтервалів довжиною $\Delta\eta$ відповідно до співвідношення:

$$\Delta\eta = \frac{\eta_{\max} - \eta_{\min}}{k}. \quad (5.4)$$

Тоді перший інтервал $\Delta\eta_1$ охопить значення від $\eta_{\min}$ до $\eta_{\min} + \Delta\eta$; другий інтервал $\Delta\eta_2$ - значення від $\eta_{\min} + \Delta\eta$ до $\eta_{\min} + 2\Delta\eta$ і т.д. Останній інтервал $\Delta\eta_k$ охопить значення η від $\eta_{\min} + (k-1)\Delta\eta$ до $\eta_{\min} + k\Delta\eta$.

Визначимо частоти появи виміряних значень η в інтервалі $\Delta\eta_1$ як ΔN_1 ; в інтервалі $\Delta\eta_2$ як ΔN_2 і т.д. В останньому інтервалі $\Delta\eta_k$ частота появи виміряних значень η складе ΔN_k . Відносні частоти v_i появи вимі-

ряних значень η в i -му інтервалі $\Delta\eta_i$ визначимо як:

$$\nu_i = \frac{\Delta N_i}{N}. \quad (5.5)$$

Природно, що сума відносних частот повинна дорівнювати одиниці:

$$\sum_{i=1}^k \nu_i = 1. \quad (5.6)$$

Вираз (5.6) має використовуватись для перевірки обчислених значень усієї сукупності відносних частот.

Для відображення того факту, що при вимірюванні η , що є постійною величиною для речовини плівки, що розглядається, різні її значення реалізуються з різними частотами, будується гістограма відносних частот (рис. 5.3). По осі абсцис відкладено значення η , які розбиті на інтервали шириною $\Delta\eta$. По осі ординат відкладені значення відносних частот ν .

При необмеженому зростанні N і k ширина інтервалу $\Delta\eta$ стає нескінченно малою (рівною $d\eta$). Вершини стовпців гістограми утворюють безперервну лінію, так звану криву розподілу значень вимірюваної величини η . Цій кривій відповідає така функція розподілу вимірюваної величини $f(\eta)$, що $f(\eta)d\eta$ є ймовірність попадання вимірюваного значення η в інтервал від η до $\eta+d\eta$. Функція $f(\eta)$ є щільністю ймовірності такого влучення. Вона задовольняє умові:

$$\int_0^{\infty} f(\eta) d\eta = 1. \quad (5.7)$$

У багатьох випадках аналітичний вигляд $f(\eta)$ відповідає так званому «нормальному розподілу», або розподілу Гауса:

$$f(\eta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\eta - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (5.8)$$

У виразі (5.8) μ є математичне очікування, а σ - середнє квадратичне відхилення нормального розподілу; σ^2 - дисперсія безперервної випадкової величини.

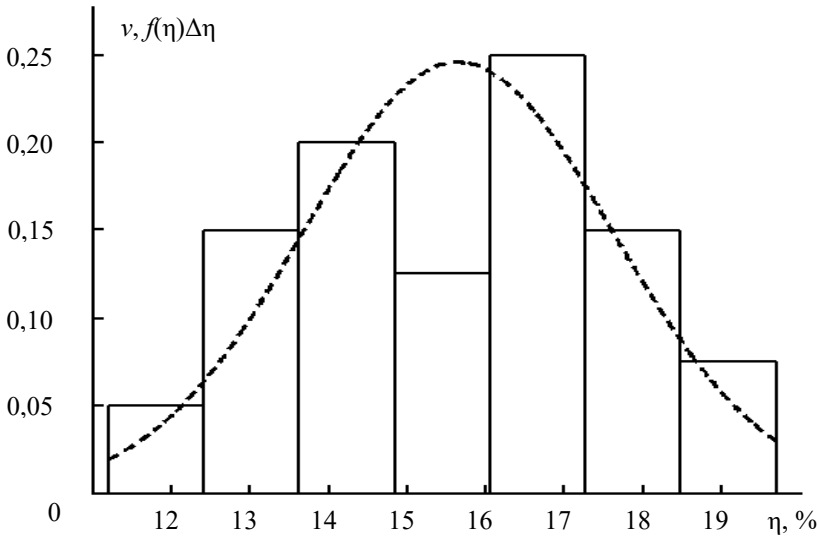


Рисунок 5.3 – Гістограма відносних частот ν і крива розподілу значень виміряної величини η , що відповідає розподілу Гаусса (пунктирна крива)

Оскільки кількість вимірювань обмежена ($N \neq \infty$), то значення μ , σ^2 та η залишаються невідомими. Їх можна приблизно оцінити так званою вибірковою (виправленою) дисперсією s^2 :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\eta_i - \langle \eta \rangle)^2}{N - 1}. \quad (5.9)$$

В выражении (5.9) $\langle \eta \rangle$ есть среднее арифметическое значение η :

$$\langle \eta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \eta_i. \quad (5.10)$$

За допомогою s^2 вводиться поняття про виправлене середнє квадратичне відхилення s , що характеризує розсіювання результатів вимірювання величини:

$$s = \sqrt{s^2}. \quad (5.11)$$

Похибка $\Delta\eta(\alpha)$, що обмежує довірчий інтервал, встановлюється за співвідношенням

$$\Delta\eta(\alpha) = st_\alpha(N), \quad (5.12)$$

де $t_\alpha(N)$ - коефіцієнт Стюдента. Значення коефіцієнтів Стюдента за заданим значенням надійності α і величиною N визначають за допомогою табл. 5.1.

Результат вимірювань величини відносної зміни густини при кристалізації плівки визначають формулою

$$\eta = \langle\eta\rangle \pm \Delta\eta(\alpha). \quad (5.13)$$

Відповідно до (5.13) справжнє значення величини η потрапляє в довірчий інтервал ($\langle\eta\rangle - \Delta\eta(\alpha)$; $\langle\eta\rangle + \Delta\eta(\alpha)$) з надійністю, яка дорівнює α .

Розглянемо наступний приклад. Нехай в результаті $N = 40$ вимірів величина η послідовно приймає значення: 17,5; 16,9; 13,4; 16,6; 14,1; 19,1; 15,6; 19,3; 14,7; 17,0; 15,5; 11,2; 13,5; 17,0; 15,6; 13,2; 14,3; 16,2; 13,5; 17,8; 14,3; 19,7; 13,3; 16,1; 12,3; 14,1; 14,4; 16,6; 17,8; 16,3; 14,9; 17,5; 17,5; 16,0; 16,9; 16,6; 13,5; 17,4; 14,2; 14,4. Весь інтервал значень η від мінімального значення $\eta_{\min}=11,2$ до максимального значення $\eta_{\max}=19,7$ розбиваємо на $k = 7$ однакових інтервалів завдовжки $\Delta\eta = 1,2$. Перший інтервал охоплює значення від 11,2 до 12,4; другий інтервал – від 12,4 до 13,6. Останній інтервал $\Delta\eta_k$ охоплює значення від 18,5 до 19,7. Відповідну гістограму відносних частот наведено на рис. 5.3.

Відповідно до (5.10) середнє арифметичне значення $\langle\eta\rangle = 15,6$. Згідно з (5.9), вибіркова (виправлена) дисперсія $s^2 = 3,9$, а згідно з (5.11) – виправлене середнє квадратичне відхилення $s = 2,0$. Графік функції $f(\eta)\Delta\eta$, що відповідає розподілу Гауса (5.8), наведено на рис. 5.3 (пунктирна лінія). При побудові графіка зроблено припущення, що $\mu = \langle\eta\rangle$, $\sigma = s$ і $\sigma^2 = s^2$.

Таблиця 5.1 – Значення коефіцієнтів Стюдента $t_{\alpha}(N)$ при заданих величинах надійності α та числі вимірювань N

N-1	$t_{\alpha}(N)$					
	α					
	0,5	0,7	0,8	0,9	0,95	0,99
1	1,00	2,0	3,1	6,3	12,7	63,7
2	0,82	1,3	1,9	2,9	4,3	9,9
3	0,77	1,3	1,6	2,4	3,2	5,8
4	0,74	1,2	1,5	2,1	2,8	4,6
5	0,73	1,2	1,5	2,0	2,6	4,0
6	0,72	1,1	1,4	1,9	2,4	3,7
7	0,71	1,1	1,4	1,9	2,4	3,5
8	0,71	1,1	1,4	1,9	2,3	3,4
9	0,70	1,1	1,4	1,8	2,3	3,3
10	0,70	1,1	1,4	1,8	2,2	3,2
50	0,68	1,1	1,3	1,7	2,0	2,7
100	0,88	1,0	1,3	1,7	2,0	2,6
	0,67	1,0	1,3	1,6	2,0	2,6

Задавши значення надійності $\alpha = 0,95$ за $N = 40$, згідно табл. 5.1 визначасмо чисельне значення коефіцієнта Стюдента $t_{0,95}(40) = 2,1$. Відповідно до (5.12) похибка, що обмежує довірчий інтервал, $\Delta\eta=2,0 \cdot 2,1=4,2$. Відповідно до (5.13) результат вимірювань подаємо у вигляді: $\eta = 15,6 \pm 4,2$. Отже, справжнє значення величини η потрапляє в довірчий інтервал (11,4; 19,8) з надійністю, що дорівнює 0,95. Експериментальні значення відносної зміни густини при фазовому перетворенні ряду речовини в тонкоплівковому стані наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Відносна зміна густини η при фазових перетвореннях речовин у тонкоплівковому стані

Речовина	Фазове перетворення	η , %	$\Delta\eta$, %
V ₂ O ₃	Аморфна фаза – кристал	9,2	1,5
Cr ₂ O ₃	Аморфна фаза – кристал	7,2	1,4
Fe ₂ O ₃	Аморфна фаза – кристал	6,5	1,3
HfO ₂	Аморфна фаза – кристал	2,5	1,6
ZrO ₂	Аморфна фаза – кристал	10,3	2,1
Re	Аморфна фаза – кристал	25,9	7,7
Ni	Аморфна фаза – кристал	7,5	1,6
Ni	ГПУ фаза – ГЦК фаза	18,5	2,9

5.2. Теплова ініціація структурних змін

5.2.1. Термічна деструкція фторопластових плівок

Для вивчення в електронному мікроскопі термічного впливу на препарат використовували приставку, в якій частина об'єктуотримувача була оточена мініатюрною піччю для нагрівання. Температуру об'єкта контролювали за струмом нагрівального елемента згідно з калібрувальним графіком. Для запобігання утворенню вуглецю на зразку за рахунок розкладання парів масла під впливом електронного променю застосовували методику захисту об'єкта від забруднень. Пари вуглеводнів, що знаходяться в районі об'єкта, виморожували рідким азотом.

Плівки з фторопласту отримували методом вибухового термічного випаровування порошку у вакуумі. Відомо, що в результаті нагрівання фторопласту у вакуумній камері до температури випаровування утворюються як молекули мономеру, так і цілі фрагменти полімерних молекул з різною молекулярною масою. При осадженні на поверхню нагрітої підкладки вони реполімеризуються і утворюють покриття. Поро-

шок із сополімеру тетрафторетилену з гексафторпропіленом (фторопласт – 4МБ) завантажували в танталовий тигель і випаровували при швидкому розігріванні тигелька імпульсом струму. Для запобігання викидам порошку тигель закривали тонкою кришкою з отворами.

На рис. 5.4, *а* представлена електронна мікрофотографія структури плівки фторопласту, яка отримана на грані (001) KCl при 300 °C. Контраст електронно-мікроскопічного зображення посилювали дефокусуванням об'єктивної лінзи мікроскопа. За рахунок дефокусування об'єктива чітко видно розвинені мікрофібрилярні волокна, що лежать у площині підкладки. Картина мікродифракції, яка наведена у лівому верхньому кутку рис. 5.4, *а*, свідчить про часткове упорядкування фібрил сферолітів в площині підкладки за рахунок її орієнтуючого впливу в процесі зростання. З підвищенням температури підкладки відбувається перехід від фібрилярної форми зростання плівки до острівцевої (рис. 5.4, *б*). Подальше підвищення температури підкладки призводить до випаровування фторопласту. Вище 450 °C спостерігаються лише окремі острівці, мабуть, вже іншого складу.

Фторопластові плівки витримували вплив інтенсивних електронних пучків без помітних структурних змін, тоді як теплова дія ініціювала їх руйнування. Рис. 5.5 ілюструє еволюцію структури плівки фторопласту - 4МБ при її нагріванні в колоні електронного мікроскопа. У вихідному стані (до початку нагрівання) чітко видно сітку границь, що розділяють ділянки плівки, які утворилися за острівцевих і фібрилярних форм зростання (рис. 5.5, *а*). Картини мікродифракції, які наведені у верхньому лівому кутку кожного знімка рис. 5.5, свідчать про те, що до початку нагрівання плівка знаходилася в аморфному стані.

В інтервалі температур 380 – 400 °C суттєвих структурних змін не спостерігали, за винятком короблення та вигинів плівки. При температурі вище 400 °C у матриці плівки утворювалися продукти деструкції у вигляді темних точок та включень краплеподібної форми (рис. 5.5, *б*).

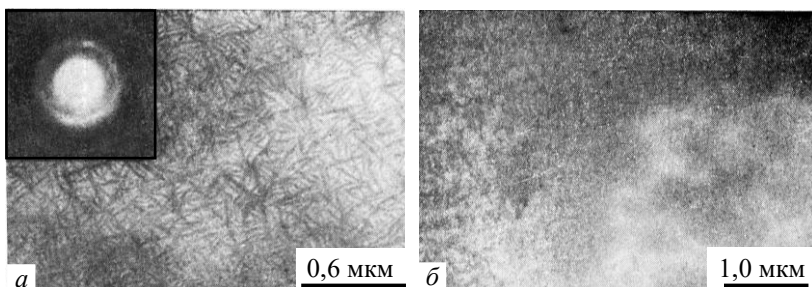


Рисунок 5.4 – Електронно-мікроскопічні зображення плівок фторопласту 4МБ, осаджених на КСІ вибуховим термічним випаром у вакуумі: *а* - фібрилярна форма росту плівки при 300 °С; *б* - перехід від фібрилярної до острівцевої форми зростання при 360 °С

Утворення включень відбувається переважно за межами структурних утворень у плівці. Збільшення у розмірі кожної темної точки в процесі нагрівання відбувається за рахунок припливу продуктів деструкції з матриці фторопласту. Формується утворення краплеподібної форми, що росте за рахунок поглинання дрібніших крапель за механізмом коалесценції (рис. 5.5, *в*). Картини мікродифракції свідчать про збільшення вмісту вуглецю в плівці, що знаходиться в графітізованому стані. Рис. 5.5, *г* ілюструє повне руйнування плівки при 500 °С.

При видаленні з фторопласту легколетких продуктів деструкції ступінь кристалічності плівки збільшується за рахунок підвищення вмісту графітованого вуглецю, про що свідчать картини мікродифракції рис. 5.5. Деструкція фторопласту супроводжується також плавленням плівки, причому центрами зародження рідкої фази служать краплеподібні неоднорідності та включення.

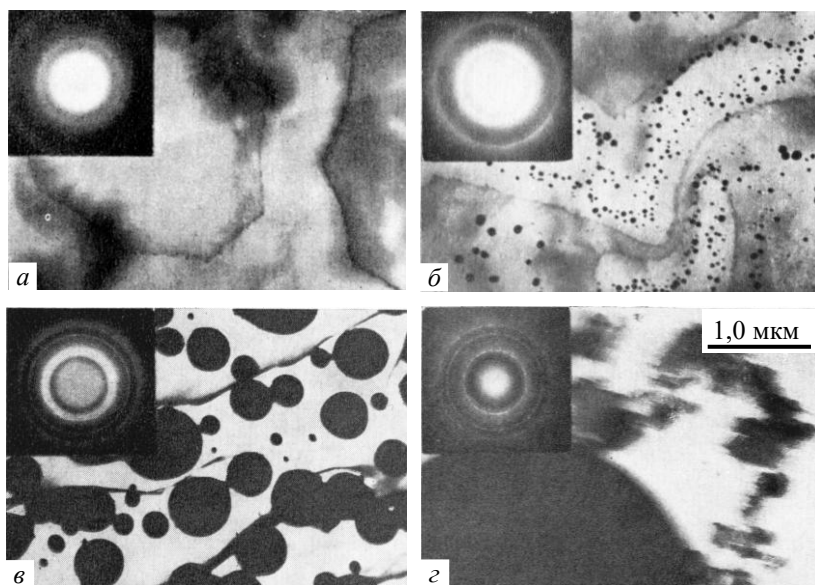


Рисунок 5.5 – Еволюція деструкції плівки фторопласту – 4МБ при її нагріванні в колоні електронного мікроскопа: *а* - вихідна структура плівки; *б* - виділення продуктів деструкції при ~ 420 °С; *в* - зростання та коалесценція виділень при ~ 450 °С; *г* - повне руйнування плівки при ~ 520 °С

5.2.2. Кристалізація та деструкція плівок аморфного ренію

Плівки ренію отримували імпульсним лазерним розпиленням металічної мішені у вакуумі (10^{-5} мм рт. ст.) на підкладках при кімнатній температурі. Електроннограма аморфної плівки у вихідному стані наведено на рис. 5.6, *а*. Відпал плівки в колоні мікроскопа з використанням приставки для нагрівання зразків ініціював її кристалізацію. Електроннограма та електронно-мікроскопічне зображення плівки після відпалу при 650 °С протягом години показано на рис. 5.6, *б* і 5.6, *в* відповідно. За

результатами розшифрування електронограми впливає, що формується полікристалічна плівка ренію зі структурою ГПУ. Параметри ґрат такі: $a = 2,747 \text{ (Å)}$, $c = 4,459 \text{ (Å)}$, $c/a = 1,623$. Наведені чисельні дані задовільно узгоджуються з таблицями JCPDS Powder Diffraction File Card № 05-0702 (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996).

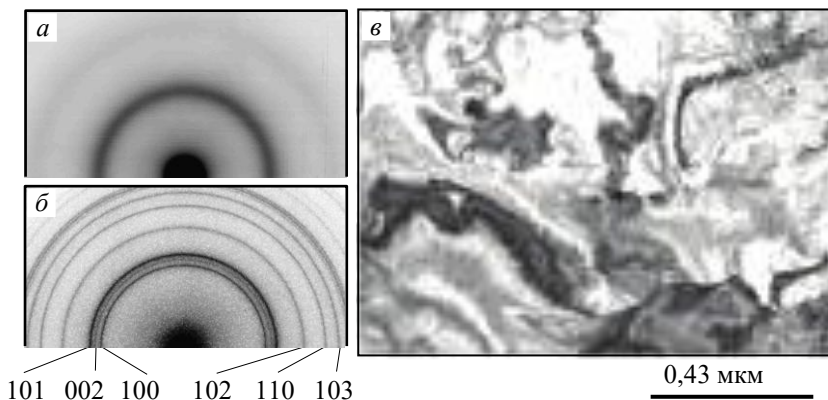


Рисунок 5.6 – Структура плівки, яку було осаждено імпульсним лазерним випаровуванням Re у вакуумі: (а) - електронограма плівки у вихідному стані; (б) - теж після нагрівання в електронному мікроскопі (650 °С); (в) – електронно-мікроскопічне зображення плівки після відпалу (контраст на електронограмах інвертований)

При підвищенні температури відпалу вище 750 °С у плівці розвиваються деструктивні процеси, що призводять до порушення її суцільності та наступного розпаду. Формуються і ростуть округлі (рідше огранені) мікрочастинки ренію, подібні до тих, які наведені на рис. 5.7. Зростання мікрочастинок Re здійснюється дифузійним перенесенням речовини від плівки до частинок. Неважко помітити, що морфологія руйнування при нагріванні плівки Re багато в чому аналогічна морфо-

логії руйнування при нагріванні плівки фторопласту, яка описана в під-розділі 5.2.1.

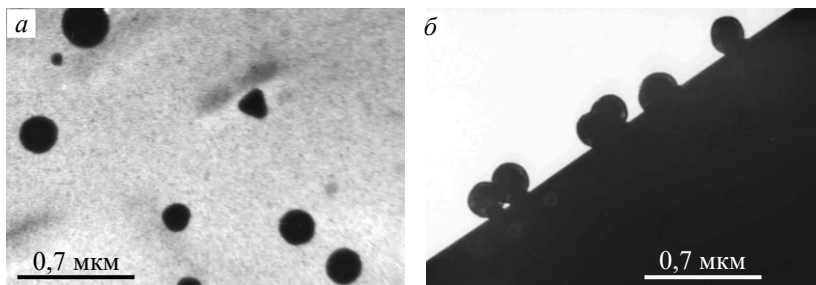


Рисунок 5.7 – Формирование микрочастиц при отжиге пленки Re (810 °C).
Приведены электронно-микроскопические изображения пленки
«в профиль» (а) и «в анфас» (б), т.н. скрутка

5.3. Поліморфне перетворення у плівках нікелю

Нікель є поліморфним металом. При температурі нижче 380 °C стабільна низькотемпературна гексагональна (ГПУ) модифікація Ni. Згідно з даними таблиць JCPDS Powder Diffraction File Card № 45–1027 (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996) вона має такі параметри решітки: $a = 2,6515 \text{ \AA}$; $c = 4,343 \text{ \AA}$ і $c/a = 1,6379$. Параметр кубічної ґрати β модифікації Ni (решітка ГЦК) також наведено в таблицях JCPDS Powder Diffraction File Card № 04-0850: $a=3,5238 \text{ \AA}$. При цьому в тонкоплівковому стані ймовірність реалізації модифікації α -Ni зростає. Це положення сприймається як фазовий перехід при зменшенні товщини плівки. Перетворення обумовлено зміною вільної енергії при зростанні відносної частки поверхні.

Мішень, яка була виготовлена з нікелю високої чистоти, розпилювали імпульсами наносекундної тривалості випромінювання лазера на АІГ: Nd^{3+} (довжина хвилі 1,06 мкм) який працював в режимі моду-

льованої добротності при частоті слідування імпульсів $\nu = 25$ Гц. Пароплазмовий потік Ni конденсували на орієнтуючих підкладках монокристалів KCl, розколотих по площинах спайності (001). Плівки відокремлювали в дистильованій воді і переносили на предметні сітки для електронно-мікроскопічних досліджень.

Температуру підкладки T_S варіювали в інтервалі 290–700 К. Тиск залишкових газів у камері випаровування становив $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. Фазові перетворення в плівках ініціювали двома способами. У першому випадку використовували постконденсаційний відпал зразків у вакуумі без відділення плівки від підкладки. У другому випадку використовували методику “in situ”: плівку, відокремлену від підкладки, нагрівали в колоні мікроскопа, використовуючи спеціалізовану приставку для нагрівання об'єкта. І тут була можливість безперервного спостереження всіх стадій структурного перетворення.

Структурні дослідження проводили методами електронографії та просвічувальної електронної мікроскопії з використанням електронних мікроскопів ПЕМ–100–01 та ЕМ–100Л. Орієнтацію плівки щодо підкладки визначали по куту між дифракційним вектором $\mathbf{g}$ на картині мікродифракції і відомим напрямком у підкладці, що збігається із зображенням краю плівки. Додатковий поворот, пов'язаний з лоренцевим обертанням зображення щодо картини мікродифракції, компенсували. Відомим напрямком у підкладці служило напрямом $\langle 100 \rangle$ KCl. Його збіг з зображенням краю плівки виконувалося автоматично при розколюванні підкладки KCl з нанесеною плівкою Ni по площинах спайності $\{100\}$.

Магнітні характеристики плівок Ni безпосередньо після осадження і відпалу при температурах 670–700 К досліджували за допомогою високочутливого вібраційного магнітометра. Петлі гістерезису плівок вимірювали при кімнатній температурі на зразках у формі квадрата площею 1 см^2 у полях до 1000 Е, прикладених у площині шару у двох взаємно перпендикулярних напрямках. Середню намагніченість насичення I_S визначали шляхом порівняння сигналів еталонного і досліджуваного зразків із заданими площею і товщиною.

5.3.1. Структурно-фазовий стан плівок Ni

Отримано наступні структурно-фазові стани тонкоплівкових лазерних конденсатів Ni при різних температурах підкладки T_s (табл. 1).

1. Аморфні плівки.
2. Плівки Ni з метастабільними ГПУ гратами (α -Ni).
3. Плівки Ni із структурою ГЦК (β -Ni).

Таблиця 5.3 – Структура тонкоплівкових лазерних конденсатів Ni

T_s , K	290	350	420	520	660	700
Фаза	Аморфна	α -Ni (ГПУ)	α -Ni (ГПУ)	α -Ni (ГПУ)	α -Ni (ГПУ)	β -Ni (ГЦК)

На рис. 5.8, а наведені електронограма і електронно-мікроскопічне зображення полікристалічної плівки, осадженої при $T_s = 350$ K. В результаті розшифровки електронограми встановлено, що формується низькотемпературна (метастабільна) фаза Ni зі структурою ГПУ. Середній розмір зерен α -Ni $\langle D \rangle = 5,4$ нм.

Збільшення T_s вище 400 K ініціює підвищення ступеня орієнтованості плівок. Відбувається двопозиційне зародження та зростання зерен α -Ni з дотриманням наступних орієнтаційних співвідношень між плівкою та підкладкою KCl. У позиції 1:

$$(110) [\bar{1} \ 1 \ \bar{1}] \alpha\text{-Ni} // (110) [001] \text{KCl}; \quad (5.14, \text{ а})$$

$$(110) [\bar{2} \ 2 \ \bar{1}] \alpha\text{-Ni} // (110) [001] \text{KCl}. \quad (5.14, \text{ б})$$

Співвідношення (5.14, а) і (5.14, б) виконуються для кристалів, що належать осям зон $[\bar{1} \ 1 \ \bar{1}]$ і $[\bar{2} \ 2 \ \bar{1}]$ відповідно. У першому випадку поверхні підкладки (001) KCl паралельна площина $(\bar{5} \ 59) \alpha\text{-Ni}$; у другому - площина $(-10 \ 10 \ 9) \alpha\text{-Ni}$.

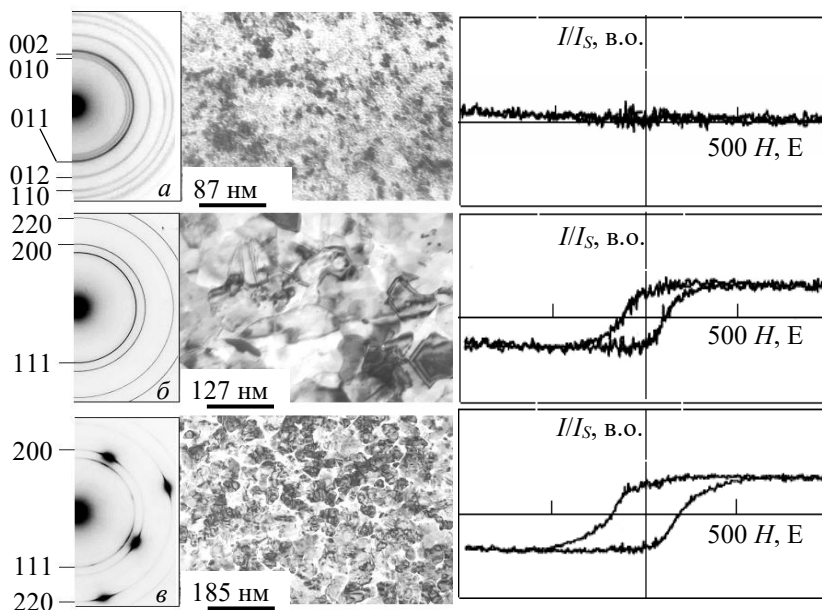


Рисунок 5.8 – Електронограми, електронно-мікроскопічні зображення та криві намагнічування плівок, осаджених з лазерної ерозійної плазми Ni: *a* – плівка α -Ni зі структурою ГПУ, осаджена при $T_s = 50$ К; *б* - теж після відпалу при 700 К тривалістю 120 хв. Структура відповідає фазі β -Ni з ГЦК ґратами; *в* – епітаксійна плівка β -Ni зі структурою ГЦК, осаджена при $T_s = 700$ К

У позиції 2:

$$(110) [\bar{1} \ 1 \ \bar{1}] \alpha\text{-Ni} // (\bar{1} \ 10) [001] \text{KCl}, \quad (5.15, \text{a})$$

$$(110) [\bar{2} \ 2 \ \bar{1}] \alpha\text{-Ni} // (\bar{1} \ 10) [001] \text{KCl}. \quad (5.15, \text{б})$$

Співвідношення (5.15 а) і (5.15 б) виконуються для кристалів, що належать осям зон $[\bar{1} \ 1 \ \bar{1}]$ і $[\bar{2} \ 2 \ \bar{1}]$ відповідно.

При $T_s \geq 700$ К формуються епітаксійні плівки. На рис. 5.8, в наведені електронограма та електронно-мікроскопічне зображення плівки, яка була осаджена при $T_s = 700$ К. Розшифровка електронограм показує, що в цьому випадку формується високотемпературна (стабільна) фаза β -Ni зі структурою ГЦК. Середній розмір зерен = 86,4 нм. Плівка зростає в паралельній орієнтації щодо підкладки KCl з дотриманням простого орієнтаційного співвідношення:

$$(001) [110] \beta\text{-Ni} // (001) [110] \text{KCl}, \quad (5.16)$$

при якому поверхня плівки (001) Ni паралельна поверхні підкладки (001) KCl.

5.3.2. Перетворення під час відпалу

Встановлено, що постконденсаційний відпал плівок на підкладці у вакуумі ініціює фазовий перехід, при якому ГПУ решітка Ni трансформується в грати ГЦК (рис. 5.8, б). При цьому середній розмір зерен збільшується від 5,4 до 87,8 нм.

Відпал «вільних» плівок Ni в колоні мікроскопа також ініціює фазове перетворення ГПУ $\rightarrow$ ГЦК. В цьому випадку помітної зміни $\langle D \rangle$ не відбувається. На рис. 5.9 представлені результати електронографічного дослідження *in situ* поліморфного перетворення α -Ni (ГПУ) $\rightarrow$ β -Ni (ГЦК) при ізотермічному відпалі плівки ($T_o = 750$ К, $\tau_o = 40$ хв) в колоні електронного мікроскопа. Вихідна плівка (α -Ni) була осаджена при $T_s = 420$ К. Спостерігається часткове впорядкування з дотриманням орієнтаційних співвідношень (5.14) та (5.15). Схема електронограми та її фотография представлена на рис. 5.9, а та 5.9, б відповідно. Символом «●» позначені рефлекси, що належать кристалам α -Ni з віссю зони $[\bar{1}1\bar{1}]$ у позиції 1; ■ – рефлекси кристалів α -Ni з віссю зони $[\bar{1}1\bar{1}]$ у позиції 2, яка повернена у площині малюнка на 90° щодо позиції 1; ○ – рефлекси кристалів α -Ni з віссю зони $[\bar{2}2\bar{1}]$ у позиції 1; □ – рефлекси кристалів

α -Ni з віссю зони $[\bar{2}2\bar{1}]$ у позиції 2. В результаті розшифровки електронограми плівки, отриманої після відпалу (рис. 5.9, в) показано, що формується фаза β -Ni зі структурою ГЦК.

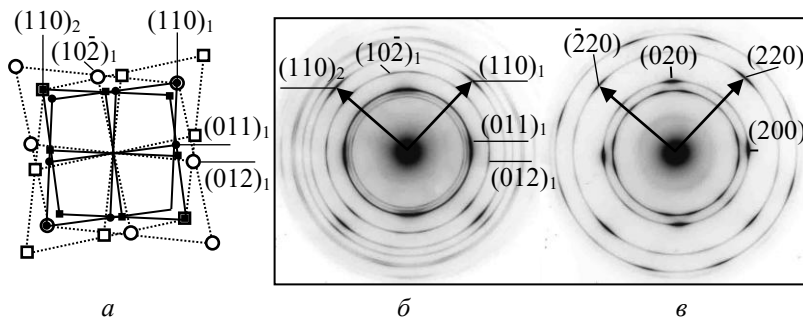


Рисунок 5.9 – Електронографічне дослідження «in situ» поліморфного перетворення ГПУ $\rightarrow$ ГЦК при ізотермічному відпалі плівки Ni.
 а, б – схема та фотографія електронограми плівки Ni до відпалу ($T_s = 420$ K);
 ● - рефлекси кристалів α -Ni з віссю зони $[\bar{1}1\bar{1}]$ у позиції 1; ■ - рефлекси кристалів α -Ni з віссю зони $[\bar{1}1\bar{1}]$ у позиції 2; ○ – рефлекси кристалів α -Ni з віссю зони $[\bar{2}2\bar{1}]$ в позиції 1 у позиції 1; □ – рефлекси кристалів α -Ni з віссю зони $[\bar{2}2\bar{1}]$ у позиції 2; в – електронограма цієї плівки після відпалу (40 хв. при 750 K)

Згідно рис. 5.9 для кристалів α -Ni у позиції 1 з осями зон як $[\bar{1}1\bar{1}]$, так і $[\bar{2}2\bar{1}]$, дифракційний вектор $g = 110$ паралельний дифракційному вектору $g = 220$ для кристалів β -Ni. Звідси випливають наступні орієнтаційні співвідношення між початковою α - Ni і кінцевою β - Ni фазами. Для позиції 1:

$$(110) [\bar{1}1\bar{1}] \alpha\text{-Ni} // (110) [001] \beta\text{-Ni}; \quad (5.17, a)$$

$$(110) [\bar{2}2\bar{1}] \alpha\text{-Ni} // (110) [001] \beta\text{-Ni}. \quad (5.17, б)$$

Співвідношення (5.17, а) і (5.17, б) виконуються для кристалів позицій 1, які належать осям зон $[\bar{1} 1 \bar{1}]$ та $[\bar{2} 2 \bar{1}]$ відповідно.

Для позиції 2:

$$(110) [\bar{1} 1 \bar{1}] \alpha\text{-Ni} // (\bar{1} 10) [001] \beta\text{-Ni}; \quad (5.18, \text{а})$$

$$(110) [\bar{2} 2 \bar{1}] \alpha\text{-Ni} // (\bar{1} 10) [001] \beta\text{-Ni}. \quad (5.18, \text{б})$$

Співвідношення (5.18 а) і (5.18 б) виконуються для кристалів позицій 2, які належать осям зон $[\bar{1} 1 \bar{1}]$ і $[\bar{2} 2 \bar{1}]$ відповідно.

Аналіз гістограм розподілу розмірів зерен D у плівках Ni до і після відпапу показав, що у «вільних» плівках поліморфне перетворення $\alpha\text{-Ni} \rightarrow \beta\text{-Ni}$ не супроводжується значною зміною розмірів зерен. У початковому та кінцевому станах плівки $\langle D \rangle \approx 12$ нм.

5.3.3. Зміни густини та магнітних характеристик

Відносна зміна густини нікелю η в результаті фазового переходу зі стану 1 із щільністю ρ_1 в стан 2 із щільністю ρ_2 визначали «in situ» безпосередньо в колоні електронного мікроскопа згідно зі співвідношенням, аналогічним (5.1)

$$\eta = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} = \left(\frac{X_1}{X_2} \right)^3 - 1, \quad (5.19)$$

де X_1 і X_2 є відстань між мітками в плівці нікелю у вихідному (1) і кінцевому (2) станах відповідно. У якості міток використовували затверділі мікрокраплі Ni, які були присутні в плівці за рахунок так званого «бризового ефекту».

Встановлено, що фазовий перехід із структурного стану з решіткою ГПУ – Ni у стан з решіткою ГЦК супроводжується збільшенням щільності речовини плівки. Рис. 5.10 ілюструє зміну кристалічної решітки Ni при відпапі плівки в колоні мікроскопа за допомогою спеціалізованої приставки для нагрівання зразка. Плівку $\alpha\text{-Ni}$ конденсували за $T_s = 350$ К. Структура плівки (ГПУ до відпапу) показана на рис. 5.10, а. Відпал тривалістю 40 хв. було проведено при температурі $T_o = 750$ К. Стру-

ктура плівки (ГЦК після відпалу) показана на рис. 5.10, б. Електронограма та мікрофотографія були зняті після повного остигання плівки до кімнатної температури в колоні мікроскопа.

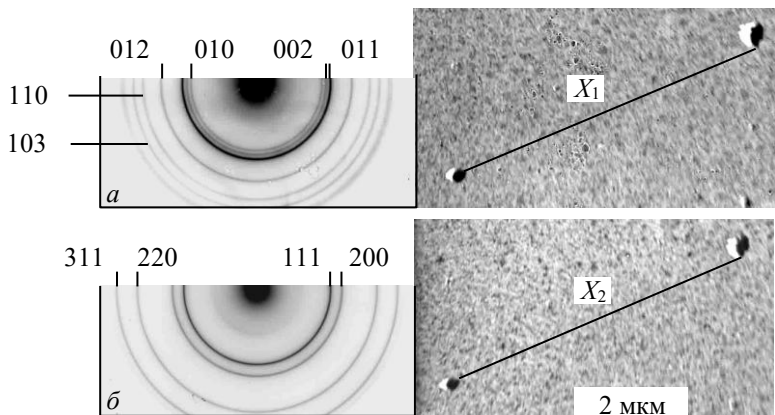


Рисунок 5.10 – Відпал плівки Ni в колоні мікроскопа з приставкою для нагрівання зразка: а - електронограма та зображення плівки у вихідному стані (решітка ГПУ); б - те ж після відпалу (решітка ГЦК)

Структурний перехід ГПУ $\rightarrow$ ГЦК супроводжується відносним зміною щільності нікелю $\eta = 18,5 \pm 2,9 \%$ (з рівнем надійності 95%). Збільшення густини при фазовому переході ГПУ $\rightarrow$ ГЦК узгоджується з даними таблиць JCPDS. Так, за даними таблиць JCPDS Powder Diffraction (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996) щільність Ni з решіткою ГПУ $\rho_1 = 7,372 \text{ г/см}^3$ (File Card № 45-1027), а з решіткою ГЦК $\rho_2 = 8,911 \text{ г/см}^3$ (File Card №04-0850). Згідно (5.19) для наведених даних $\eta = 20,9\%$. Це значення укладається в отриманий в нашій роботі довірчий інтервал для η від 15,6 до 21,4%.

Плівки α -Ni з метастабільною структурою ГПУ при намагнічуванні в магнітних полях до 1000 Е не виявляють магнітний момент, що перевищує поріг чутливості магнітометра (права частина рис. 5.8, а).

Поріг чутливості магнітометра (при зазначених вище геометричних параметрах зразків) відповідає намагніченості менше 1-5 Гс. Після відпаду, що ініціює фазове перетворення ГПУ $\rightarrow$ ГЦК, магнітний стан плівки різко змінюється: магнітний момент значно збільшується, а при перемагнічуванні спостерігається гістерезис (права частина рис. 5.8, б). Анізотропія в плоскості шару відсутня. Коерцитивна сила $H_C \approx 110$ Е, поле насичення $H_S \approx 420$ Е. Аналогічні дані для епітаксійної феромагнітної плівки β -Ni, яка спочатку після конденсації ($T_s = 700$ К) мала структуру ГЦК (права частина рис. 5.8, в) ≈ 180 Е, $H_S \approx 700$ Е, намагніченість насичення $I_s = 320$ Гс.

Спостережуване різноманіття структурно-фазових станів лазерних конденсатів нікелю (табл. 5.3) зумовлено специфікою методу імпульсного лазерного осадження плівок. Основними фізичними параметрами цього методу, що визначають формування структури, є: щільність пароплазмового потоку металу, що розпилюється; густина потоку газових частинок атмосфери випарної камери; схильність металу до адсорбції газових домішок та до утворення з ними хімічних сполук; наявність іонної компоненти в потоці, що осаджується; орієнтація та температура підкладки. При цьому формування некристалічних твердотільних структур при лазерному розпиленні мішені Ni зумовлено такими факторами. Це загартування нерівноважних станів, що утворюються на підкладці безпосередньо після осадження кожної порції речовини; хемосорбція та впровадження в плівку газових домішок, що активуються високоенергетичними іонами лазерної ерозійної плазми. Остання обставина сприяє придушенню міграції атомів і перешкоди коалесценції некристалічних комплексів.

З підвищенням T_s захоплення газових домішок ростовою поверхнею плівки зменшується. Відповідно інтенсифікується міграція атомів і коалесценція некристалічних комплексів, що призводить до формування кристалічного конденсату. Дискретність надходження речовини на підкладку і мала товщина шару, який осаджується за один імпульс

конденсації, ініціюють прояв фазового розмірного фактору. Утворення плівки метастабільної модифікації α -Ni з кристалічними ґратами ГПУ слід трактувати як фазовий перехід, пов'язаний із зменшенням товщини плівки. Перетворення обумовлено зміною вільної енергії при зростанні відносної частки поверхні.

Відпал у вакуумі плівок α -Ni як на підкладці, так і у вільному стані при $T_0 \approx 700 - 750$ K ініціює процеси рекристалізації. У разі плівок на підкладці результатом рекристалізації є збільшення на порядок середнього розміру зерен нікелю $\langle D \rangle$ і трансформація кристалічних ґрат ГПУ $\rightarrow$ ГЦК. У плівках, що “самопідтримуються”, трансформація кристалічної решітки відбувається без помітної зміни $\langle D \rangle$. Нижня межа зазначеного інтервалу температур T_0 збігається з температурою епітаксійного зростання плівки β -Ni в паралельній відносно підкладки (001) KCl орієнтації, що задається співвідношенням (5.16). Співвідношення (5.16) виконується і у разі термічного випаровування Ni на підкладках ЦГК.

Дві позиції зростання плівок α -Ni на підкладці (001) KCl, що описуються співвідношеннями (5.14) і (5.15), обумовлені еквівалентністю напрямків $[110]$ і $[1\bar{1}0]$ на підкладці KCl. Ці співвідношення аналогічні співвідношенням (5.17) і (5.18), що описують орієнтацію фаз α -Ni і β -Ni до і після рекристалізації плівки. Це також пов'язано з еквівалентністю напрямків $[110]$ та $[1\bar{1}0]$ ГЦК фази β -Ni.

Зазначену зміну магнітного моменту плівок в результаті відпалу (рис. 5.8, а і б) можна пояснити зміною кристалічної структури Ni від метастабільної ГПУ (фаза α -Ni) до рівноважної фази зі структурою ГЦК (фаза β -Ni). Відома модель опису електронної структури перехідних металів, в рамках якої Ni с ГПУ структурою не може бути спонтанно намагніченим, тоді як Ni зі структурою ГЦК є феромагнітним. У такому разі зміни властивостей після відпалу обумовлені фазовим магнітним перетворенням. З іншого боку, існують і протилежні точки зору, згідно з яким гексагональний Ni є феромагнетиком і має магнітний момент 0,59 μ_B , який набагато менший, ніж магнітний момент стабільної ГЦК фази

Ni (0,60 $\mu\text{Б}$). Однак у нанодисперсних плівкових системах, коли зерна ізольовані один від одного і об'ємна концентрація магнітної фази менше 30%, можливий прояв суперпарамагнетизму і, як наслідок, в полях до 1000 Е буде спостерігатися малий магнітний момент.

Плівки $\alpha\text{-Ni}$ зі структурою ГПУ, які осажені на (001) KCl, характеризуються дрібнозернистою полікристалічною структурою ($\langle D \rangle = 5,4$ нм) і відсутністю магнітного моменту. Проте аналіз електронно-мікроскопічних фотографій, наведених на рис. 5.8, а свідчить про досить щільний контакт зерен. Перехід у феромагнітний стан в результаті відпаду плівки на підкладці супроводжується збільшенням $\langle D \rangle$ до 87,8 нм. Це порівняно з розміром зерен феромагнітних плівок після конденсації, котрим $\langle D \rangle = 86,4$ нм. Зазначені обставини підтверджують припущення про те, що зміна магнітних властивостей плівок після відпаду зумовлена магнітним фазовим перетворенням.

Контрольні запитання

1. У чому різниця між фазовим переходом I роду і фазовим переходом II роду?
2. Поясніть методику електронно-мікроскопічного виміру відносної зміни густини речовини при кристалізації.
3. Збільшується або зменшується похибка, що обмежує довірчий інтервал $\Delta\eta(\alpha)$, якщо величина надійності результатів вимірювань α зростає?
4. Дайте якісний опис зміни електронограми при кристалізації аморфної плівки Re.
5. Як змінюється щільність плівок Ni при структурному переході ГПУ $\rightarrow$ ГЦК?
6. Як змінюються криві намагнічування плівок Ni при структурному переході ГПУ $\rightarrow$ ГЦК?

6. ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНА КІНЕМАТОГРАФІЯ «IN SITU» КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ ПЛІВОК

6.1. Класифікація перетворень при електронно-променевій кристалізації

6.1.1. Кристалізаційні моди

Стабільна робота електронних пристроїв на основі аморфної речовини передбачає в одних випадках незмінність аморфної структури (наприклад, фотоелектронні перетворювачі). У ряді випадків ефективна робота пристрою пов'язана з можливістю протікання на локальній ділянці об'єкта багаторазових фазових перетворень типу некристалічний стан - кристал - некристалічний стан (наприклад, оптичні реєструючи середовища). У всіх випадках необхідні знання особливостей переходу аморфної речовини в кристалічну речовину та систематизації реакцій кристалізації за виділеними ознаками.

Аморфні плівки можуть спонтанно чи під впливом фізичних впливів кристалізуватися, тобто. переходити з метастабільного некристалічного твердотілого стану в стабільний кристалічний стан. У загальному випадку кристалізація відбувається за однією з наступних схем. 1. Поліморфна кристалізація. Це найпростіший тип перетворення, у якому аморфне речовина перетворюється на кристалічне без зміни складу. Вона характерна як для чистих елементів, так і для стехіометричних хімічних сполук. 2. Переважна кристалізація однієї з фаз на першій стадії процесу та наступна кристалізація матриці на другій стадії. 3. Евтектична кристалізація, при якій практично одночасно виділяються дві кристалічні фази. Реалізація типу реакції кристалізації зумовлена видом залежності вільної енергії різних фаз від концентрації хімічних елементів. Швидкість перетворення визначається як швидкістю зростання кристалів, так і швидкістю утворення центрів кристалізації. В залежності від того, який процес превалує, робиться підрозділ на крис-

талізацію, керовану зростанням, і кристалізацію, керовану зародженням кристалів.

Численні електронно-мікроскопічні дослідження «in situ» показали, що поліморфна кристалізація тонких аморфних плівок адекватно описується феноменологічною схемою, що включає такі типи (кристалізаційні моди) зростання кристалів в аморфній матриці. Схематичне зображення чотирьох кристалізаційних мод, що реалізуються в аморфних плівках під впливом електронного променя, представлено на рис. 6.1.

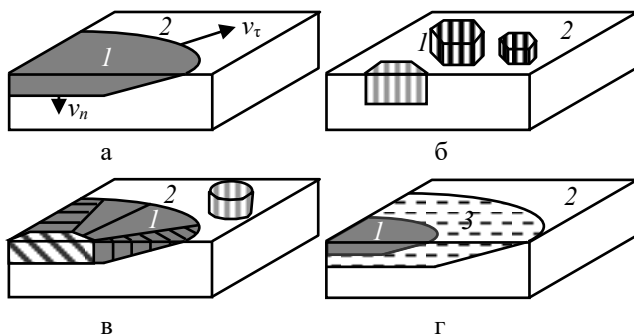


Рисунок 6.1 – Кристалізаційні моди, що реалізуються в аморфних плівках під впливом електронного променя: 1 – кристалічна фаза; 2 – аморфна фаза; 3 – рідка фаза; v_t – тангенційна швидкість зростання кристала; v_n - нормальна швидкість зростання кристала

1. Шарова поліморфна кристалізація (ШПК, рис. 6.1, а). Вона розглядається як аналог пошарового зростання плівки при конденсації пари на підкладці (мода зростання Франка - ван-дер-Мерве (ФМ)). За аналогією з критерієм Бауера СПК реалізується під час виконання нерівності $\sigma_a \geq \sigma_c + \sigma_{ac} + \epsilon_d$. Тут σ_a , σ_c , σ_{ac} – поверхнева енергія межі розділу аморфна фаза – вакуум, межі розділу кристалічна фаза – вакуум і пове-

рхнева енергія кордону розділу аморфна - кристалічна фаза відповідно, ϵ_d – енергія деформації зростаючого кристалічного шару. Мода ШПК значною мірою властива напівпровідникам (Se, Sb, Sb₂S₃, Sb₂Se₃) і оксидам (Cr₂O₃, V₂O₃, Fe₂O₃).

2. Острівцева поліморфна кристалізація (ОПК, рис. 6.1, б). Ця кристалізаційна мода є аналогом моди зростання по Фольмеру - Веберу (ФВ) (зростання острівців при конденсації пари на підкладці). ОПК реалізується під час виконання протилежної нерівності $\sigma_a \leq \sigma_c + \sigma_{ac} + \epsilon_d$. Мода ОПК характерна при кристалізації деяких аморфних металів та оксидів (Ni, Re, Al₂O₃ та ін.).

3. Дендритна поліморфна кристалізація (ДПК, рис. 6.1, в). Їй можна зіставити режим зростання по Странському - Крастанову (СК) (монокристалічний шар і подальший на ньому зростання острівців). ДПК реалізується тоді, коли спочатку виконується нерівність $\sigma_a \geq \sigma_c + \sigma_{ac} + \epsilon_d$ (зростає монокристал у вигляді дендритної гілки першого порядку), а після досягнення критичного розміру кристала на його бічній поверхні ростуть острівці (при цьому виконується нерівність $\sigma_a \leq \sigma_c + \sigma_{ac} + \epsilon_d$), які формують полікристалічний прошарок. Дендритні гілки другого та вищого порядку формуються в процесі геометричного відбору зерен, що ростуть з цього прошарку. Мода ДПК реалізується при кристалізації аморфних плівок HfO₂ та Fe-C.

У табл. 6.1 проведено зіставлення поліморфних перетворень аморфна фаза – кристал (при електронно-променевої кристалізації аморфної плівки) та пара – кристал (при осадженні пари на підкладці).

4. Рідкофазна кристалізація (РФК, рис. 6.1, г). У цьому випадку в аморфному шарі, що знаходиться в сильно нерівноважному стані, в результаті фізичного впливу утворюється рідина, яка практично миттєво твердне. Тип РФК властивий газонасиченим конденсатам Au-O, отриманим лазерною абляцією золота в газовому середовищі.

Таблиця 6.1 – Зіставлення фазових перетворень аморфна фаза – кристал та пара – кристал*

Аморфна фаза – кристал		Пар – кристал	
Мода кристалізації	Умова	Мода зростання	Умова
ШПК	$\sigma_a \geq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$	ФМ	$\gamma_s \geq \gamma_f + \gamma_{sf}$
ОПК	$\sigma_a \leq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$	ФВ	$\gamma_s \leq \gamma_f + \gamma_{sf}$
ДПК	Спочатку $\sigma_a \geq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$, далі $\sigma_a \leq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$	СК	Спочатку $\gamma_s \geq \gamma_f + \gamma_{sf}$, далі $\gamma_s \leq \gamma_f + \gamma_{sf}$

*ШПК – шарова поліморфна кристалізація; ОПК – острівцева поліморфна кристалізація; ДПК – дендритна поліморфна кристалізація; σ_a , σ_c , σ_{ac} – поверхнева енергія границі розділу аморфна фаза – вакуум, поверхнева енергія границі розділу кристалічна фаза – вакуум і поверхнева енергія границі розділу аморфна – кристалічна фаза відповідно; ε_d – енергія деформації зростаючого кристалічного шару. ФМ – мода зростання Франка – ван-дер-Мерве, ФВ – мода зростання Фольмера – Вебера, СК – мода роса Странського – Крастанова; γ_s , γ_f , γ_{sf} – поверхнева енергія підкладки, плівки та міжфазна енергія між плівкою та підкладкою відповідно. ШПК – шарова поліморфна кристалізація; ОПК – острівцева поліморфна кристалізація; ДПК – дендритна поліморфна кристалізація; σ_a , σ_c , σ_{ac} – поверхнева енергія границі розділу аморфна фаза – вакуум, поверхнева енергія границі розділу кристалічна фаза – вакуум і поверхнева енергія границі розділу аморфна – кристалічна фаза відповідно; ε_d – енергія деформації зростаючого кристалічного шару. ФМ – мода зростання Франка – ван-дер-Мерве, ФВ – мода зростання Фольмера – Вебера, СК – мода роса Странського – Крастанова; γ_s , γ_f , γ_{sf} – пове-

рхнева енергія підкладки, плівки та міжфазна енергія між плівкою та підкладкою відповідно.

6.1.2. Відносна довжина кристалізації

У разі поліморфного перетворення кількісно кожен кристалізаційну моду можна охарактеризувати числовим критерієм – безрозмірною відносною довжиною кристалізації δ_0 . Відносна довжина кристалізації визначається як

$$\delta_0 = \frac{D_0}{a_0} \quad (6.1, a)$$

у разі шарової поліморфної кристалізації, і як

$$\delta_0 = \frac{D_0}{\sqrt[3]{\Omega}} \quad (6.1, б)$$

у разі острівцевої та дендритної поліморфної кристалізації. D_0 є характерна одиниця довжини - умовний розмір кристала до моменту часу t_0 , після якого обсяг аморфної фази зменшується в $e = 2,718$ разів (так звана характерна одиниця часу). При цьому частка закристалізованої речовини $x = 0,632$. У виразах (6.1) a_0 є параметр, а Ω - об'єм елементарної комірки кристала, який зростає в аморфній матриці.

У разі ШПК в досліджуваній ділянці плівки площею $\sim D_s^2$ (D_s є ефективний діаметр області, що спостерігається в електронному мікроскопі і де відбувається кристалізація плівки $\sim 2,9$ мкм) зростає плоский кристал (рис. 6.1, а). Якщо в площині плівки швидкість зростання постійна, то кристал матиме форму, близьку до форми диска діаметром D . Визначимо швидкість зростання кристала в тангенціальному напрямку як похідну від його діаметра D за часом t : $v_t = D'_t$. За таким визначенням швидкість руху фронту кристалізації становитиме $0,5v_t$. На момент часу t_0 його розмір у площині плівки складе $D(t_0) = D_0 = v_t \cdot t_0$ (рис. 6.2). Збільшення діаметра диска (тобто його зростання) можна представити як послідовне приєднання елементарних комірок кристала (заштриховані фігури на рис. 6.2) до межі розділу кристал – аморфна фаза. У цьому

випадку згідно з (6.1, *a*) відносною довжиною δ_0 буде число параметрів комірки a_0 , що укладаються на відстані, що дорівнює D_0 .

При ОПК в досліджуваній області плівки зростає безліч дрібних кристалів різних орієнтацій (рис. 6.1, *б*). Проекціями елементарних комірок кристалів на площину плівки є багатокутники з різними сторонами і кутами при вершині. Тому для визначення δ_0 використовується величина, що має розмірність довжини і дорівнює кубічному кореню з об'єму елементарної комірки и кристала (6.1, *б*).

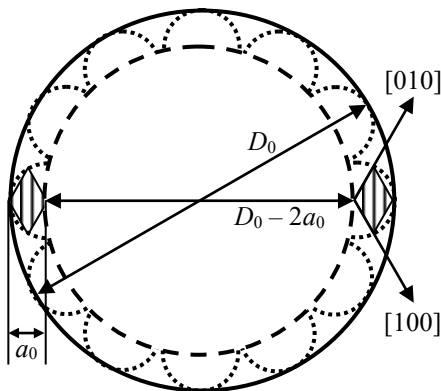


Рисунок 6.2 – Схема зростання гексагонального кристала (в орієнтації [001]) за механізмом шарової поліморфної кристалізації. Заштриховані ромби відповідають проекціям елементарних комірок кристала на площину рисунка

6.2. Отримання плівок та відеореєстрація кристалізації «in situ»

Аморфні плівки отримували термічним осадженням матеріалу у вакуумі, імпульсним лазерним розпиленням металу в атмосфері кисню та іонно-плазмовим осадженням в атмосфері аргону з киснем на підкладках при кімнатній температурі. Підкладками служили кристали KCl при кімнатній температурі, сколені на повітрі по площинах спайності

(001). Після осадження та розгерметизації камери плівки відокремлювали від підкладок у дистильованій воді та переносили на предметні сітки для електронно-мікроскопічних досліджень. Структурний аналіз проводився методом електронографії та просвічувальної електронної мікроскопії з використанням електронних мікроскопів ЕМ-100Л і ПЕМ-100-01, які працювали при прискорювальній напрузі 100 кВ. Товщина плівок варіювалася в діапазоні від 25 до 30 нм.

Кристалізація локальної ділянки аморфної плівки ініціювалася і підтримувалася весь час електронним пучком при струмі пучка $\sim 20 \mu\text{A}$. Швидкість кристалізації задавали зміною щільності струму електронів j через зразок, який становив $1,1 - 6,5 \text{ A}\cdot\text{mm}^{-2}$ в залежності від фокусування пучка. Процес кристалізації плівки реєстрували з екрану електронного мікроскопа камерою Canon Power Shot G15 в режимі відеозапису з частотою кадрів 30 c^{-1} (рис. 6.3).

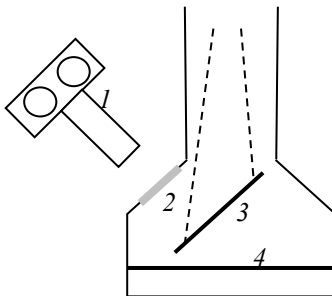


Рисунок 6.3 – Схема реалізації методу кінозйомки в просвічувальному електронному мікроскопі: 1 – кінокамера; 2 – вікно; 3 – екран; 4 – фотопластинка

6.3. Шарова поліморфна кристалізація

Основні морфологічні форми шарової поліморфної кристалізації показані на рис. 6.4. Це дископодібні (а), серпоподібні (б) та голчасті (в) кристали. Кожна з цих форм має свою кінетику розвитку.

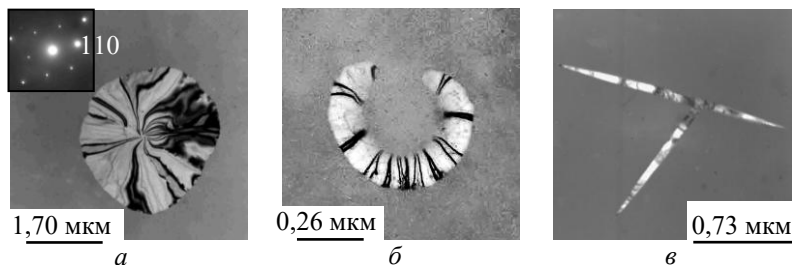


Рисунок 6.4 – Основні морфологічні форми шарової поліморфної кристалізації Cr_2O_3 : дископодібний (а), серпоподібні (б) та голчастий (в) кристали. Вставка у лівому верхньому кутку відповідає картині мікродифракції від дископодібного кристала

6.3.1. Дископодібні кристали

Дископодібні кристали ростуть з постійною швидкістю v_t і з незмінною морфологією. На рис. 6.5, а представлені кадри кінофільму зростання в аморфній плівці дископодібного кристала V_2O_5 . Тангенційна швидкість росту кристала v_t (визначена як похідна діаметра за часом D_t) дорівнює $0,235 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Виконується квадратична залежність частки закристалізованої області x від часу t , оскільки експериментальні точки задовільно укладаються на криву $x(t) = 0,006 \cdot t^2 + 0,022$ (рис. 6.5, з). Залежність діаметра дископодібного кристала від частки закристалізованої області носить параболічний характер: $D(x) = 2,95 \cdot x^{0.5}$ (рис. 6.5, д).

Згідно рис. 6.5, з характеристичний час $t_0 = 10,08 \text{ с}$. У цьому випадку характеристична довжина $D_0 = v \cdot t_0 = 2,37 \text{ мкм}$. Для кристала V_2O_5 з віссю зони $[001]$ проекція елементарної комірки на площину плівки

являє собою ромб зі стороною $a_0 = 0,492$ нм і кутом при вершині 120° (див. рис. 6.2). У цьому випадку згідно (6.1, а) відносна довжина $\delta_0=4817$.

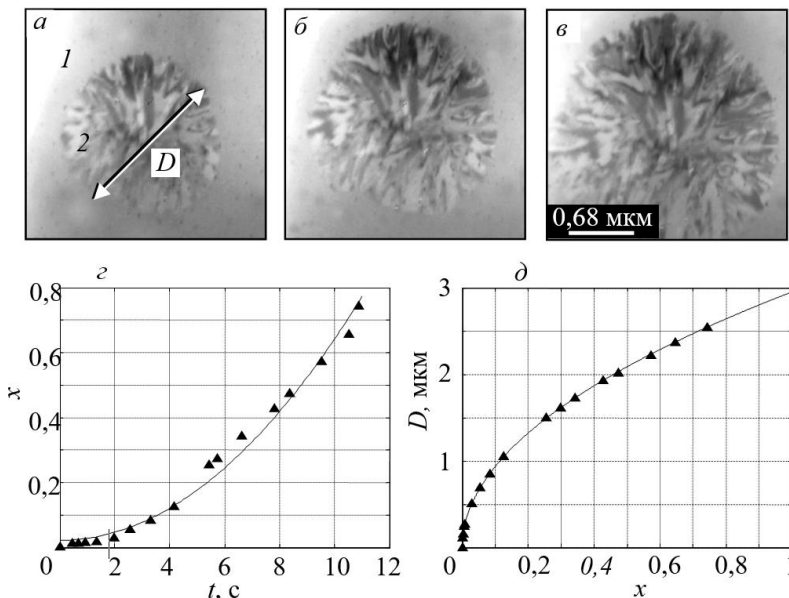


Рисунок 6.5 – Шарова поліморфна кристалізація аморфної плівки V_2O_5 . Мікрофотографія зростання дископодібного кристала відповідають моментам часу t , що пройшли після початку кінозйомки: (а) $t = 0$ с; (б) $t = 1,43$ с; (в) $t = 3,19$ с. Їм відповідають кінетичні криві кристалізації, що описують залежність частки кристалічної фази $x(t)$ і залежність діаметра кристала $D(x)$ (д).

1 – аморфна фаза; 2 – дископодібний кристал V_2O_5 , який росте зі швидкістю $v_r = 0,235$ мкм $\cdot$ с $^{-1}$

На рис. 6.6, а, представлені кадри кінофільму зростання в аморфній плівці дископодібного кристала Cr_2O_3 . Залежність радіусу R кристала і площі кристалічної фази S від часу t показана на рис. 6.6, з і д відповідно.

Відповідно до цих кінетичних кривих швидкість руху фронту кристалізації $0,5v_\tau = R'_t = 0,173 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Виконується квадратична залежність $S(t)$ (а отже, і частки закристалізованої області $x(t)$): $S(t)=0,0873t^2 \text{ мкм}^2$). Площа аналізованого зразка становила $S_s = 2,9 \text{ мкм}^2$. Характеристичний час $t_0 = 4,58 \text{ с}$ і характеристична довжина $D_0 = 1,58 \text{ мкм}$. Для кристала Cr_2O_3 з віссю зони $[001]$ (рис. 6.4, а) проекція елементарної комірки на площину півки є ромбом зі стороною $a_0 = 0,496 \text{ нм}$ і кутом при вершині 120° .

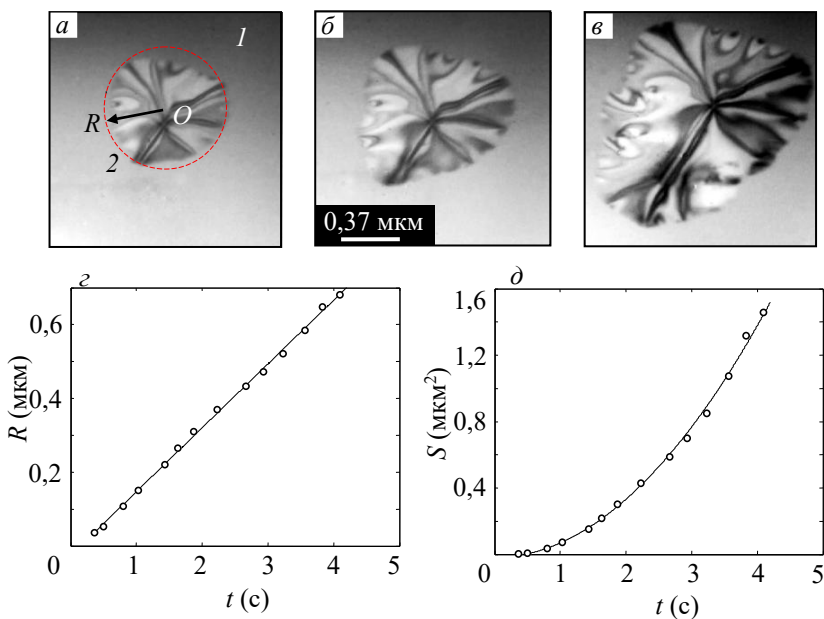


Рисунок 6.6 – Шарова поліморфна кристалізація аморфної півки Cr_2O_3 . Мікрофотографії зростання дископодібного кристала відповідають моментам часу t , що пройшли після початку кінозйомки: (а) $t = 2,23 \text{ с}$; (б) $t = 2,93 \text{ с}$; (е) $t = 3,83 \text{ с}$. Залежність радіуса R кристалу (z) та площі S кристалічної фази (d) від часу t . 1 – аморфна фаза; 2 – дископодібний кристал Cr_2O_3 , який росте зі швидкістю $v_\tau = 0,346 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$

У цьому випадку, згідно з (6.1, а) відносна довжина $\delta_0=3196$. Вона зіставна з отриманим значенням $\delta_0 \sim 4817$ для шарової поліморфної кристалізації аморфної плівки V_2O_3 .

6.3.2. Серпоподібні кристали

Серповидні кристали (рис. 6.7, а) на певній стадії набувають кільцеподібної (рис. 6.7, б) і дископодібної (рис. 6.7, в) форми (після кристалізації аморфної складової всередині кільця).

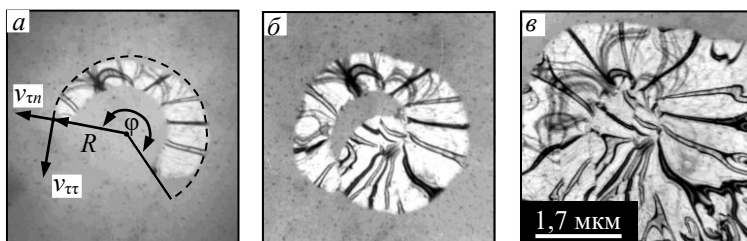


Рисунок 6.7 – Шарова поліморфна кристалізація аморфної плівки Cr_2O_3 . Мікрофотографії росту кристала відповідають стадіям серпу (а), кільця (б) та диска (в)

Для опису зростання серпоподібного кристала введено в розгляд кут ϕ і радіус R дуги серпа (див. рис. 6.7, а). Зростання кристала супроводжується збільшенням як R так і ϕ . Коли ϕ стає рівним 2π , серпоподібна форма кристала замінюється кільцеподібною (рис. 6.7, б) і далі – дископодібною після кристалізації аморфної складової всередині кільця (див. рис. 6.7, в).

На рис. 6.8, а представлена залежність $R(t)$ для двох серповидних (на початкових стадіях) кристалів Cr_2O_3 (I і II), що ростуть незалежно один від одного при електронно-променевої кристалізації плівки. Згідно з наведеними даними на початкових стадіях (стадії серпа і кільця) має місце параболічна залежність $R \sim t^{0.5}$. На заключній стадії зростання (стадія диска) має місце лінійна залежність $R(t)$. На цій стадії зростання

кристала I відбувається зі швидкістю $v_{тI} = 0,150 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, а кристала II - зі швидкістю $v_{тII} = 0,180 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

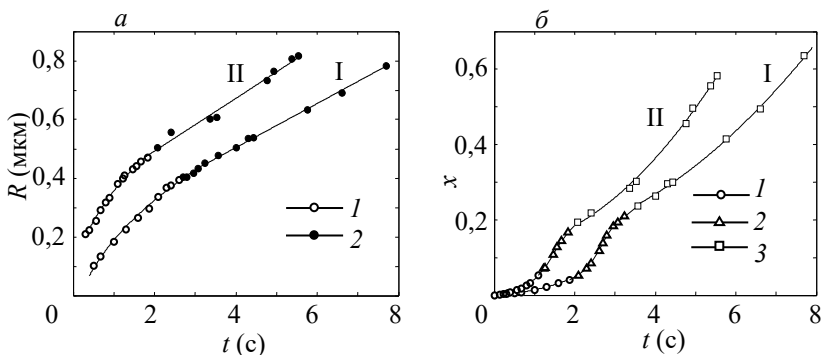


Рисунок 6.8 – Кінетичні криві (I та II) кристалізації двох серповидних кристалів Cr_2O_3 в аморфній плівці: (а) – залежність радіуса R дуги фронту кристалізації від часу t ; ділянка 1 - стадії серпа та кільця; ділянка 2 – стадія диска; (б) – залежність частки x кристалічної фази від часу t ; ділянка 1 – стадія серпа; 2 – стадія кільця; 3 – стадія диска

Кінетичні криві залежності частки кристалічної фази x від часу t наведено на рис. 6.8, б. На ділянках 1 (стадія серпа) і 3 (стадія диска) $x \sim t^2$, оскільки в координатах $x - t^2$ експериментальні дані укладаються на прямі лінії. На ділянці 2 (стадія кільця) залежність $x(t)$ має складніший характер, яка апроксимується поліномом шостого ступеня. Зростання серповидного кристала в площині плівки характеризується як тангенціальною компонентою швидкості $v_{тI}$, яка спрямована по дотичній до дуги кола зовнішнього фронту кристалізації, так і нормальною компонентою $v_{тн}$, яка спрямована за нормаллю до дуги кола (рис. 6.7, а).

Схема зростання кристала II, для якого наведені кінетичні криві на рис. 6.8, є типовою для серповидних кристалів і показана на рис. 6.9, а. Дуги і кола змінного радіуса $R(t)$ з центром зародження серповидного кристала в точці «О», задають положення зовнішнього фронту кристалі-

зації в момент часу t . На стадії «серпа» кожна дуга спирається на кут $2\theta = \varphi < 2\pi$. На цій стадії (рис. 6.10, *a*) компонента швидкості $v_{\tau\tau}$ монотонно зростає ($v_{\tau\tau} \sim \sqrt{t}$), а $v_{\tau n}$ монотонно зменшується ($v_{\tau n} \sim 1/\sqrt{t}$). Похідна від кута φ за часом $\omega = \varphi'_t$ («кутова швидкість» закрутки кристала) стала ($\omega \approx 2,51 \text{ c}^{-1}$).

Коли дуга замикається ($\theta = \pi$), настає стадія «кільця» і «диска», для яких поняття тангенціальної компоненти швидкості $v_{\tau\tau}$, спрямованої по дотичній до дуги кола зовнішнього фронту кристалізації, втрачає сенс, а нормальна компонента $v_{\tau n}$, спрямована нормалі до дуги кола, постійна. В окремому випадку для кристала II (рис. 6.8, *a*) $v_{\tau n} = 0,180 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$.

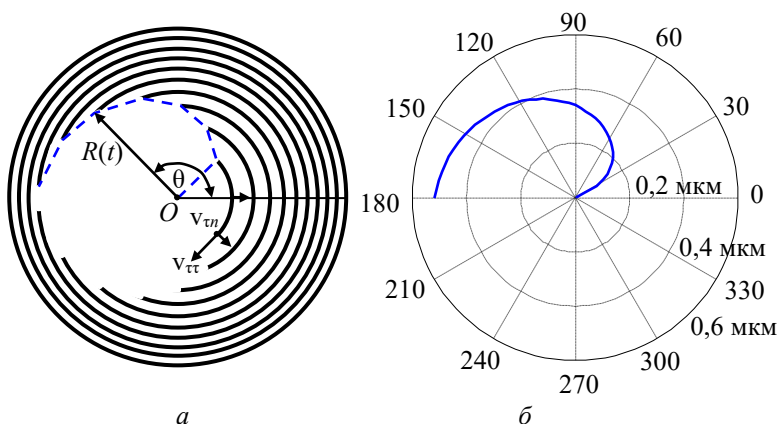


Рисунок 6.9 – Схема зростання серповидного кристала Cr_2O_3 : *a* – дуги і кола змінного радіусу $R(t)$ з центром у точці зародження серповидного кристала « O » задають положення зовнішнього фронту кристалізації в момент часу t . Пунктирна лама лінія відбиває положення кінця радіус-вектора R , проведеного з точки « O » в кінець дуги, що охоплює зовнішню границю розділу кристал – аморфна фаза. *б* – полярна діаграма, що відображає залежність $R(\theta)$ в процесі росту серпоподібного кристала

Рис. 6.10, *б* ілюструє відмінність в залежності швидкості зміни частки кристалічної фази x'_t (похідна від x за часом t) від часу в процесі

росту дисковидного (лінія 1) і серповидного (лінія 2) кристала Cr_2O_3 . Для всіх дисковидних кристалів має місце прямолінійна залежність $x'_i(t)$, оскільки $x \sim t^2$. Лінія 2 побудована за даними для серповидного кристала І (рис. 6.8, б). Прямолінійна залежність $x'_i(t)$ спостерігається на початковому (зростання серповидного кристала) і кінцевому (зростання дископодібного кристала) ділянках, оскільки на цих ділянках частка кристалічної фази $x \sim t^2$. На проміжній ділянці (зростання кільцеподібного кристала) крива $x'_i(t)$ має дзвоноподібну форму. На цій стадії кристалізація аморфної складової Cr_2O_3 відбувається як усередині, так і зовні кільцеподібного кристала. Ламана лінія, яка проведена пунктиром на рис. 6.9, б, відображає положення кінця радіус-вектора R в процесі росту серповидного кристала. Огинаючою ламаної лінії є спіраль, рівняння якої має вигляд:

$$R = p(\theta - q)^{0,5} + s. \quad (6.2)$$

Графік $R(\theta)$ в полярних координатах для серповидного кристала ІІ показаний на рис. 6.9, б. Він побудований в інтервалі кутів від 0,43 до π радіан для значень $p = 0,311$ мкм, $q = 0,429$ і $s = 0,007$ мкм.

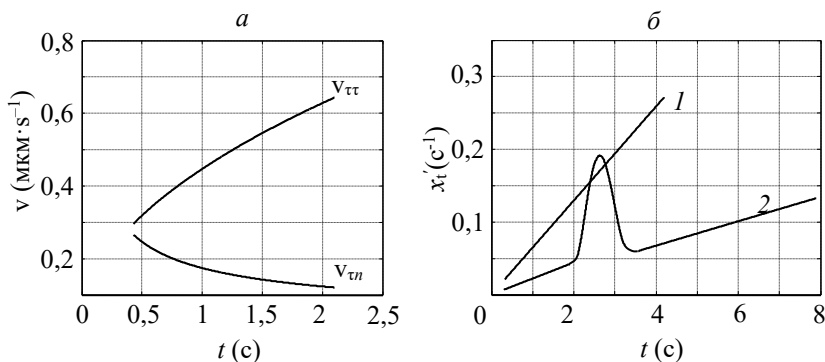


Рисунок 6.10 – Кінетичні криві росту кристалів: *а* – зміна тангенціальної $v_{тг}$ та нормальної $v_{тн}$ компонент швидкості просування фронту кристалізації в процесі зростання серповидного кристала Cr_2O_3 ; *б* – залежність швидкості зміни частки кристалічної фази x'_i від часу t в процесі зростання дископодібного (лінія 1) та серповидного (лінія 2) кристала Cr_2O_3

Слід зазначити, що при q і s рівних нулю рівняння (6.2) є рівнянням спіралі Ферма: $R = p\sqrt{\theta}$.

6.3.3. Голчасті кристали

На рис. 6.11, *а* показано електронно-мікроскопічне зображення вигнутого голчастого кристала 1 і дископодібного кристала 2 в аморфній матриці Cr_2O_3 ; на рис. 6.10, *б* - зображення декількох голчастих кристалів 1 і дископодібного кристала 2, що росте на бічній поверхні кристала 1 (явище автоепітаксії). У лівому верхньому куті кожного знімка наведені відповідні картини мікродифракції, згідно з якими матриця Cr_2O_3 знаходиться в аморфному стані, а довга вісь голкового кристала 1 спрямована вздовж $[110]$ Cr_2O_3 .

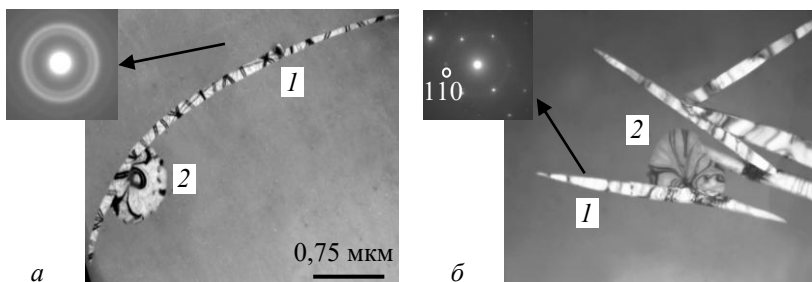


Рисунок 6.11 – Електронно-мікроскопічне зображення вигнутого голчастого кристала 1 і дископодібного кристала 2 (*а*); зображення декількох голчастих кристалів 1 і дископодібного кристала 2, що росте на бічній поверхні кристала 1 (*б*). Картини мікродифракції наведені в лівому верхньому куті кожного знімка

Голчасті кристали деякий час ростуть із постійною швидкістю v та з незмінною морфологією (рис. 6.12, *а*, *б*). Але в процесі зростання на бічній поверхні голчастого кристала можливе утворення наростів (рис. 6.12, *в*). На рис. 6.12, *г* показана залежність довжини голчастого кристала L і довжини бічних виростів h_1 і h_2 від часу t . Коли на бічній поверхні кристала у формі голки утворюється нарост, швидкість збільшення L

зменшується. Прямолінійна ділянка L відповідає швидкості зростання довжини кристала $v_L = 1,746 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$, яку можна порівняти зі швидкістю зростання бічного виросту $v_{h1} = 1,604 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$ і $v_{h2} = 1,453 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Залежність $S(t)$ показано на рис. 6.12, д. Прямая лінія (у координатах $S(t) - t^2$) показує, що $S(t) \sim G_S t^2$ з коефіцієнтом $G_S = 0,105 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-2}$. Коли на бічній поверхні кристала у формі голки виникає наріст, швидкість збільшення S збільшується, і лінійна залежність не виконується.

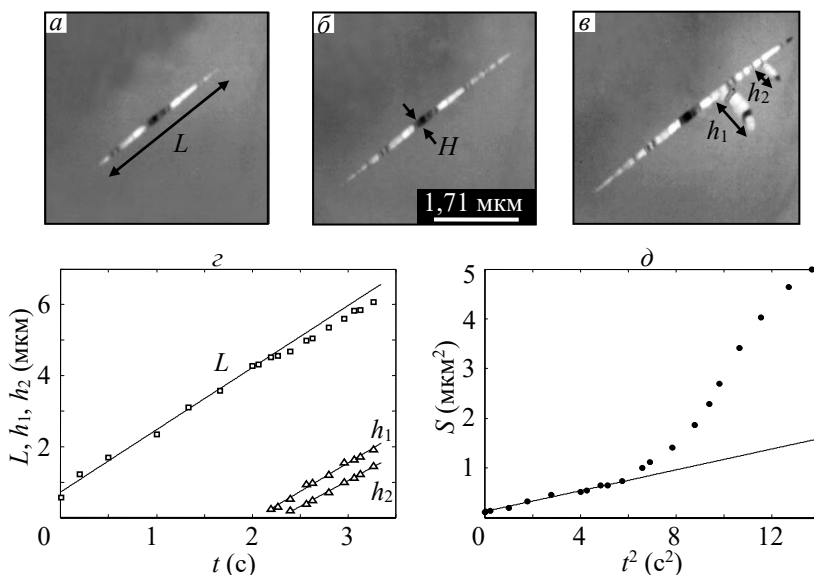


Рисунок 6.12 – Кінетика росту голчастого кристала в аморфній плівці Cr_2O_3 .

Електронні мікрофотографії відповідають моментам часу t , які минули з початку запису процесу кристалізації: $a - t = 1,33 \text{ с}$; $b - t = 2,07 \text{ с}$; $c - t = 2,63 \text{ с}$; c – залежність довжини кристала L і довжини бічних виростів h_1 і h_2 від часу t ; d – залежність площі S кристалічної фази від t^2

На рис. 6.13, a представлена залежність довжини L і ширини H голчастого кристала V_2O_5 від часу t . Прямі лінії, які побудовані за екс-

периментальним даним методом найменших квадратів, відображають лінійну залежність $L(t)$ и $H(t)$:

$$L(t) = V_L t + L_0; \quad (6.3, a)$$

$$H(t) = V_H t + H_0. \quad (6.3, б)$$

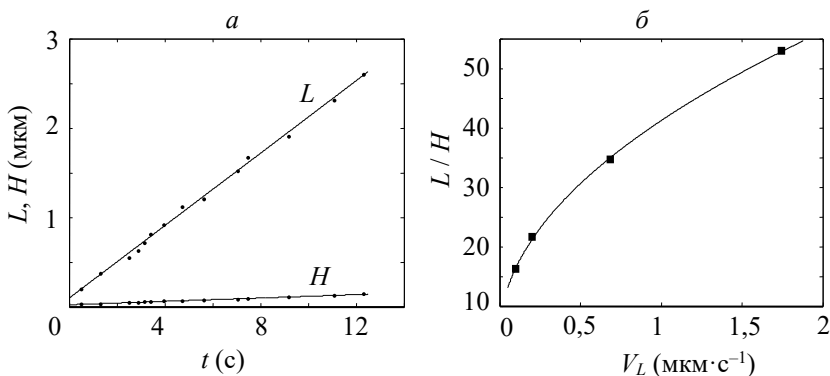


Рисунок 6.13 – Кінетичні криві росту голчастих кристалів в аморфних плівках: *а* – Залежність довжини L і ширини H кристала V_2O_3 від часу t ; *б* – залежність відношення довжини L до ширини H від швидкості v_L росту голкоподібного кристала в напрямку довгої осі L

У виразах (6.3, а) та (6.3, б) v_L та v_H - швидкість збільшення довжини L та ширини H голчастого кристала; L_0 та H_0 - значення L та H на початку реєстрації процесу кристалізації. За даними експерименту (рис. 6.13, а) $v_L = 0,203 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$; $v_H = 0,009 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$; $L_0 = 0,09 \text{ мкм}$; $H_0 = 0,02 \text{ мкм}$.

Зі збільшенням швидкості зростання v_L спостерігається тенденція збільшення відношення довжини L до ширини H голчастого кристала. На рис. 5.13, б показана залежність цього відношення від швидкості зростання v_L . Лінія, побудована з експериментальних точок методом найменших квадратів, відбиває, що $\frac{L}{H} \sim \sqrt{v_L}$:

$$\frac{L}{H} = \alpha \sqrt{V_L} + \beta. \quad (6.4)$$

У рівнянні (6.4) коефіцієнти $\alpha = 36,193 \text{ мкм}^{-0,5} \cdot \text{с}^{0,5}$ і $\beta = 4,980$.

Утворення наростів на бічній поверхні голчастого кристала є реалізацією феномена гомоепітаксії при зростанні кристала з аморфного стану. У більшості випадків довга вісь голчастих кристалів спрямована вздовж $[110]$ (рис. 6.11, б).

6.3.4. Автоепітаксія

При електронно-променевої кристалізації оксидів, таких як Fe_2O_3 , Cr_2O_3 та V_2O_3 домінуючими морфологічними формами є дископодібні та голчасті кристали. На пізніших етапах кристалізації плівки відбувається їх контактування і сполучення по певних кристалографічних площинах. Це викликає спотворення їхньої первісної форми. У разі плівок Cr_2O_3 і V_2O_3 можливе як просте контактування двох кристалів різних морфологічних форм, так і автоепітаксiale зростання дископодібних кристалів на бічній поверхні голчастих. На рис. 6.14, а представлений один з численних варіантів контактування голчастого кристала 1 і дископодібного кристала 2, які ростуть незалежно один від одного з різних центрів кристалізації в аморфній плівці Cr_2O_3 . Після контактування утворюється чітка межа, що розділяє кристали, які знаходяться в орієнтаційному співвідношенні:

$$(\bar{6} 65)_1 [1 \bar{1} 12]_1 // (001)_2 [\bar{2} 1 0]_2. \quad (6.5)$$

Автоепітаксія - це тип епітаксії, коли орієнтоване зростання кристалічного матеріалу відбувається на монокристалічній підкладці з того ж матеріалу. При виникненні автоепітаксії деякі площини і напрямки кристала, який росте, і підкладки-кристала збігаються. На рис. 6.14, б показаний результат автоепітаксiального зростання кристала V_2O_3 у формі диска на бічній поверхні голчастого кристала V_2O_3 . Між кристалами виконується просте орієнтаційне співвідношення:

$$(\bar{1} 20)_1 [212]_1 // (\bar{1} 20)_2 [001]_2. \quad (6.6)$$

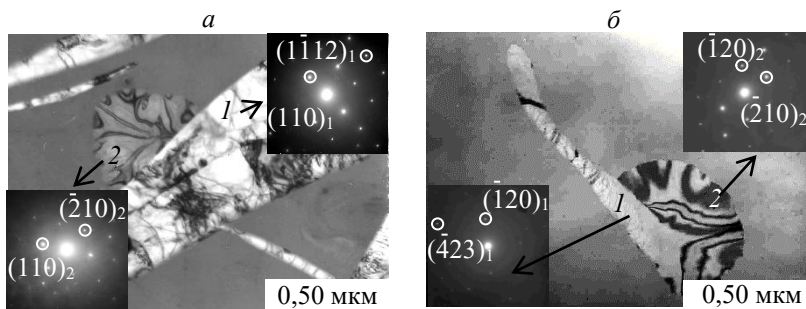


Рисунок 6.14 – Електронно-мікроскопічне зображення кристалів: *а* – контакт між незалежно зростаючим дископодібним кристалом 2 і голчастим кристалом 1 при кристалізації аморфної плівки Cr_2O_3 ; *б* – автоепітаксiale зростання дископодібного кристала 2 на бічній поверхні голчастого кристала 1 в аморфній плівці V_2O_5 . Картини мікродифракції наведені у нижньому лівому та верхньому правому кутку кожної мікрофотографії

Істотно, що у разі автоепітаксiального зростання чітка межа між кристалами відсутня. На рис. 6.15 показані послідовні кадри росту голчастого кристала Cr_2O_3 в аморфній плівці в різні проміжки часу t , що пройшли з початку кіно запису процесу кристалізації.

На початкових етапах зростання прямолінійних голчастих кристалів в аморфній плівці відбувається так, що виконується квадратична залежність частки кристалічної фази від часу. Для кристала, зареєстрованого на рис. 6.15, *а*, виконується залежність: $x(t)=2,924 \cdot 10^{-4}t^2+0,002$ (рис. 6.16, *а*). На цьому проміжку має місце лінійна залежність довжини L і товщини H голчастого кристала від часу.

Згідно рис. 6.16, *б* виконуються співвідношення $L(t)=0,239t+0,168$ мкм і $H(t)=0,014t+0,066$ мкм. Отже, швидкість зростання кристала в поздовжньому напрямку $v_L = 0,239$ мкм $\cdot$ с $^{-1}$, а в поперечному напрямку $v_H = 0,014$ мкм $\cdot$ с $^{-1}$. На цьому етапі лінійні залежності $L(t)$ і $H(t)$ визначають квадратичну залежність $x(t)$, оскільки $x(t) \sim L(t) \cdot H(t)$. Радіус R дуги дископодібного кристала росте лінійно зі швидкістю $v_R=0,181$ мкм $\cdot$ с $^{-1}$.

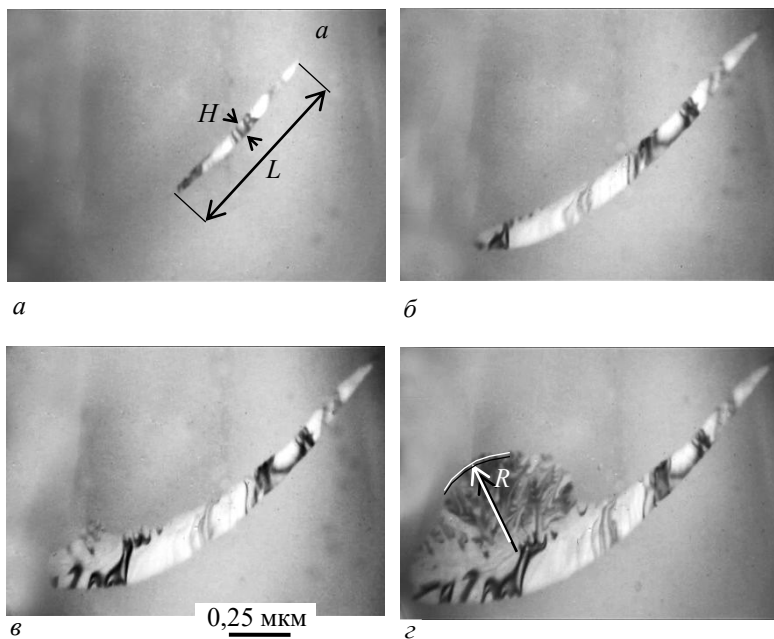


Рисунок 6.15 – Кінокадри автоепітаксiального зростання дископодібного кристала на бічній поверхні голчастого в аморфній плівці Cr_2O_3 . Мікрофотографії відповідають моментам часу t , які пройшли з початку кінореєстрації: $a - t=8,0$ с; $б - t=16,1$ с; $в - t=18,8$ с; $г - t=21,1$ с

Кристалічна фаза Cr_2O_3 щільніша, ніж аморфна. Відносна зміна густини становить $\sim 7,2$ %. Тому кристал, що росте в аморфній плівці, знаходиться в полі напруг, які розтягують. Вони можуть змінюватися при зміні розміру та форми кристала. Виникаючі при цьому локальні вигини кристала змінюють умови електронної дифракції. За рахунок цього на електронно-мікроскопічному зображенні з'являються контрастні лінії (рис. 6.15), що є згинальними екстинкційними контурами.

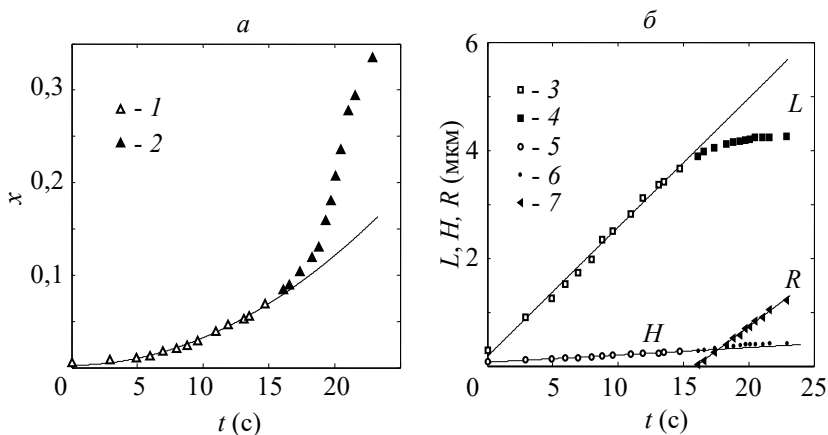


Рисунок 6.16 – Кінетичні криві росту голчастого кристала: a – залежність частки кристалічної фази x від часу t при автоепітаксії Cr_2O_3 ; b – залежність довжини L і товщини H голчастого кристала, а також радіуса R дископодібного кристала від часу t . Дані 1, 3 і 5 відповідають росту голчастого кристала до початку автоепітаксiального зростання дископодібного кристала. Дані 2, 4 і 6 відповідають росту голчастого кристала після початку автоепітаксiального зростання дископодібного кристала. Дані 7 відповідають автоепітаксiальному зростанню дископодібного кристала на бічній поверхні голчастого кристала

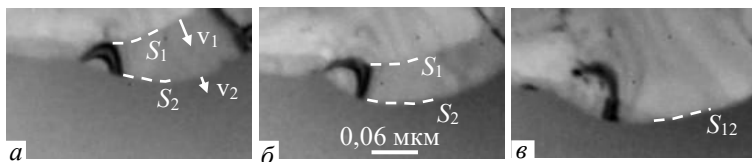


Рисунок 6.17 – Кадри фільму кристалізаційних шарів S_1 і S_2 , які рухаються зі швидкостями v_1 і v_2 відповідно. Мікрофотографії відповідають тимчасовим моментам t , що пройшли з початку реєстрації кристалізації аморфної плівки Cr_2O_3 : (а) $t = 0$ с; (б) $t = 1,0$ с; (в) $t = 1,89$ с

Фронт кристалізації може складатися з декількох шарів, які рухаються з різною швидкістю. На рис. 6.17 показано рух шару S_1 з початковою швидкістю $v_1 \approx 0,06 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$ та шару S_2 з початковою швидкістю $v_2 \approx 0,03 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Через інтервал часу $\Delta t \approx 1,89 \text{ с}$ шар S_1 зливається з шаром S_2 (рис. 6.17, в), після чого формується єдиний фронт кристалізації S_{12} . Відповідно до класифікації реакцій кристалізації аморфних плівок, заснованої на структурних і морфологічних особливостях, автоепітаксіальне зростання кристалів Cr_2O_3 відповідає шарової поліморфної кристалізації.

6.3.5. Про рух границі кристал – аморфна фаза при шаровій поліморфній кристалізації

При зустрічі двох кристалів, що ростуть в аморфній плівці, утворюється границя зерен (рис. 6.14, а). Вона є перешкодою для подальшого просування фронту кристалізації кожного кристала у попередньому напрямку. Один із кристалів є «агресором» по відношенню до іншого. Приклад агресора у вигляді голчастого кристала 3 по відношенню до дископодібного кристала 2 в аморфному середовищі 1, яке кристалізується, показаний на рис. 6.18.



Рисунок 6.18 – Обхід перешкоди фронтом кристалізації. Мікрофотографії відповідають моментам часу t , які пройшли з початку кінозйомки: (а) $t = 0$; (б) $t = 0,42 \text{ с}$; (в) $t = 1,40 \text{ с}$; 1 – аморфна фаза; 2 – дископодібний кристал Cr_2O_3 ; 3 – голчастий кристал Cr_2O_3

Представлені кінокадри демонструють обгинання перешкоди (у вигляді голчастого кристала) кристалізаційним фронтом дископодібного кристала Cr_2O_3 , який росте в аморфному середовищі. Спостерігається явище проростання частини дископодібного кристала в область аморфної плівки, яка знаходиться за голчастим кристалом. Це в деякому відношенні подібно до явища дифракції (проникнення випромінювання в область геометричної тіні).

Інший приклад огинання фронтом кристалізації перешкод (отвори h і h' в аморфній плівці) демонструє рис. 6.19. Істотно, що до і після проходження фронтом кристалізації перешкод орієнтування закристалізованої області і монокристалічність шару зберігаються.

Геометрична побудова положення фронту кристалізації в аморфному середовищі в різні моменти часу можна виконати аналогічно побудові фронту світлової хвилі згідно з принципом Гюйгенса. Принцип Гюйгенса дозволяє знайти положення фронту хвилі в момент часу $t + \Delta t$, знаючи його положення в попередній момент часу t і швидкість хвилі v . Усі точки хвильового фронту на момент часу t є джерелами вторинних хвиль, а положення фронту на момент часу $t + \Delta t$ збігається з поверхнею, яка оминає вторинні хвилі.

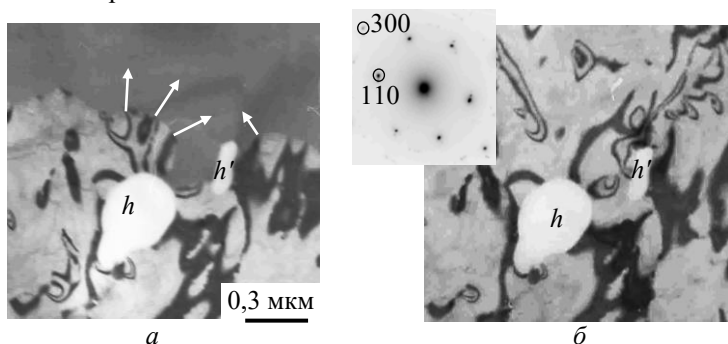


Рисунок 6.19 – Приклад огинання перешкод фронтом кристалізації: *а* – початок обходу перешкод (отвори h і h') фронтом кристалізації плівці Cr_2O_3 ; *б* – завершення обходу перешкод. У лівому верхньому кутку мікрофотографії наведено картину мікродифракції (контраст інвертований)

Принцип Гюйгенса є суто геометричним методом побудови хвильового фронту. Він не пов'язаний з фізичною природою хвиль, і це дозволяє використовувати його при розгляді кристалізаційних процесів. Поширення в аморфному середовищі кристалізаційного фронту показано на рис. 6.20. Всі точки поверхні границі кристал - аморфна фаза в момент часу t є центрами зародження вторинних кристалів, а положення границі в момент часу $t+\Delta t$ збігається з поверхнею, що обгинає вторинні кристали.

Вторинні кристали ростуть лише наперед, тобто у напрямках, що утворюють гострі кути із зовнішньою нормаллю до фронту кристалізації. Вони мають однакове орієнтування, що збігається з орієнтуванням первинного кристала (тобто «когерентні» між собою). Зростаючи («інтерферуючи»), за час Δt вони забезпечують переміщення кожної точки фронту кристалізації на величину $v_t \Delta t$. Нове положення фронту кристалізації (пунктирна лінія $s - s'$ на рис. 6.20, б) відповідає огинаючої вторинних кристалів. Побудова поверхні, що огинає вторинні кристали для деякого моменту часу, дозволяє пояснити обгинання перешкоди фронтом кристалізації (рис. 6.18, 6.19 і 6.20, б), що аналогічно явищу дифракції в оптиці.

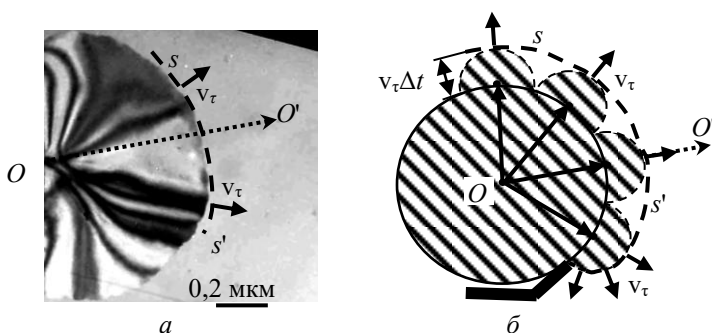


Рисунок 6.20 – Розповсюдження в аморфному середовищі кристалізаційного фронту: *а* – шарова поліморфна кристалізація аморфної плівки SiO_2 ; *б* – схема руху та огинання перешкоди фронтом кристалізації, яка заснована на оптичному принципі Гюйгенса

6.4. Острівцева поліморфна кристалізація (ОПК)

У тому випадку, коли вторинні центри кристалізації між собою розорієнтовані («некогерентні»), реалізується острівцева поліморфна кристалізація, що є аналогом острівцевого зростання плівки на підкладці з парової фази за механізмом Фольмера - Вебера. Для ОПК застосуємо термін «некогерентна» кристалізація. В цьому випадку в результаті фазового перетворення формується полікристалічна плівка (рис. 6.21).

Кристалічна фаза не зменшує вільну поверхню плівки (умова «незмочування»). Цей тип реакції властивий кристалізації деяких аморфних металів і оксидів (Ni, Re, Al_2O_3 , ZrO_2 та ін).

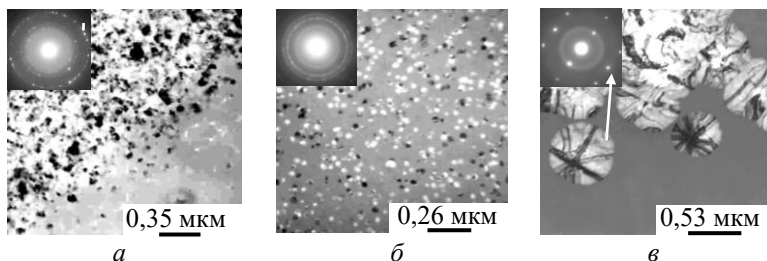


Рисунок 6.21 – Острівцева поліморфна кристалізація аморфних плівок. Електронно-мікроскопічні зображення плівок, що кристалізуються: Al_2O_3 (а) (лазерне випаровування), ZrO_2 (б) (іонно-плазмове випаровування), ZrO_2 (в) (лазерне випаровування). Картини мікродифракції показані у верхньому лівому кутку мікрофотографії

6.4.1. Кристалізація аморфних плівок діоксиду цирконію

Рис. 6.22 ілюструє кінетику ОПК аморфної плівки ZrO_2 , яка була осаджена лазерним випаруванням. Електронні мікрофотографії відповідають моментам часу t , що пройшли з початку запису процесу кристалізації: (а) $t = 28,63$ с; (б) $t = 127,00$ с; (в) $t = 194,87$ с. Залежність середнього діаметра кристалів $D(t)$ наведено на рис. 6.22, г. Прямая лінія була побудована за даними вимірювань D з використанням методу наймен-

ших квадратів. Середня швидкість зростання кристалів (яка визначалася за нахилом лінії до абсциси) $v = 0,002 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$.

Залежність площі, яку займають зображення кристалів на мікрофотографії $S(t)$, показано на рис. 6.22, д. Той факт, що крива кристалізації в координатах $\ln[-\ln(1-S/S_s)] - \ln t$ є прямою лінією, вказує на те, що виконується співвідношення Джонсона-Мейла-Аврама-Колмогорова:

$$x = 1 - \exp(-nt^k), \quad (6.7)$$

де частка закристалізованої речовини $x = S/S_s$, а площа аналізованої в електронному мікроскопі ділянки плівки $S_s = 2,9 \text{ мкм}^2$.

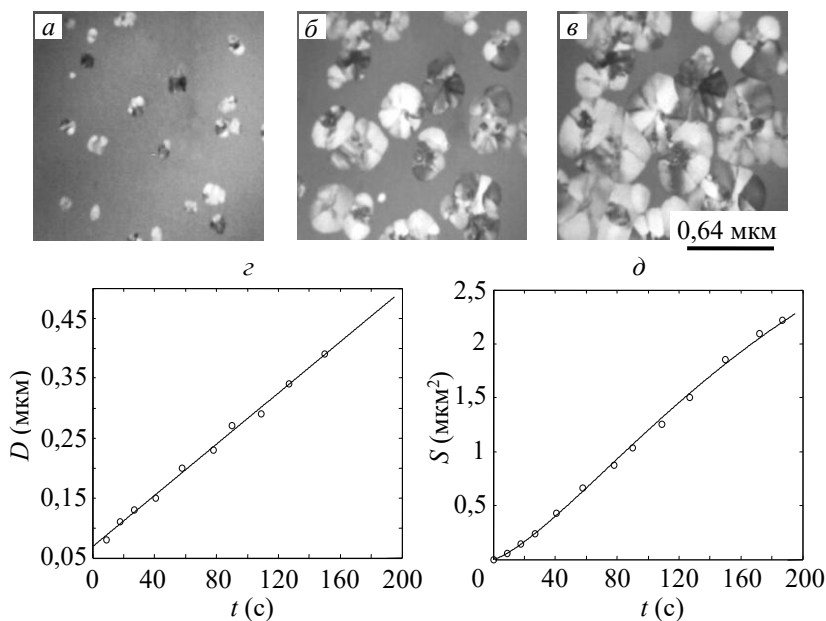


Рисунок 6.22 – Кінетика зростання кристалів в аморфній плівці ZrO_2 , яка була осаджена лазерним випаровуванням. Електронні мікрофотографії відповідають моментам часу t , яку пройшли з початку запису процесу кристалізації: (а) $t = 28,63 \text{ с}$; (б) $t = 127,00$; (в) $t = 194,87 \text{ с}$; (г) залежність середнього діаметра D кристалів від часу t ; (д) залежність площі зображення кристалів S від часу t

Згідно рис. 6.22, z кінетичні параметри кристалізації $k = 1,3$ і $n = 0,001\text{с}^{-1,3}$. Коли частка закристалізованої речовини $x = 0,632$, то згідно з (6.7) характеристичний час $t_0 = 203$ с. Характеристична довжина $D_0 = vt_0 = 0,002 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 203 \text{ с} \approx 0,41 \text{ мкм}$. Об'єм кубічної комірки ZrO_2 $\Omega = 1,32 \cdot 10^{-10} \text{ мкм}^3$. У цьому випадку, згідно (6.1, б), відносна довжина $\delta_0 \approx 805$.

Рис. 6.23 ілюструє кінетику ОПК аморфної плівки ZrO_2 , яка осаджена іонно-плазмовим розпилюванням. Електронні мікрофотографії відповідають моментам часу t , які пройшли з початку запису процесу кристалізації: (а) $t = 2,4$ с; (б) $t = 2,5$ с; (в) $t = 3,5$ с.

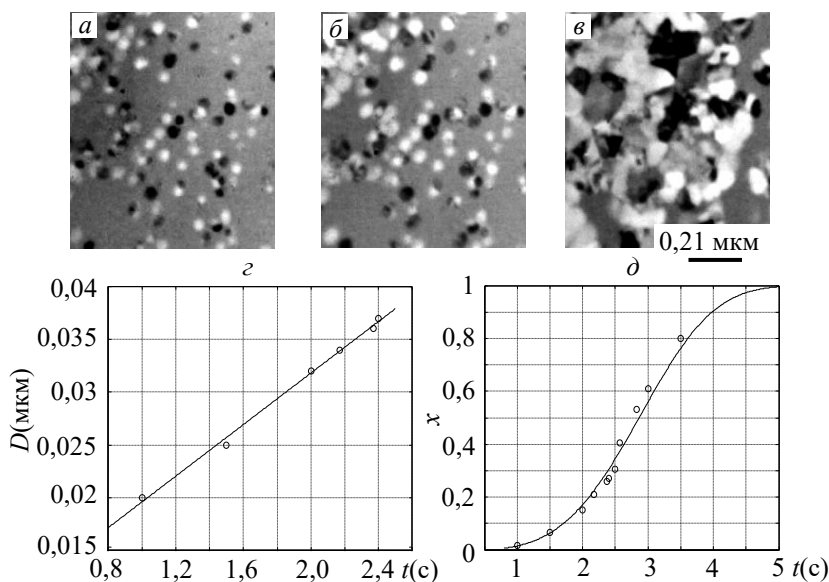


Рисунок 6.23 – Кінетика росту кристалів в аморфній плівці ZrO_2 , яка осаджена іонно-плазмовим розпилюванням. Електронні мікрофотографії відповідають моментам часу t , які пройшли з початку запису процесу кристалізації: (а) $t = 2,4$ с; (б) $t = 2,5$ с; (в) $t = 3,5$ с; (з) залежність середнього діаметра D кристалів від часу t ; (д) залежність частки кристалічної фази x від часу t

Кінетичні криві, що відбивають залежності $D(t)$ і $x(t)$ наведено на рис. 6.23, z і δ відповідно. Відповідно до рис. 6.23, z середня швидкість росту кристалів $v = D'_t \approx 0,012 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Як свідчить рис. 6.23 δ , при кристалізації аморфної плівки ZrO_2 , яка осаджена іонно-плазмовим розпилюванням, також реалізується експоненційна залежність $x(t)$, що описується співвідношенням (6.7). Значення кінетичних параметрів кристалізації такі: $k = 3,6$ та $n = 0,015 \text{ с}^{-3,6}$. Характеристичний час $t_0 = 3,211 \text{ с}$. Характеристична довжина $D_0 = vt_0 = 0,012 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 3,211 \text{ с} \approx 0,039 \text{ мкм}$. Відповідно (6.1, δ) відносна довжина $\delta_0 \approx 77$.

Електронно-променева кристалізація аморфних плівок ZrO_2 , осаджених іонно-плазмовим розпилюванням, призводить до утворення дрібнодисперсної полікристалічної структури з меншим значенням δ_0 . Чим менший розмір зерна кристалізованої плівки, тим менший безрозмірний параметр δ_0 .

Заряд і енергія іонів в потоці, який конденсується на підкладці при іонно-плазмовому і лазерному розпиленні мішені, відрізняються. Іонно-плазмове осадження створює велику щільність дефектів (наприклад, центрів забарвлення) в приповерхневому шарі KCl , що призводить до більшої щільності прихованих центрів кристалізації в аморфній плівці ZrO_2 .

6.4.2. Кристалізація аморфних плівок $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$

На рис. 6.24, a представлена картина мікродифракції аморфної плівки, отриманої електронно-променевим випаровуванням у вакуумі навіски YbS . Картина мікродифракції плівки після часткової її кристалізації та відповідне їй електронно-мікроскопічне зображення показані на рис. 6.24, b і c відповідно.

Результат розшифрування картини мікродифракції після кристалізації плівки (рис. 6.24, b) зведений в табл. 6.2. Обчислені за виміряними діаметрами кілець міжплощинні відстані d порівнювали з літературними даними, що містяться в таблицях International Centre for Diffraction Data – JCPDC.

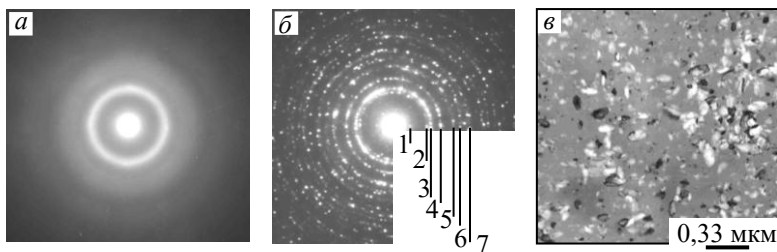


Рисунок 6.24 – Електроннопроменева кристалізація аморфної плівки $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$: картина мікродифракції у вихідному стані (а) та після часткової кристалізації плівки (б); електронно-мікроскопічне зображення плівки після часткової кристалізації (в)

Задовільний збіг даних експерименту та даних таблиць мав місце лише для $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ (ітербію оксид сульфід) гексагональної модифікації з параметрами елементарної комірки $a = 0,3722$ нм та $c = 0,6496$ нм (файл JCPDS 26-0614).

Таблиця 6.2 – Результати розшифровки картини мікродифракції, наведеної на рис. 24, б

№ п/п	Дані роботи			Дані таблиць JCPDC		
	d , нм	hkl	Фаза	d , нм	hkl	Фаза
1	0,643	001	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,650	001	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
2	0,323	002	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,324	002	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
3	0,289	101	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,2887	101	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
4	0,228	102	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,2287	102	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
5	0,186	110	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,1861	110	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
6	0,164	200	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,1613	200	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
7	0,146	105	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,1450	105	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$

Рис. 6.25 ілюструє кінетику ОПК аморфної плівки $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$. Електронні мікрофотографії відповідають моментам часу t , які пройшли з початку запису процесу кристалізації: (а) $t = 1,40$ с; (б) $t = 2,03$ с; (в) $t = 2,80$ с. Середня тангенціальна швидкість зростання кристалів $\langle v_\tau \rangle$ (визначена як похідна від середнього діаметра кристалів за часом $\langle D \rangle_t$) дорівнює $0,290 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Має місце лінійна залежність щільності центрів кристалізації $N(t)$ від часу. Експериментальні точки задовільно укладаються на пряму $N(t) = (3,93 \cdot 10^8 t + 9,54 \cdot 10^7) \text{ см}^{-2}$ (рис. 6.25, г). Швидкість утворення зародків N'_t (тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис) постійна і дорівнює $3,93 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

На рис. 6.25, д представлена залежність частки закристалізованої речовини $x(t)$ в координатах $\ln[-\ln(1-x)] - \ln t$. Пряма лінія побудована за експериментальними значеннями x з використанням методу найменших квадратів. Коефіцієнт кореляції, що характеризує тісноту лінійного зв'язку між $\ln[-\ln(1-x)]$ і $\ln t$, близький до одиниці. Той факт, що кінетика кристалізації аморфної фази $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$ у цих координатах описується прямою лінією, вказує на правомірність застосування до процесу фазового перетворення співвідношення (6.7). Його можна записати у вигляді:

$$\ln[-\ln(1-x)] = k \ln t + \ln n. \quad (6.8)$$

Згідно з (6.8) коефіцієнт k є тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис, а $\ln n$ – точка перетину прямої з віссю ординат (рис. 6.25, д). У цьому разі значення кінетичних параметрів кристалізації такі: $k = 1,77$, а $n = 0,5$. З урахуванням значень k і n характерна одиниця часу $t_0 = 1,48$ с, а характерна одиниця довжини $D_0 = t_0 \cdot \langle v_\tau \rangle = 0,43 \text{ мкм}$. Об'єм елементарної комірки $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$ $\Omega = 7,793 \cdot 10^{-11} \text{ мкм}^3$. В цьому випадку згідно (6.1, б) відносна довжина $\delta_0 \approx 1000$.

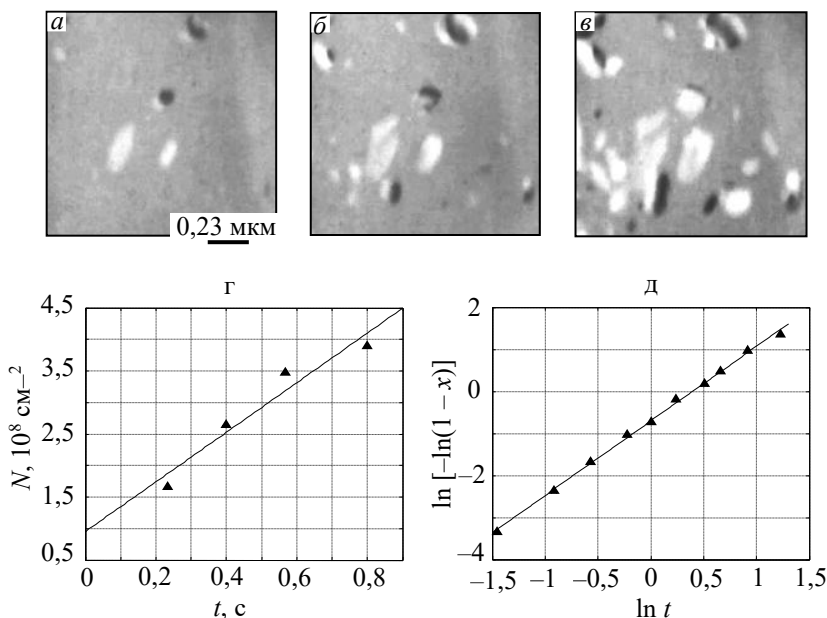


Рисунок 6.25 – Кінетика зростання кристалів $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ в аморфній пливці. Мікрофотографії відповідають моментам часу t , які пройшли з початку зйомки: (а) $t = 1,40$ с; (б) $t = 2,03$ с; (в) $t = 2,80$ с. Залежність від часу густини центрів кристалізації $N(t)$ (г) та частки кристалічної фази $x(t)$ (д)

6.5. Дендритна поліморфна кристалізація

Діоксид гафнію (HfO_2) є вогнетривким матеріалом. Температура його плавлення становить 3170 ± 20 К. Також він відрізняється високою стійкістю до дії кислот та лугів. Стійкою модифікацією діоксиду гафнію аж до 1923 К є моноклінна модифікація. Дані про її структуру наведені

в таблицях International Centre for Diffraction Data - JCPDC: $a = 0,51157$ nm, $b = 0,51819$ nm, $c = 0,52851$ nm, $\beta = 99,259^\circ$ (файл 43-1017 таблиць JCPD). Вище 1923°C . ця модифікація переходить у тетрагональну з параметрами $a = 0,514$ nm, $c = 0,525$ nm (файл 08-0342 таблиць JCPDC). Існує і орторомбічна модифікація HfO_2 , для якої $a = 0,5008$ nm, $b = 0,5062$ nm, $c = 0,5223$ nm (файл 21-0904 таблиць JCPDC). Інтерес до діоксиду гафнію в тонкоплівковому стані обумовлений можливістю його використання для заміни SiO_2 , що використовується як підзатворний діелектрик в приладах на основі структур метал - діелектрик - напівпровідник.

Лазерне випаровування мішені гафнію в атмосфері кисню призводить до утворення аморфних плівок HfO_2 на підкладках при кімнатній температурі. Початкові стадії кристалізації аморфної плівки внаслідок дії електронного пучка показано на рис. 6.26. Дендрити в аморфній плівці HfO_2 формуються двома шляхами. У першому випадку реалізується двостадійне перетворення аморфна фаза - дископодібний кристал орторомбічної модифікації HfO_2 - дендрит моноклінної модифікації HfO_2 .

На рис. 6.26, *a* наведені картина мікродифракції та електронно-мікроскопічне зображення дископодібного кристала орторомбічної модифікації HfO_2 . Рефлекси дифракційної картини відповідають перерізу $(\bar{3}2\bar{1})$ зворотної решітки HfO_2 орторомбічної модифікації. Має місце розмірно-фазовий ефект.

Коли діаметр диска D перевищує критичну величину ($D^* \approx 0,1 - 0,4$ мкм), кристал зазнає структурно-морфологічного перетворення, в результаті якого утворюється дендрит, подібний до дендриту 2 на рис 6.26, *a*. Низькотемпературна моноклінна модифікація HfO_2 формується у вигляді пластинчастих доменів (рис. 6.27) в ромбічній матриці HfO_2 .

У другому випадку реалізується одностадійне перетворення аморфна фаза - дендрит моноклінної модифікації HfO_2 . На рис. 6.26, *б* наведено електронно-мікроскопічне зображення дендриту HfO_2 , утвореного некристалографічними гілками різних порядків.

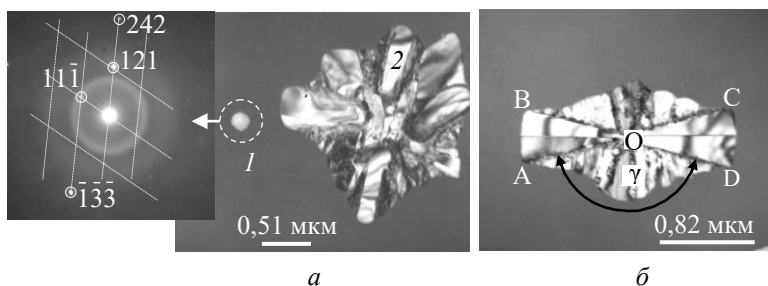


Рисунок 6.26 – Формування дендритів в аморфній плівці HfO_2 :
a – електронно-мікроскопічне зображення дископодібного кристала (1) та дендриту (2) HfO_2 . Картина мікродифракції кристала 1 наведена у верхньому лівому куті мікрофотографії; *б* – електронно-мікроскопічне зображення дендриту HfO_2 в аморфній плівці (пояснення в тексті)

Гілки першого порядку локалізовані всередині секторів AOB та COD. Розриви згинальних контурів екстинкції на границях гілок вказують на наявність розорієнтування між гілками, тобто, гілки є некристалографічними. Гілки другого і вищих порядків локалізовані всередині секторів BOC і AOD з кутом γ при вершині в точці O.

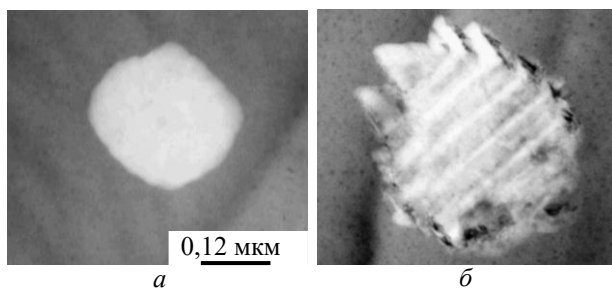


Рис. 6.27 – Розщеплення дископодібного кристала: *a* – дископодібний кристал ромбічної модифікації в аморфній плівці HfO_2 ; *б* – формування пластинчастих доменів моноклінної модифікації HfO_2 в матриці кристала ромбічної модифікації HfO_2

6.5.1. Кінетика двостадійної кристалізації аморфних плівок HfO_2

Утворення дендриту з дископодібного кристала HfO_2 орторомбічної модифікації ілюструють кінокадри, представлені на рис. 6.28. Електронно-мікроскопічні фотографії на рис. 6.28 *а*, та *б* відповідають дископодібному кристалу. Момент початку структурно-морфологічного перетворення, коли диск досяг критичного розміру ($D^* \sim 0,25$ мкм) і контраст його зображення різко змінився, зображений на рис. 6.28, *в*. Послідовні етапи формування дендриту показані на рис. 6.28 *з–е*.

При переході від кристала у формі диска до дендриту кінетичні характеристики кристалізації також змінюються. На рис. 6.29 показані кінетичні криві кристалізації, що відповідають кадрам рис. 6.28. Залежність площі кристалічної фази S на електронно-мікроскопічному зображенні від часу t показана на рис. 6.29, *а*.

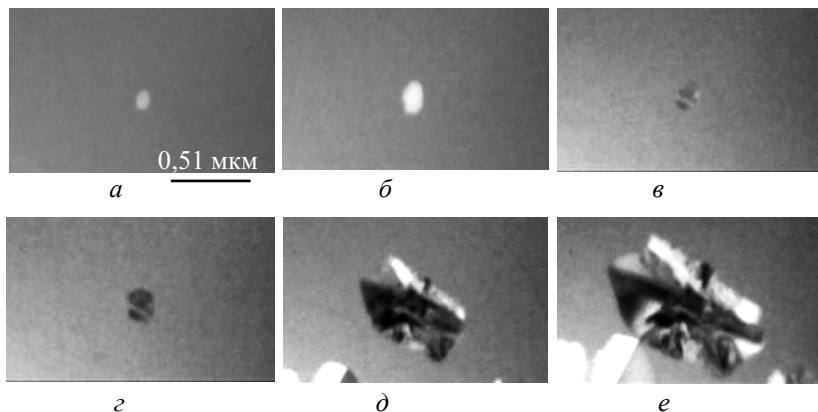


Рисунок 6.28 – Формування дендриту при двостадійній кристалізації аморфної плівки HfO_2 . Кінокадри відповідають моментам часу t , що пройшли з початку моменту відеореєстрації процесу перетворення: (*а*) $t = 1,57$ с; (*б*) $t = 2,30$ с; (*в*) $t = 2,33$ с; (*з*) $t = 2,37$ с; (*д*) $t = 3,43$ с; (*е*) $t = 4,13$ с

Ця крива кристалізації в координатах $S - t$ має вигляд параболи (пряма в координатах $S - t^2$) із зломом у точці t , що відповідає моменту, коли $D = D^*$:

$$S = \alpha t^2 + \beta; \quad (6.9, \text{ а})$$

$$S = \alpha' t^2 + \beta'. \quad (6.9, \text{ б})$$

Вираз (6.9, а) описує залежність $S(t)$, коли $D < D^*$; вираз (6.9, б) – залежність $S(t)$ для $D > D^*$. При цьому $\alpha = 0,01 \text{ мкм}^2\text{с}^{-2}$, $\alpha' = 0,09 \text{ мкм}^2\text{с}^{-2}$, $\beta = -6,15 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}^2$ та $\beta' = -0,48 \text{ мкм}^2$. Залежність діаметра D кристалічної області ($D = (4S/\pi)^{0,5}$) від часу t показана на рис. 6.29, б.

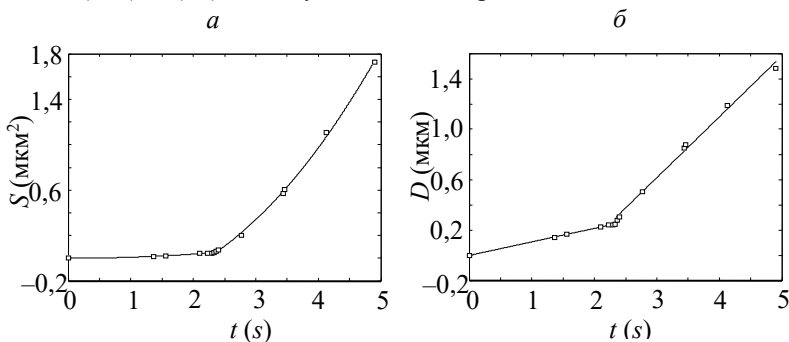


Рисунок 6.29 – Кінетичні криві двостадійної кристалізації аморфної плівки HfO_2 : а – залежність площі, яку займає кристалічна фаза на електронно-мікроскопічному зображенні S від часу t ; б – залежність діаметра кристала D від часу t

При $D < D^*$ зростання дископодібних кристалів відбувається із постійною швидкістю v (нахил прямої до осі абсцис). Після трансформації швидкість зростання помітно зростає. До розщеплення швидкість зростання кристала $v = 0,11 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$, а після розщеплення $v' = 0,48 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Результат статистичної обробки вимірюваних значень D^* показано на рис. 6.30.

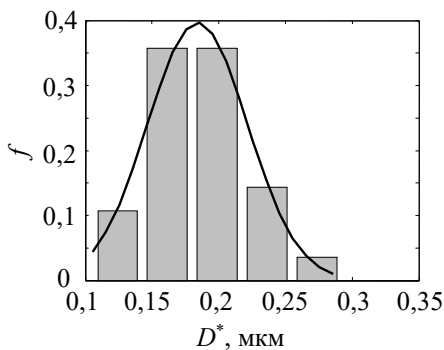


Рисунок 6.30 – Гістограма відносних частот f реалізації критичних діаметрів D^* кристалів HfO_2 та крива, що відповідає розподілу Гаусса

6.5.2. Кінетика одностадійної кристалізації аморфних плівок HfO_2

На рис. 6.31 представлені кінокадри одностадійної електронно-променевої кристалізації аморфної плівки HfO_2 . Перетворення відбувається за схемою аморфна фаза – дендрит моноклінної модифікації HfO_2 . Кінетичні криві зростання дендритів, що відповідають цим кінокадрам, показано на рис. 6.32. У цьому випадку розмірно-фазовий ефект відсутній і на кінетичних кривих злами не містяться.

На рис. 6.32, *a* показана залежність довжини h_1 дендритної гілки HfO_2 першого порядку і довжин h_2 і h_3 дендритних гілок другого порядку (рис. 6.31, *e*) від часу t . Збільшення h_1 , h_2 і h_3 відбувається з постійною швидкістю $v_1 = 0,064 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$, $v_2 = 0,041 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$, $v_3 = 0,040 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$ відповідно. Співвідношення $v_1 > v_2 > v_3$ показує, що дендритні гілки першого порядку ростуть швидше за дендритні галузі більш високих порядків. Чим пізніше формується дендритна гілка, тим повільніше вона росте. Рис. 6.32, *б* ілюструє квадратичну залежність площі S сектора АОВ (рис. 6.31, *e*) від часу t .

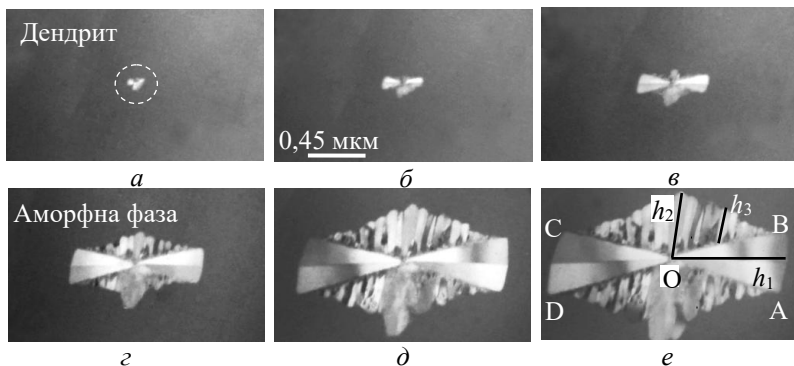


Рисунок 6.31 – Формування дендриту при одностадійній кристалізації аморфної плівки HfO_2 . Електронні мікрофотографії відповідають кадрам кінофільму, знятим у моменти часу t , які пройшли після початку відеореєстрації процесу перетворення: $a - t = 2,07$ с; $b - t = 3,63$ с; $c - t = 5,67$ с; $d - t = 9,70$ с; $e - t = 13,67$ с; $e - t = 15,67$ с

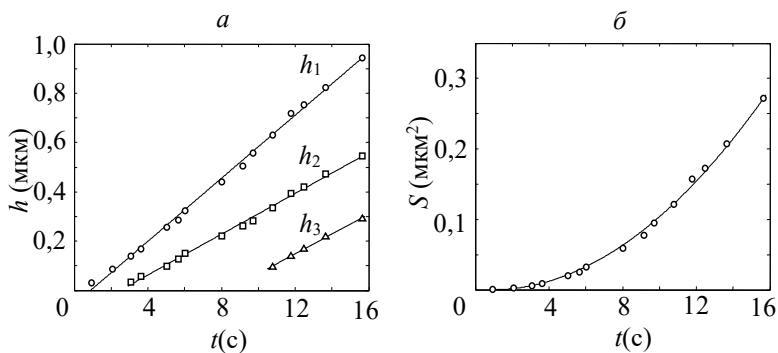


Рисунок 6.32 – Кінетичні криві одностадійної кристалізації аморфної плівки HfO_2 : a – залежність довжини дендритних гілок h_1 , h_2 та h_3 (рис. 6.31, e) від часу t ; b – залежність площі S сектора АОВ (рис. 6.31, e) від часу t

6.5.3. Геометричний відбір серед кристалів, що формують дендритні гілки. HfO_2

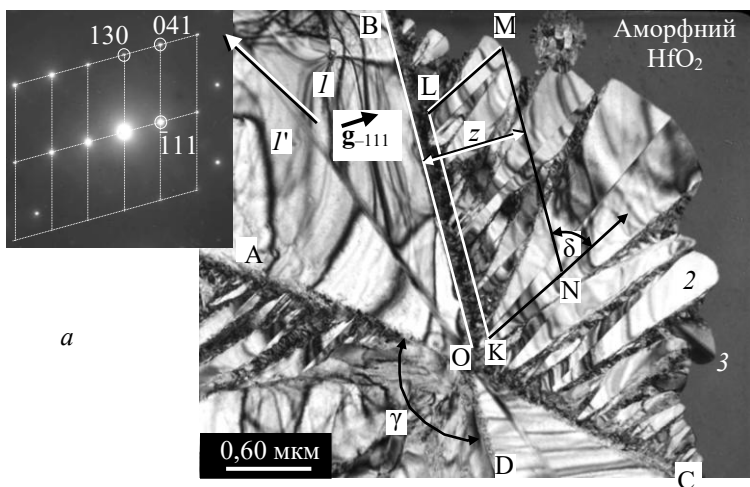
У процесі кристалізації аморфної плівки HfO_2 на бічній поверхні дендритних гілок першого порядку утворюються кристалографічно розорієнтовані дендритні гілки другого порядку; на бічній поверхні дендритних гілок другого порядку утворюються кристалографічно розорієнтовані дендритні гілки третього порядку і так далі.

Типовий дендрит моноклінної модифікації HfO_2 показано на рис. 6.33, а. Пари дендритних гілок першого порядку утворюють сектори АОВ і ДОС. У лівому верхньому куті мікрофотографії наведено картину мікродифракції від кристалічної ділянки всередині сектора АОВ (переважно від гілки I). Більшість рефлексів займають положення у вузлах сітки, що відповідає перерізу (-3 1 -4) зворотної решітки HfO_2 моноклінної модифікації. Рефлекси поза цією сіткою обумовлені дифракцією на дендритній гілці I', яка розорієнтована щодо дендритної гілки I.

На правому краю сектора АОВ вздовж базисної лінії ОВ, що є слідом базисної площини (-1 1 1), розташовані кристалографічно розорієнтовані дендритні гілки другого порядку. Ці гілки формуються в процесі геометричного відбору мікрочасток, що знаходяться поблизу базисної лінії ОВ, які утворюють з напрямом найбільш швидкого зростання кут $\delta \approx 58^\circ$.

Графік залежності частки n кристалів, які вижили, від відстані z до базисної лінії ОВ показаний на рис. 6.33, б. Вимірювання зроблені всередині паралелограма KLMN (рис. 6.33, а). Ліва межа KL відстає від базисної лінії ОВ на відстань $z_0 = 0,12$ мкм, де є можливість надійного підрахунку числа мікрочасток. Положення правої межі MN виключає попадання аморфної фази в аналізовану область.

Згідно з представленим графіком, частка кристалів, які збереглися, зменшується від 100 % біля базисної лінії ОВ до 34 % біля кордону з аморфною фазою MN. При одностадійній кристалізації HfO_2 форма дендритів подібна до тієї, що представлена на рис. 6.31 аж до контактування з іншими дендритами, що зростають в аморфній плівці.



a

б

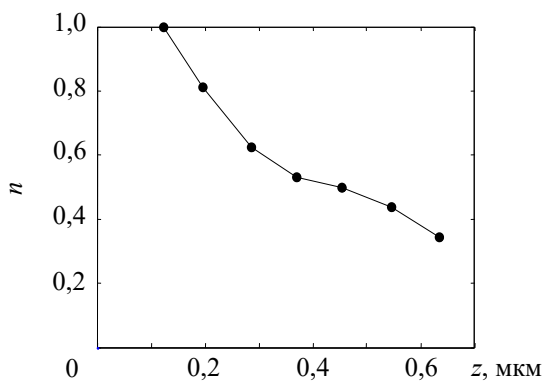


Рисунок 6.33 – Геометричний відбір при формуванні дендриту в аморфній плівці HfO_2 : *a* – електронно-мікроскопічне зображення дендриту з некристалографічними гілками першого (I), другого (II) та третього (III) порядку. В лівому верхньому куті мікрофотографії наведена картина мікродифракції від дендритної гілки (I) всередині АОВ; *б* – залежність частки «вижилих» кристалів n від відстані z до базисної лінії ОВ на рис. 6.33, *a*

Гілки другого та третього порядку зосереджені всередині секторів ВОС та АОД з кутом γ , вершина якого знаходиться у точці О. Для дендриту на рис. 6.33, а цей кут $\gamma \approx 130^\circ$.

Результати статистичної обробки виявлених значень кутів γ і δ при дендритній кристалізації HfO_2 представлені на рис. 6.34, а і б відповідно. Згідно до наведених стовпчастих діаграм середні значення кутів $\langle \gamma \rangle = 147^\circ$ і $\langle \delta \rangle = 71^\circ$.

У процесі геометричного відбору напрям найбільш швидкого зростання кристалів орієнтовано по нормалі до базисної поверхні (тобто $\delta = 90^\circ$). У нашому випадку зростання дендритів HfO_2 кут $\delta < 90^\circ$. Це пов'язано з тим, що базисна поверхня перестає бути стаціонарною, а створюється рухомим фронтом кристалізації, що вносить тангенціальну складову швидкості зростання дендритних гілок.

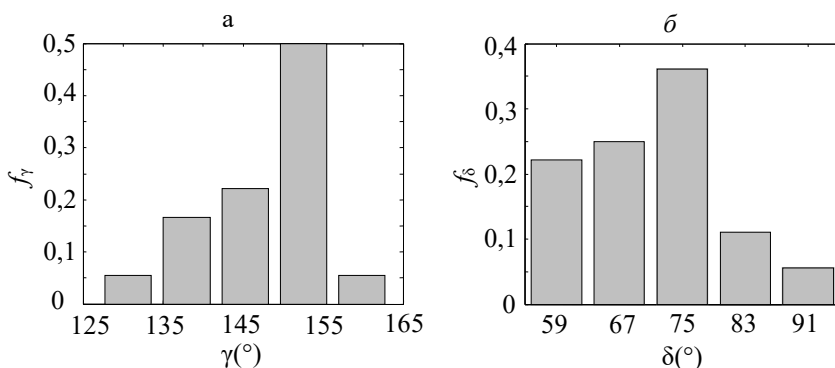


Рисунок 6.34 – Результати статистичної обробки кутових характеристик дендритних кристалів, що ростуть в аморфних плівках HfO_2 : а – гістограма відносних частот f_γ значень кутів γ секторів зростання дендритних гілок другого порядку; б – гістограма відносних частот f_δ значень кутів δ між напрямками найбільш швидкого зростання дендритних гілок та базовою лінією

Контрольні запитання

1. Як відбувається поліморфна кристалізація аморфної речовини?
2. Назвіть чотири кристалізаційні моди, які реалізуються в аморфних плівках під впливом електронного промені.
3. Як визначається безрозмірна відносна довжина кристалізації δ_0 ?
4. Як реалізується метод кінозйомки фазових перетворень у про-свічувальному електронному мікроскопі?
5. Поясніть залежність частки закристалізованої речовини x від часу t при шаровій поліморфній кристалізації аморфної плівки.
6. Поясніть залежність частки закристалізованої речовини x від часу t при острівцевій поліморфній кристалізації аморфної плівки.
7. Назвіть основні форми росту кристалів під час електронно-променевої кристалізації аморфних оксидних плівок.
8. Що таке автоепітаксія?
9. Як виконується побудова положення фронту кристалізації в аморфному середовищі згідно з геометричним принципом Гюйгенса?
10. Поясніть зміну кінетичних характеристик зростання кристала HfO_2 при формуванні дендриту в аморфній плівці?
11. Як проявляється геометричний відбір для формування дендриту в аморфній плівці HfO_2 ?

7. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Мета лабораторних робіт з електронної мікроскопії – ознайомити студентів з конструкцією та режимами роботи електронного мікроскопа, найпростішими прийомами досліджень на мікроскопі та методами підготовки зразків, допомогти набути навичок у обробці та розшифровці електронно-мікроскопічних знімків.

Створено лабораторні роботи з розрахунку на використання просвічувальних електронних мікроскопів типу ПЕМ-100-01 або ЕМВ-100Л, які досить широко застосовуються у вітчизняних лабораторіях. До обладнання, необхідного для проведення лабораторних робіт, відноситься також вакуумна установка, наприклад, вакуумний універсальний пост (ВУП) промислового виробництва.

У лабораторії електронної мікроскопії необхідно суворо дотримуватися техніки безпеки, так як мікроскопи працюють при високому напрузі. Студенти, які працюють з електроустановками та електроприладами, повинні знати та виконувати правила їх технічної експлуатації та безпечної роботи. При порушенні правил техніки безпеки при роботі з вакуумними установками та електроприладами може виникнути небезпека ураження електричним струмом. Сила струму 0,06 А небезпечна для життя людини, а 0,1 А – смертельна. Тому забороняється включати прилад без допомоги інженера, підключати або відключати кабелі в процесі роботи мікроскопа. Роботу можна проводити лише на заземленому приладі.

Студенти можуть працювати на електронному мікроскопі лише у присутності керівника заняття або оператора, який обслуговує мікроскоп. Оптимальний склад студентської підгрупи – 5 – 6 осіб.

Лабораторна робота 7.1. Вивчення пристрою та режимів роботи електронного мікроскопа

Мета роботи: 1. Ознайомитись з конструкцією та технічною характеристикою мікроскопа ЕМВ-100Л.

2. Вивчити дифракційні та мікроскопічні режими роботи мікроскопа.

3. Засвоїти елементарні навички спостереження та фотографування мікроскопічних зображень та електроннограм.

Короткі теоретичні відомості. Електрони, як і всі елементарні частинки, мають властивості і частинок, і хвиль (т.зв. «корпускулярно-хвильовий дуалізм»). Довжина хвилі електрона визначається формулою де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (7.1)$$

де p – імпульс електрона, h – стала Планка ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). Для електронів, прискорених електричним полем, λ може бути обчислена за формулою

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU\left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)}}, \quad (7.2)$$

де m_0 – маса спокою електрона ($m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг); e – елементарний заряд ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), U – різниця потенціалів (прискорювальне напруження електронної гармати), c – швидкість світла у вакуумі ($c = 3 \cdot 10^8$ м·с⁻¹). При $U = 100$ кВ, згідно з (7.2) $\lambda = 0,0037$ нм.

Фокусування електронних пучків здійснюється електромагнітними лінзами. У магнітному полі з індукцією $\mathbf{B}$ на електрон, що рухається зі швидкістю $\mathbf{v}$, діє сила F_m (сила Лоренца):

$$F_m = -e[\mathbf{v} \times \mathbf{B}]. \quad (7.3)$$

Вона викликає відхилення електрона у напрямку, перпендикулярному до площини, в якій лежать вектори $\mathbf{B}$ і $\mathbf{v}$. Створенням певної геометрії магнітного поля електрони можуть бути зібрані в одну точку (фокус). Фокусна відстань електромагнітної лінзи визначається величиною сили струму, що протікає по її обмотці.

Мікроскоп ЕМВ-100Л п'ятилінзовий (рис. 7.1). У верхній частині його колони розташована освітлювальна система. До неї входять: катод, що емітує електрони за рахунок термоелектронної емісії, та анод. Між катодом і анодом прикладається висока напруга, що прискорює електрони. Анод, що контактує з корпусом колони, для безпеки роботи заземлений. У освітлювальну систему входять також дві конденсорні лінзи - короткофокусна і довгофокусна. Конденсорні лінзи фокусують пучок електронів та направляють його на зразок при мікроскопічному дослідженні. При зйомці електронограм вони фокусують пучок на екрані.

Найбільш відповідальна деталь електронного мікроскопа – об'єктивна лінза. Якістю її роботи визначається розрішення мікроскопа. Об'єктивна лінза дає приблизно 200-кратне збільшення. Зразок розташовують поблизу переднього фокусу об'єктивної лінзи. У задню фокальну площину об'єктивної лінзи вводять рухливу апертурну діафрагму, яка обмежує кількість пучків, що формують мікроскопічне зображення. Для корекції аберацій об'єктивної лінзи використовують стигматор. У площину проміжного зображення об'єктивної лінзи вводять діафрагму мікродифракції (селекторну діафрагму). Нею обмежується ділянка об'єкта, від якого виходить дифракційна картина в режимі мікродифракції.

У нижній частині колони розміщений проєкційний блок, що складається з двох лінз – проміжної та проєкційної. Проєкційна лінза працює в постійному режимі - при незмінній величині струму, що протікає її обмоткою. Струм проміжної лінзи може змінюватися - його величиною задається збільшення на екрані. Проєкційний блок створює збільшення від 25 до 2000, що з урахуванням збільшення об'єктивної

лінзи дає збільшення на екрані від 5 до 400 тис. Під екраном розташований магазин з фотопластинками.

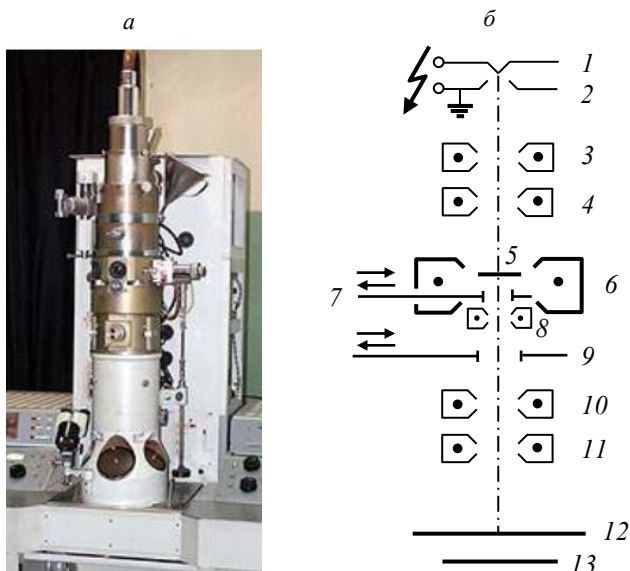


Рисунок 7.1 – Вигляд (а) та принципова схема (б) колони п'ятилінзового електронного мікроскопа:

1 – катод; 2 – анод; 3 – короткофокусна конденсорна лінза; 4 – довгофокусна конденсорна лінза; 5 – зразок; 6 – об'єктивна лінза; 7 – апертурна діафрагма; 8 – стигматор об'єктивної лінзи; 9 – діафрагма мікродифракції (селекторна); 10 – проміжна лінза; 11 – проєкційна лінза; 12 – екран; 13 – фото платівка

Зміст роботи. Виконують роботу на мікроскопі ЕМВ-100Л. Цей універсальний просвічувальний електронний мікроскоп має наступні технічні характеристики: прискорююча напруга (змінюється ступінчаста) становить 50; 75; 100 кВ; нестабільність прискорюючої напруги - $3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{хв}^{-1}$; розрішення здатність – 0,3 нм, мікроскопічне збільшення –

від 400 до 400 тис.; кількість фотопластинок форматом $9 \times 12 \text{ см}^2$ – 24 шт.; робочий вакуум у колоні – $5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

Мікроскоп дозволяє проводити такі роботи: а) мікроскопічну зйомку в прямому пучку (світле поле); б) мікроскопічну зйомку в пучках, що дифрагували (темні поля); в) зйомку електронogram при освітленні електронним пучком великої площі зразка (звичайна дифракція); г) зйомку електронogram від малої обраної ділянки зразка, зображення якого спостерігається на екрані (мікро-дифракція).

Мікроскоп має гоніометр, за допомогою якого можна нахилити зразок щодо електронного пучка. У комплект мікроскопа входить також приставка для нагрівання зразка безпосередньо в колоні мікроскопа.

Регулюючи струм збудження проміжної лінзи, можна здійснити два режими роботи мікроскопа. У першому режимі на екрані фокусується задня фокальна площина об'єктивної лінзи і спостерігається дифракційна картина від зразка (електронograma). У другому режимі на екрані фокусується площина проміжного зображення, і тоді спостерігається збільшене зображення зразка. Всі зміни режимів роботи електромагнітних лінз і відповідно регулювання збільшення, фокусування, перехід від мікроскопічного режиму до дифракційного здійснюють, змінюючи струм збудження лінз. Рукоятки керування лінзами розташовані на пульті мікроскопа.

У режимі електронографа (рис. 7.2) включається тільки освітлювальна система - джерело електронів і конденсорні лінзи (або обидві, або тільки друга). Інші лінзи вимкнені. У мікроскопічному режимі включаються всі лінзи мікроскопа. Схема ходу променів у сфері об'єктивної лінзи наведено на рис. 7.3.

Якщо апертурна діафрагма пропускає лише прямий пучок, то зображення є світлопольним. Якщо апертурна діафрагма розташована так, що в неї проходить тільки пучок, що дифрагував, то зображення є темнопольним. Для освоєння цих режимів зйомки рекомендується використовувати великокристалічний або монокристалічний об'єкт, дифракційна картина від якого складається з окремих плям.

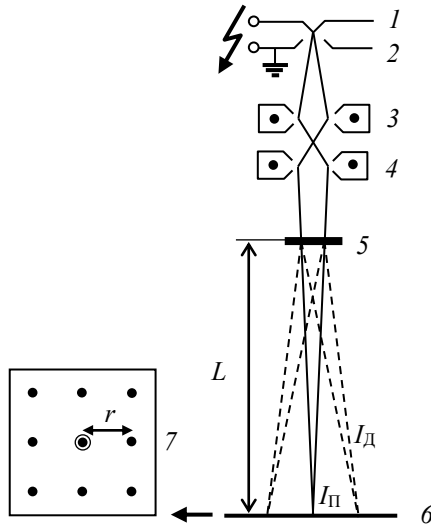


Рисунок 7.2 – Схема ходу променів мікроскопа, який працює у режимі
вичайного електроннографа:

1 – катод; 2 – анод; 3 – перша конденсорна лінза; 4 – друга конденсорна лінза; 5 – зразок; 6 – екран; 7 – приклад дифракційної картини, що спостерігається на екрані

Мікродифракційний режим (рис. 7.4) призначений для отримання електроннограм від обраного мікроскопічного ділянки зразка, зображення якого розглядають на екрані електронного мікроскопа. Бажано використати двофазний зразок.

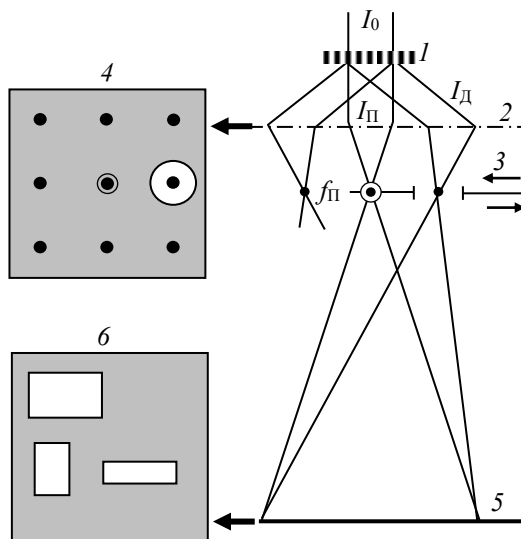


Рисунок 7.3 – Схема ходу променів в ділянці об'єктивної лінзи:
 1 – зразок; 2 – середня площина об'єктивної лінзи; 3 – апертурна діафрагма, яка переміщається у задній фокальній площині об'єктивної лінзи;
 4 – дифракційна картина в задній частині фокальної площини лінзи; 5 – площина проміжного зображення; 6 – мікроскопічна картина, що формується у площині проміжного зображення

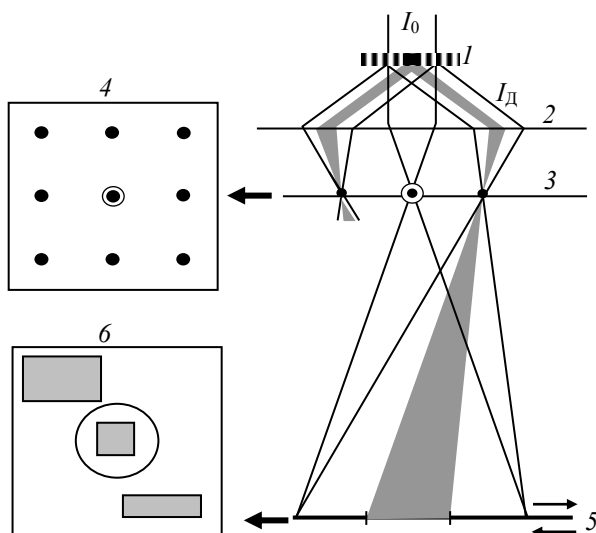


Рисунок 7.4 – Схема здійснення режиму мікродифракції:

1 – зразок; 2 – середня площина об'єктивної лінзи; 3 – задня фокальна площина; 4 – вид дифракційної картини у задній фокальній площині; 5 - діафрагма мікродифракції в площині проміжного зображення (діафрагма пропускає тільки затінені дифраговані пучки); 6 - мікроскопічна картина в площині проміжного зображення і розташування діафрагми мікродифракції

Порядок виконання роботи

1. Ознайомитися з конструкцією електронного мікроскопа ЕМВ-100Л, його основними блоками та розміщенням електронної оптики в колоні мікроскопа. Записати в лабораторний зошит технічну характери-

стику мікроскопа, замалювати його принципову схему (рис. 7.1, б) і пояснити призначення різних вузлів.

2. Освоїти роботу мікроскопа як електронографа (режим нормальної дифракції). Для цього ввести в колону мікроскопа зразок у вигляді тонкої плівки золота, алюмінію чи іншої кристалічної речовини. Сфокусувати лінії електронограми, змінюючи струм збудження другої конденсорної лінзи. Сфотографувати електронограму. У лабораторному зошиті замалювати схему отримання електронограми (рис. 7.2) і зробити її ескіз. Проіндикувати лінії електронограми.

3. Освоїти роботу мікроскопа в режимі світлопольної та темнопольної мікроскопії. Для цього включити всі лінзи мікроскопа, ввести зразок. Змінюючи струм проміжної лінзи, сфокусувати на екран задню фокальну площину об'єктивної лінзи з зображенням дифракційної картини (включити тумблер «мікродифракція»).

Здійснити світлопольний режим. Для цього ввести апертурну діафрагму так, щоб вона пропускала тільки центральний пучок електронів. Збільшуючи поступово струм проміжної лінзи, простежити за тим, як у пучку, який розширюється, з'являється мікроскопічне зображення. Сфокусувати зображення об'єктивною лінзою. Здійснити темнопольний режим, розташувавши апертурну діафрагму так, щоб вона пропускала один з пучків, який дифрагував. Збільшуючи струм проміжної лінзи, простежити за появою зображення в дифрагованому пучку електронів. Сфотографувати світло-лопольне та темнопільне зображення однієї й тієї ж ділянки зразка. Замалювати хід променів в області об'єктивної лінзи (рис. 7.3).

Записати, як здійснюються світлопольний і темнопольний режими, тобто. у яких положеннях може розташовуватися апертурна діафрагма. Зробити ескізи світлопольного та темнопольного знімків та описати їх особливості.

4. Освоїти роботу мікроскопа в режимі мікродифракції. Для цього виконати такі операції:

а) одержати на екрані мікроскопічне зображення;

б) ввести в площину проміжного зображення діафрагму мікродифракції;

в) розмістити діафрагму мікродифракції так, щоб вона охоплювала обрану ділянку зразка;

г) вивести апертурну діафрагму; д) проміжною лінзою сфокусувати на екран фокальну площину об'єктивної лінзи і отримати дифракційну картину.

Електронограма, яка спостерігається на екрані, буде сформована дифрагованими пучками тільки від частини зразка, зображення якої потрапляє в селекторну діафрагму (рис. 7.4). Переміщуючи селекторну діафрагму або зразок, слід переглянути мікродифракційні картини від різних дільниць зразка. Оцінити площу ділянки, від якої виходить мікродифракція. У лабораторному зошиті замалювати схему мікродифракції (рис. 7.4), записати порядок операцій, необхідних для її здійснення, дати ескізи мікродифракційних картин.

5. Провести аналіз електронно-мікроскопічних знімків у світлому та темному полі (рис. 7.5). Зразок – вигнутий кристал Cr_2O_3 (гексагональна кристалічна ґрата), який росте в аморфній плівці. Усі знімки отримані від однієї ділянки зразка. Смушкові зображення на знімках - згинальні екстинкційні контури.

а) Визначити орієнтування кристала (індекси осі зони) за електронограмою.

б) Вказати варіант зйомки – двопроменевий, багатопроменевий?

в) Визначити, який із знімків світлопольний.

г) Знайти кореляцію між деталями контрасту на світлопольному і темнопольних знімках.

д) Вказати причини, з яких немає точного збігу в розташуванні темних деталей на світлопольному знімку і світлих – на темнопольних знімках.

е) У лабораторному зошиті записати відповіді на запитання завдання.

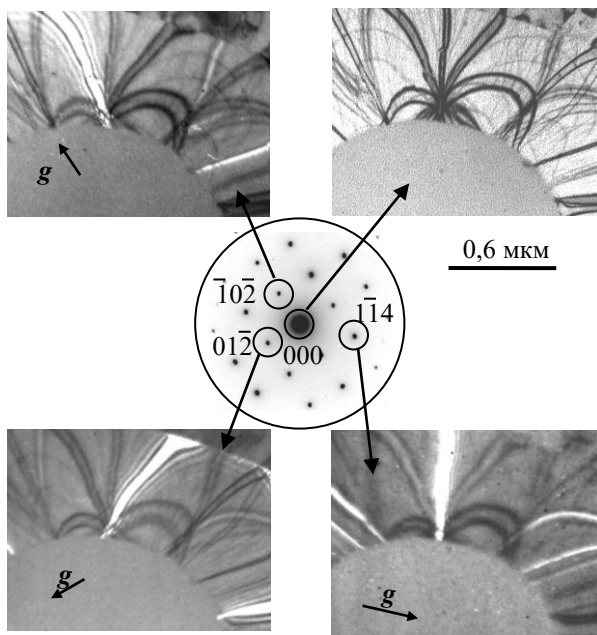


Рисунок 7.5 – Картина мікродифракції (у центрі, контраст інвертований) та електронно-мікроскопічні знімки у світлому та темному полі кристала Cr_2O_3

6. Визначити розрішення на електронно-мікроскопічних знімках за точками та лініями. Для визначення розрішення мікроскопа по точках використовувати знімок конденсованої острівцевої плівки сплава платина - іридій (рис. 7.6, *a*). На знімку точки, які відповідають найкращому розрішенню, позначені лініями.

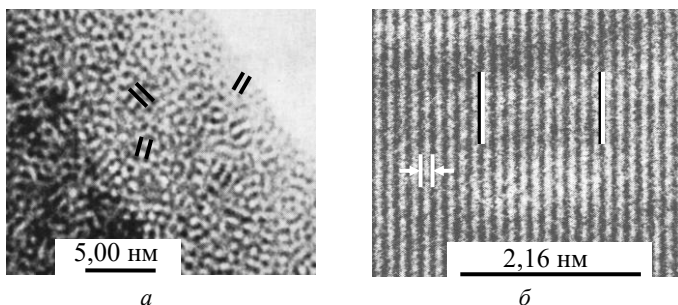


Рисунок 7.6 – Знімки для визначення розрішення за «точками» (а) та за «лініями» (б)

Для визначення розрішення мікроскопа по лініях використовують знімок монокристалльної плівки золота (рис. 7.6, б). Для підвищення точності слід виміряти десять міжплощинних відстаней. Визначити індекси Міллера площин, які видно на малюнку. Постійна ґрати золота (решітка ГЦК) $a_0 = 4,0786 \text{ \AA}$.

Контрольні запитання

1. З яких основних електронно-оптичних вузлів складається колона мікроскопа?
2. На якому принципі засноване фокусування електронів електромагнітною лінзою?
3. Які лінзи включаються в тому випадку, коли мікроскоп працює в режимі електронографа?
4. Що спостерігається на екрані електронного мікроскопа, коли на екран проектується задня фокальна площина об'єктивної лінзи? Площина проміжного зображення?
5. Як здійснюється мікроскопія у світлому та темному полі? Як у цих випадках розташовується апертурна діафрагма?
6. В який площині розташовується діафрагма мікродифракції?

Лабораторна робота 7.2. Калібрування електронного мікроскопа

Мета роботи: 1. Побудувати графік збільшення мікроскопа.

2. Побудувати графік кутів повороту мікроскопічного зображення відносно мікродифракційної картини.

3. Обчислити дифракційні постійні прилади для розрахунку електроннограм, які одержуються в режимі електроннографа та в режимі мікродифракції.

Короткі теоретичні відомості. Калібрування електронного мікроскопа необхідне для якісної та досить швидкої обробки електронно-мікроскопічних знімків та електроннограм. Вона включає такі операції: визначення дифракційної постійної приладу в режимі загальної дифракції; визначення дифракційної постійної приладу в режимі мікродифракції; побудова графіків збільшення мікроскопа і кутів повороту зображення щодо мікродифракційної картини при різних збільшеннях.

Збільшення приладу M і кут повороту зображення ϕ визначаються прискорюючою напругою U і оптичною силою всіх електромагнітних лінз мікроскопа. Оптична сила лінз, своєю чергою, залежить від струму, що протікає в їх обмотках. Практично збільшення (а отже, і кут повороту зображення) визначається зміною струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}}$ при постійних режимах роботи інших лінз і при постійній прискорювальній напрузі. Тому для кожного значення U графіки M та ϕ будують як функції $I_{\text{пром}}$.

Необхідно пам'ятати, що використання цих графіків забезпечує точність вимірювань $\pm 5\%$, а в деяких випадках і гірше, у зв'язку з тим, що при зміні об'єктів, що досліджуються, дещо змінюється їх положення по висоті в об'єктивній лінзі. В результаті струми фокусування об'єктивної лінзи $I_{\text{об}}$ виявляються відмінними від зразка до зразка, що позначається на збільшенні. Тому при побудові графіків потрібно також стежити за струмом $I_{\text{об}}$.

Зміст роботи. Побудова графіків збільшення та кутів повороту, обчислення дифракційної постійної проводять для мікроскопа ЕМВ–

100Л. Калібрувальні процедури виконують для одного з прискорювальних напружень, при яких може працювати мікроскоп (50; 75; 100 кВ).

Калібрування збільшення за знімками дифракційної решітки. Для калібрування при порівняно малих збільшення (до 30000) використовують репліки дифракційної решітки, що має число штрихів $N=1200 \text{ мм}^{-1}$. На мікроскопі роблять серію знімків репліки при змінній величині струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}}$. Струм змінюють ступіньчато, через 5-10 мА. Наприклад, задають величини $I_{\text{пром}} = 105; 110; 115; 120; 125; 130$ мА. Приклад зображення репліки на мікроскопі ЕМВ-100Л при $I_{\text{пром}}=110 \text{ мА}$ та $U = 100 \text{ кВ}$ дано на рис. 7.7.

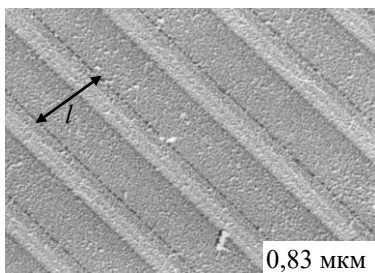


Рисунок 7.7 – Знімок репліки дифракційної решітки: $N = 1200 \text{ мм}^{-1}$;
 $I_{\text{пром}} = 110 \text{ мА}$

На негативах або фотовідбитках знімків вимірюють відстань l між однотипними деталями зображення, що періодично повторюються (наприклад, між темними тонкими лініями – рис. 7.7). Для підвищення точності рекомендується вимірювати відстань між 5-10 штрихами і потім ділити його на кількість виміряних періодів решітки.

Збільшення M для кожного струму проміжної лінзи визначають за формулою

$$M = l \cdot N, \quad (7.4)$$

де l - відстань між штрихами, яка виражена в мм. Результати вимірювань записують в табл. 7.1 та наносять у вигляді точок на графік (рис. 7.8). Приклади результатів вимірювань, які виконані при прискорювальній напрузі 100 кВ наведені у табл. 7.1 та на графіку рис. 7.8.

Таблиця 7.1 – Чисельні дані залежності збільшення M і кута повороту φ від сили струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}}$ (при прискорювальній напрузі $U = 100$ кВ)

$I_{\text{пром}}$ (мА)	M	φ , град
100	0	
105	5000	
110	11000	4
120	21000	
123	25000	9
130	30000	
140	42000*	14
150	52000*	17,5
160	62000*	21,5
170	72000*	25
180	79000*	27
190	93000*	
200	101000*	
210	113000*	
220	123000*	
230	133000*	

Примітки:

1. Дані M , які відзначені зірочкою, отримані з використанням зображення мікрокристалів золота.

2. Збільшення $M = 0$ при $I_{\text{пром}}^* = 100$ мА означає перехід до режиму мікродифракції.

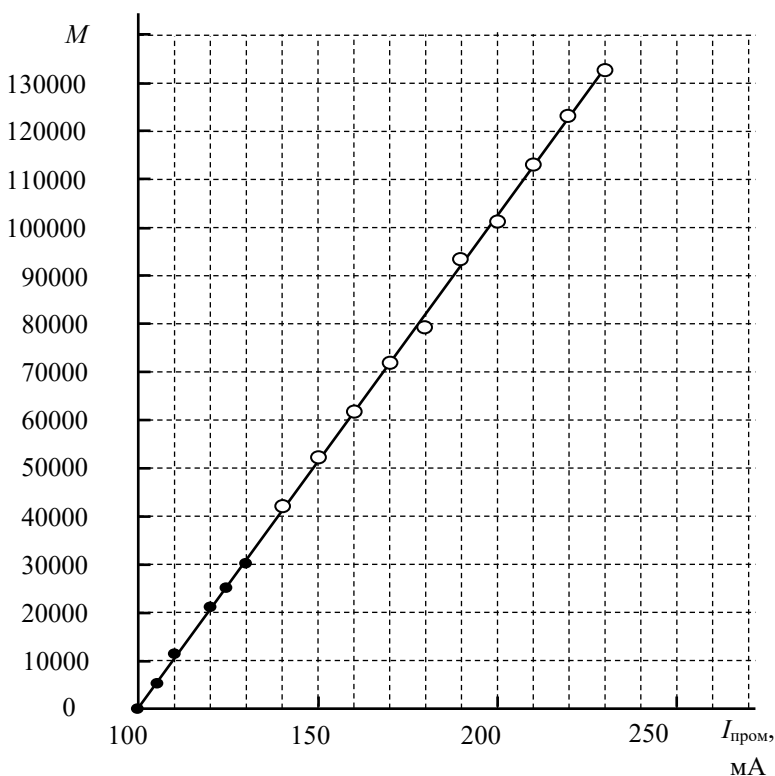


Рисунок 7.8 – Графік збільшення для мікроскопа ЕМ–100Л при прискорювальній напрузі 100 кВ. ● – дані, які отримані з використанням репліки дифракційної решітки; ○ – дані, які отримані з використанням кристалів золота

Калібрування збільшення за знімками, на яких є зображення окремих кристалів. Для калібрування збільшення, що перевищує 30000, дифракційна решетка стає непридатною, так як її сусідні штрихи виходять за межі кадру. Збільшення в діапазоні 30-130 тис. калібрують за допомогою зображень окремих кристалів. У цій роботі використовується

ся острівцева епітаксійна плівка Au. Решітка Au кубічна, тому деякі епітаксійні кристали на знімку (рис. 7.9) мають форму квадратів.

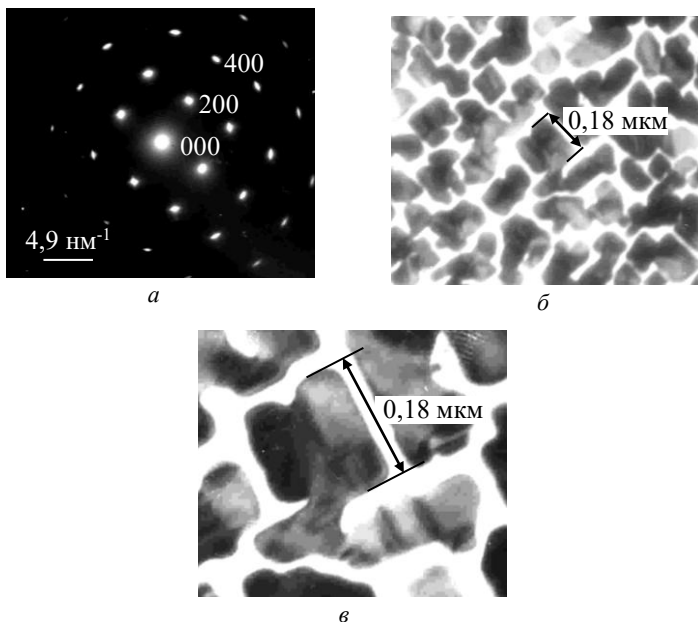


Рисунок 7.9 – Знімки кристалів золота, які виконані за різних значеннях струму проміжної лінзи: *a* – $I_{\text{пром}}^* = 100$ мА (картина мікродифракції); *б* – $I_{\text{пром}} = 130$ мА; *в* – $I_{\text{пром}} = 180$ мА.

Як і у випадку дифракційних ґрат, роблять серію знімків при різних струмах проміжної лінзи. Один із знімків кристалів Au потрібно виконати за такого струму $I_{\text{пром}}$, для якого за репліками дифракційної решітки вже знайдено збільшення, наприклад, при $I_{\text{пром}} = 130$ мА, якому в нашому випадку відповідає збільшення 30000.

Мікрофотографії кристалів дано на рис. 7.9. Взаємне розташування кристалів таке, як на екрані мікроскопа. На знімках вибирають чітке зображення кристала і вимірюють довжину його грані l (рис. 7.9,

б). Знаючи збільшення струму $I_{\text{пром}} = 130$ мА, можна знайти справжню величину довжини його грані $l_{\text{ист}}$, якщо розділити виміряну відстань l збільшення M . На інших знімках збільшення M знаходять за формулою

$$M = \frac{l}{l_{\text{ист}}}. \quad (7.5)$$

Результати вимірювань заносять до табл. 7.1 та відзначають точками на рис. 7.8.

Калібрування кута повороту мікроскопічного зображення щодо дифракційної картини. Поворот електронно-мікроскопічного зображення на екрані електронного мікроскопа відбувається при зміні струму проміжної лінзи з тієї причини, що електрони рухаються в електромагнітному полі лінзи по спіралі. Параметри цієї спіралі залежить від сили струму в обмотці лінзи. Мікродифракційна картина виходить на екрані електронного мікроскопа при деякому фіксованому струмі проміжної лінзи $I_{\text{пром}}^*$ (рис. 7.9, а). Для мікроскопа ЕМВ-100Л при 100 кВ струм $I_{\text{пром}}^* = 100$ мА. Мікроскопічне зображення з'являється на екрані при більших, ніж $I_{\text{пром}}^*$, значеннях струму проміжної лінзи. Тому зображення виявляється повернутим щодо мікродифракційної картини. Чим більше $I_{\text{пром}}$, тим більше кут повороту.

У даній роботі для визначення кута ϕ повороту зображення щодо мікродифракційної картини (див. рис. 7.10) використовується тонкий кристал триокису молібдену $\alpha\text{-MoO}_3$. Він отриманий на вуглецевій плівці-підкладці при переміщенні об'єктної сітки з плівкою через дим над молібденовим дротом, який, розжарюється струмом.

Кристали $\alpha\text{-MoO}_3$ мають кристалічну решітку ромбічної сингонії з параметрами $a = 0,3963$ нм; $b = 1,3855$ нм; $c = 0,3696$ нм. Довгі прямі краї пластинки кристала паралельні напрямку $[001]$. Картина мікродифракції та зображення кристала, яке отримане при $I_{\text{пром}} = 123$ мА, експоновані на одну фотопластинку (рис. 7.10, а). Зйомкою при інших значеннях струму в проміжній лінзі отримують залежність кута повороту зображення ϕ відносно дифракційної картини при різних збільшеннях

М. Зі зростанням *М* поворот зображення відбувається за годинниковою стрілкою. Для знімків на рис. 7.10, *а* та рис. 2.3, *б* $\varphi = 9^\circ$ і 14° відповідно. Результати вимірювань заносять до табл. 7.1 і будують графік залежності кута φ від величини струму $I_{\text{пром}}$ (рис. 7.11).

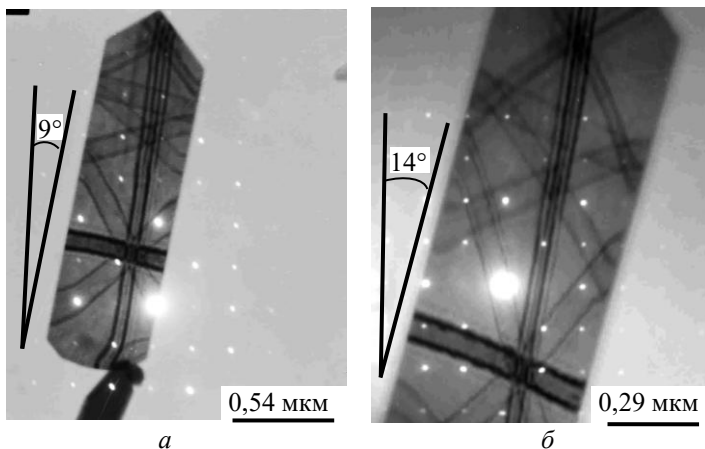


Рисунок 7.10 – Подвійні експозиції дифракції від виділеної області (значення струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}} = 100$ мА) та світлопольних зображень кристала MoO_3 , отриманих при $I_{\text{пром}} = 123$ мА (*а*) і $I_{\text{пром}} = 140$ мА (*б*)

Визначення дифракційної постійної мікроскопа, що працює в режимі електронографа. Коли мікроскоп працює в режимі звичайного електронографа (рис. 7.12), електронний промінь падає на кристал, дифрагує і на відстані r від центру електронограми створює дифракційний максимум. Згідно рис. 7.12, *а*

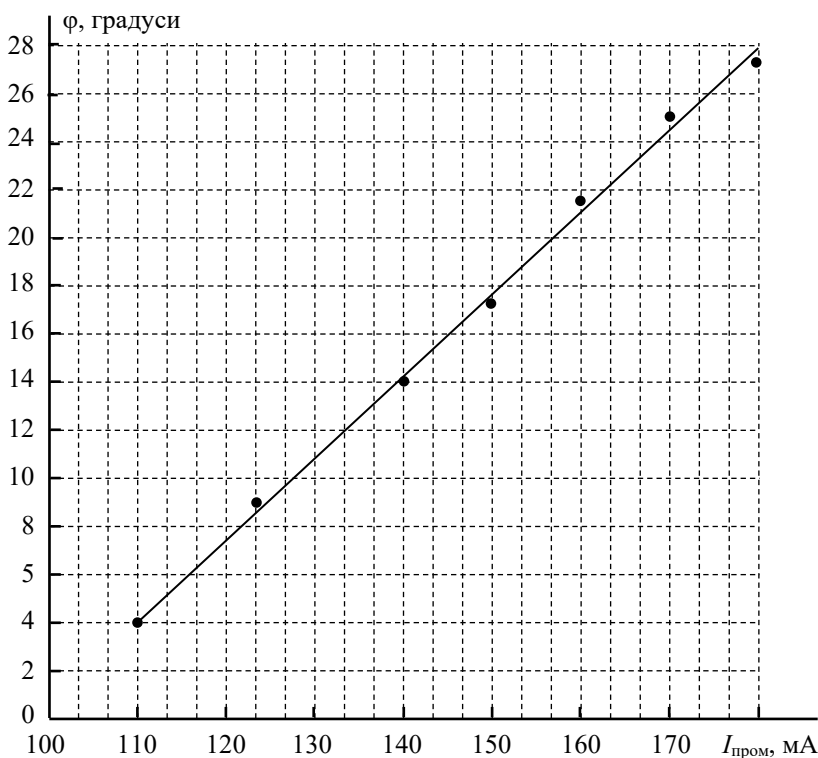


Рисунок 711 – Графік кутів повороту зображення щодо картини мікродифракції для мікроскопа ЕМ–100Л при прискорювальній напрузі 100 кВ

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{D}{2L}, \quad (7.6)$$

де L – відстань від зразка до екрану (довжина дифракційної камери), D – відстань між двома діаметрально протилежними рефlekсами (або діаметр кільця для полікристалічної плівки).

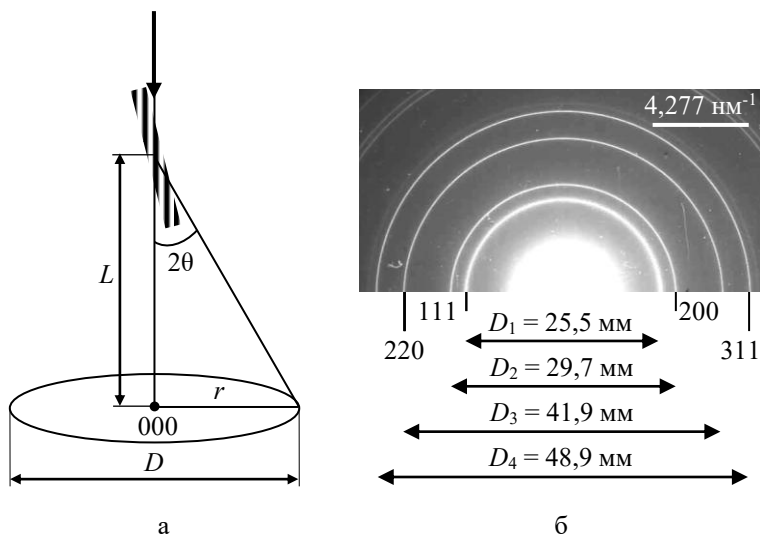


Рисунок 7.12 – Схема створення електронограми (а) та електронограма плівки Al (б)

Відповідно до закону Бреггів

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda, \quad (7.7)$$

де d_{hkl} – міжплощинна відстань для площин з індексами Міллера h, k, l . Оскільки у разі малих кутів ($\theta = 1 - 2^\circ$) виконується співвідношення $\text{tg}\theta \approx \sin\theta \approx \theta$, то, згідно (7.6) і (7.7),

$$Dd_{hkl} = 2L\lambda. \quad (7.8)$$

Для конкретного режиму роботи мікроскопа $2L\lambda$ є постійна приладу. Отже, якщо постійна приладу відома, то для отриманої електронограми на підставі формули (7.8) можна визначити міжплощинні відстані досліджуваного кристалічного зразка.

Визначити постійну приладу $2L\lambda$ в режимі електронोगрафа можна, скориставшись еталонною електроногорамою від плівки з відомими міжплощинними відстанями (Al, Au, TiCl та ін.). Приклад електроногорами від тонкої плівки алюмінію наведено на рис. 7.12, б. Міжплощинні відстані для Al наведені в табл. 7.2. Результати вимірювань діаметрів кілець електроногорами слід занести в таблицю і за формулою (7.8) визначити постійну $2L\lambda$ для перших чотирьох кілець електроногорами. Середнє значення постійної електроногографа $\langle 2L\lambda \rangle$ обчислити як середню арифметичну величину. Заповнена табл. 7.2 є прикладом, виконаним для електроногограми, наведеної на рис. 7.12, б.

Таблиця 7.2 – Визначення постійної приладу в режимі електроногографа

Номер кільця	hkl	d_{hkl} , Å	D , мм	$Dd_{hkl} = 2L\lambda$, Å·мм	$\langle 2L\lambda \rangle$, Å·мм
1	111	2,338	25,5	59,619	59,850
2	200	2,024	29,7	60,113	
3	220	1,431	41,9	59,959	
4	311	1,221	48,9	59,707	

Визначення дифракційної постійної мікроскопа, який працює в режимі мікродифракції. У режимі мікродифракції електрони, які дифрагували на зразку, потрапляють у поле дії об'єктивної, проміжної та проекційної лінз (рис. 7.13). Оскільки бреггівські кути θ при дифракції електронів малі (на рис. 7.12, а вони для наочності значно збільшені), можна записати: $r_1 \approx f_0 2\theta$, де f_0 – фокусна відстань об'єктивної лінзи; $r_2 = r_1 M_2$, де M_2 – збільшення проміжної лінзи; $r = r_2 M_3$, де M_3 – збільшення проекційної лінзи. Тоді $r = f_0 M_2 M_3 2\theta$.

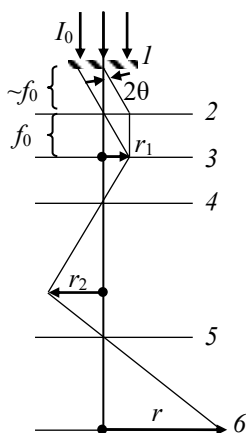


Рисунок 7.13 – Схема траєкторії дифрагуючих пучків при мікродифракції: 1 – зразок; 2 – середня площина об'єктивної лінзи; 3 – задня фокальна площина об'єктивної лінзи; 4, 5 – середні площини проміжної та проєкційної лінзи відповідно; 6 – екран

Цей вираз можна записати в такому ж вигляді, як для звичайної дифракції: $r = L_{\text{ef}} 2\theta$, де $L_{\text{ef}} = f_0 M_2 M_3$. З огляду на це для мікродифракції

$$Dd_{hkl} = 2L_{\text{ef}}\lambda. \quad (7.9)$$

Величину $2L_{\text{ef}}\lambda$ називають дифракційною постійною приладу в режимі мікродифракції. Істотно, що дифракційна постійна $2L\lambda$ для даного мікроскопа залежить тільки від прискорюючої напруги, а дифракційна постійна мікродифракції $2L_{\text{ef}}\lambda$, крім того, залежить від режимів роботи трьох лінз: об'єктивної, проміжної та проєкційної.

Процедура знаходження постійної дифракційної $2L_{\text{ef}}\lambda$ для мікродифракції така ж, як і для звичайної дифракції – знімають мікродифракційні картини еталонної речовини. Картину мікродифракції слід отримати та сфотографувати при виконанні двох незалежних умов. 1. Зображення об'єкта має бути різким (сфокусованим) при введеній апертурній діафрагмі, яка пропускає центральний пучок електронів. Фокусу-

вання зображення здійснюється зміною струму I об'єктивної лінзи. 2. Зображення селекторної діафрагми має бути різким (при виведеній апертурній діафрагмі), як на рис. 7.14, а. Різкість зображення селекторної діафрагми досягається зміною струму проміжної лінзи. При $U = 100$ кВ це має місце, коли $I_{\text{пром}} = 123$ мА. У цьому випадку ділянки об'єкта, що лежать за межами дії селекторної діафрагми, участі у формуванні дифракційної картини не братимуть.

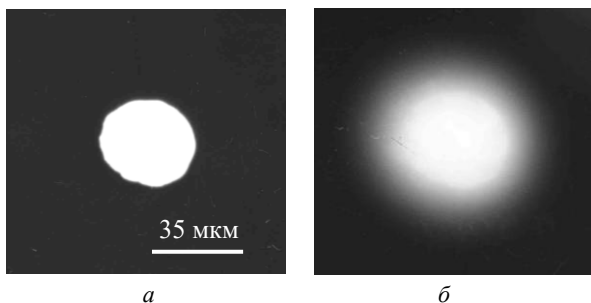


Рисунок 7.14 – Зображення селекторної діафрагми електронного мікроскопа при силі струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}} = 123$ мА (а) і при 130 мА (б)

Приклад картини мікродифракції від тонкої алюмінієвої плівки, знятої при $I_{\text{пром}} = 123$ мА, наведено на рис. 7.15. Результати вимірювань діаметрів кілець мікродифракційної картини слід занести до табл. 7.3 і за формулою (7.9) визначити $2L_{\text{еф}}\lambda$ для перших чотирьох кілець. Середнє значення постійного приладу в режимі мікродифракції $\langle 2L_{\text{еф}}\lambda \rangle$ обчислити як середню арифметичну величину. Заповнена табл. 7.3 є прикладом, виконаним для електронограми, наведеної на рис. 7.15.

Таблиця 7.3 – Визначення постійної приладу в режимі мікродифракції

Номер кільця	hkl	$d_{hkl}, \text{\AA}$	$D, \text{мм}$	$Dd_{hkl} = 2L_{\text{эф}}\lambda, \text{\AA} \cdot \text{мм}$	$\langle 2L_{\text{эф}}\lambda \rangle, \text{\AA} \cdot \text{мм}$
1	111	2,338	17,2	40,21	40,21
2	200	2,024	19,9	40,28	
3	220	1,431	27,9	39,82	
4	311	1,221	33,1	40,42	

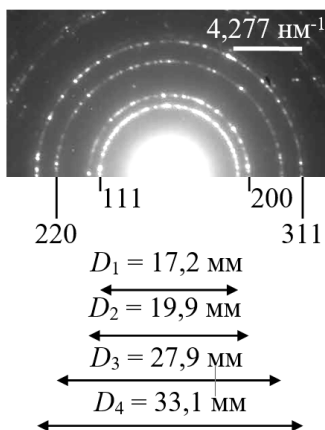


Рисунок 7.15 – Картина мікродифракції плівки алюмінію, яка отримана при прискорювальній напрузі $U = 100 \text{ кВ}$ і силі струму проміжної лінзи $I_{\text{пром}} = 123 \text{ мА}$

Порядок виконання роботи

1. Відкалібрувати збільшення мікроскопа ЕМВ-100Л при прискорювальній напрузі 100 кВ за знімками дифракційної решітки. Записати розрахункову формулу (7.4), внести результати вимірів у табл. 7.1 та нанести точки на графік рис. 7.8.

2. Продовжити побудову графіка збільшення за знімками кристалів Au (рис. 7.9). Записати розрахункову формулу, заповнити табл. 7.1, нанести точки на графік рис. 7.8.

3. Провести калібрування кута повороту мікроскопічного зображення щодо мікродифракційної картини по серії знімків, аналогічних тим, які показані на рис. 7.10. Побудувати графік залежності кута φ від струму $I_{\text{пром}}$.

4. Зняти електронограму еталонної речовини. Обчислити значення постійної приладу, що працює в режимі електронографа $2L\lambda$, провівши необхідні вимірювання на електронограмі. Результати вимірів занести в табл. 7.2. Записати формули, за якими обчислюється $2L\lambda$.

5. Зняти картину мікродифракції від еталонної речовини, реєструючи при цьому значення струмів об'єктивної I_o і проміжної $I_{\text{пром}}$ лінз. Обчислити значення постійної приладу, що працює в режимі мікродифракції $2L_{\text{еф}}\lambda$, провівши необхідні вимірювання на електронограмах від виділеної (селекторною діафрагмою) ділянки зразка. Результати вимірювань занести до табл. 7.3. Записати формули, за якими обчислюється $2L_{\text{еф}}\lambda$.

Контрольні запитання

1. Які методики застосовують для визначення електронно-мікроскопічного збільшення?

2. Чому при зміні збільшення мікроскопа зображення повертається?

3. Як визначити кут повороту зображення щодо мікродифракційної картини? Навіщо знати цей кут?

4. Чим відрізняється режим мікродифракції від режиму звичайної дифракції?

5. Від чого залежить величина дифракційної постійної $2L_{\text{еф}}$ при мікродифракції?

6. Чи можна, знаючи $2L\lambda$ при 75 кВ для звичайної дифракції, обчислити (без зйомки нових електронограм) $2L\lambda$ для 100 кВ? Чи можна зробити те саме для $2L_{\text{сф}}\lambda$ при мікродифракції?

7. У якому режимі точність вимірювання періодів кристалічної решітки вище - в режимі звичайної дифракції або мікродифракції?

Лабораторна робота 7.3. Кристалографічний аналіз електронно-мікроскопічних знімків

Мета роботи: 1. Визначити орієнтаційне співвідношення між монокристалічною плівкою і підкладкою при епітаксійному зростанні Ni на KCl.

2. Провести кристалографічний аналіз знімку частково рекристалізованої плівки золота.

3. Дати структурне пояснення знімку кристала золота з двійниковими прошарками.

4. Розшифрувати знімок плівки золота з дефектами.

Короткі теоретичні відомості. Методами електронної мікроскопії встановлюють кристалографічну орієнтацію зразка, орієнтаційні співвідношення всередині об'єкта, визначають індекси Міллера характерних напрямів (дислокацій та їх векторів Бюргерса) і площин (дефектів упаковки, міжкристалічних границь).

Для вирішення перерахованих завдань отримують мікрознімки та картини мікродифракції однієї і тієї ж ділянки зразка. Потім електронोगрами розшифровують, і встановлені за ними напрямки переносять на відповідні мікрофотографії.

Зміст роботи. Використовують готові комплекти мікроскопічних зображень та мікродифракційних картин. У ході роботи виконують 4 завдання:

1. *Орієнтаційне співвідношення плівка-підкладка* визначають за мікроелектронною грамою і мікроскопічним знімком плівки Ni, епітаксально вирощеної на підкладці (001) KCl. Кристалічні решітки плівки і підкладки – г.ц.к. Орієнтацію плівки щодо підкладки визначають за напрямками дифракційних векторів g на картині мікродифракції і відомим напрямком у підкладці, що збігається із зображенням краю плівки (рис. 7.16). Додатковий поворот, пов'язаний з лоренцевим обертанням зображення щодо картини мікродифракції, компенсують.

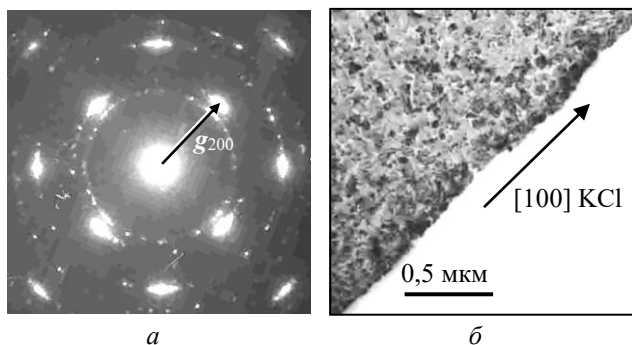


Рисунок 7.16 – Мікродифракційна картина (а) та мікроскопічний знімок (б) плівки нікелю. Кут повороту між картиною мікро-дифракції та зображенням компенсований

Відомим напрямком у підкладці служить напрямок $\langle 100 \rangle$ KCl. Його збіг із зображенням краю плівки виконується автоматично при розколюванні підкладки KCl з нанесеною плівкою Ni по площинах спайності KCl. Слід проіндексувати картину мікродифракції (рис. 7.16, а), користуючись перетином зворотної решітки (рис. 7.17, а). Таким способом буде знайдено орієнтацію площини поверхні кристала Ni щодо напрямку електронного пучка. Знайдене орієнтаційне співвідношення записують у наступному форматі:

$$(h_1 k_1 l_1) [u_1 v_1 w_1] \text{ плівка} // (h_2 k_2 l_2) [u_2 v_2 w_2] \text{ підкладка.} \quad (7.10)$$

Співвідношення (7.10) показує, що площина $(h_1 k_1 l_1)$ плівки паралельна площині $(h_2 k_2 l_2)$ підкладки, а напрям $[u_1 v_1 w_1]$ плівки паралельно напрямку $[u_2 v_2 w_2]$ підкладки.

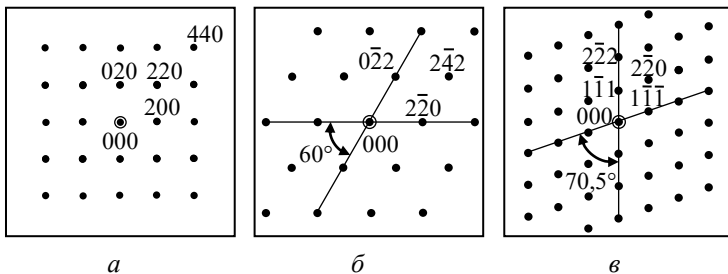


Рисунок 7.17 – Перетин зворотних решіток ГЦК кристала площинами
 $a - (001)$, $b - (111)$, $v - (110)$

2. Кристалографічний аналіз знімку частково рекристалізованої плівки золота.

Дано:

а) Знімок плівки золота (рис. 7.18, a), в якій протікає рекристалізація. Нерекристалізовані зерна (темні) містять безліч мікродвійників, що розташовуються вздовж двох напрямків, які відмічені стрілками. У рекристалізованих зернах (світлих) мікродвійників немає.

б) Мікродифракційні картини від нерекристалізованого (рис. 7.18, b) та рекристалізованого (рис. 7.18, v) зерен. Відбиття, які позначені кружком, мають однакові дифракційні вектори.

в) Схема розташування мікродвійників, паралельних площинам $(11\bar{1})$ та (111) ГЦК решітки (рис. 7.19, a).

г) Схема розташування тяжів від мікродвійників (рис. 7.19, b).

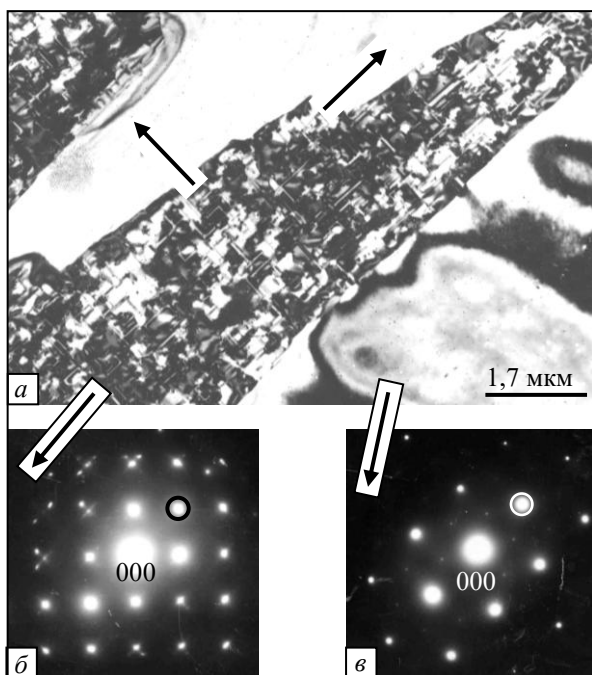


Рисунок – 7.18. Знімок плівки золота, в якій протікає рекристалізація (а), і картина мікродифракції від нерекристалізованого зерна (б) і рекристалізованого зерна (в). Відображення, позначені кружком, мають однакові дифракційні вектори.

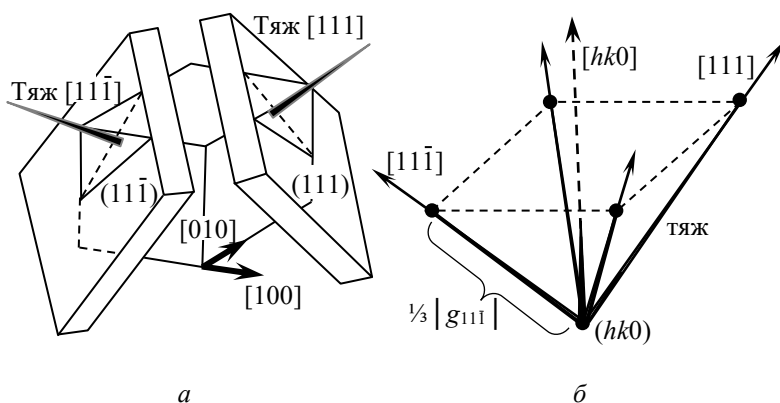


Рисунок 7.19 – Схема розташування мікродвійників, які паралельні площинам $(11\bar{1})$ і (111) решітки ГЦК (а) і схема розташування тяжів від мікродвійників (б)

Завдання:

1. Перезняти на кальку мікродифракційні картини та знімок (рис. 7.18), виділивши розташування мікродвійників. Всі наступні побудови робити на кальці, знятій з рис. 7.18.
2. Проіндикувати за допомогою зворотних решіток (рис. 7.17) електронोगрама та визначити орієнтування зерен.
3. Записати індекси напрямків, вздовж яких розташовуються мікродвійники.
4. Перенести з електронोगрама (рис. 7.17, в) на зображення рекристалізованого зерна (рис. 7.18, а) два простих кристалографічних напрямки.
5. Визначити та записати орієнтаційні співвідношення між нерекристалізованими та рекристалізованими зернами.

6. Нарисувати схему розташування рефлексів тяжів від мікродвійників (рис. 7.19, б) і відзначити на електронограмі (001) (рис. 7.18, б) рефлекси, які створені тяжами від мікродвійників. Пояснити, чому рефлекси від мікродвійників видно не біля всіх основних рефлексів.

7. Оцінити та записати середні розміри мікродвійників.

3. Аналіз знімка кристала золота з двійниковими прошарками.

Дано:

а) Знімок кристала золота з полісинтетичними двійниками (рис. 7.20, а). Обидві двійникові решітки орієнтовані площинами (110) паралельно площині знімка.

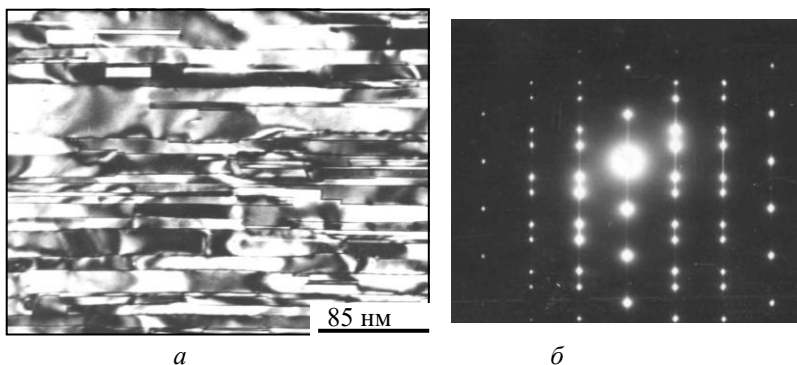


Рисунок 7.20 – Знімок (а) та мікроелектронограма (б) кристала золота з полісинтетичними двійниками. Поворот зображення компенсовано.

Усі двійникові границі перпендикулярні до площини знімка

б) Мікроелектронограма кристала золота з полісинтетичними двійниками (рис. 7.20, б). Поворот зображення щодо картини мікродифракції компенсований.

в) Схема двійникової структури (рис. 7.21).

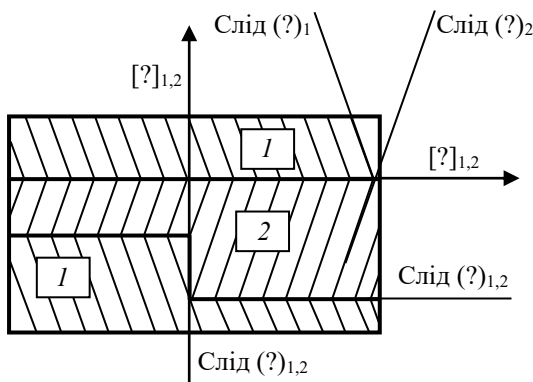


Рисунок 7.21 – Схема розташування границь двійникових прошарків та дзеркально симетричних площин усередині них

Завдання:

1. Побудувати електронограму здвійникового кристала. Для цього перезняти на кальку перетин (110) зворотньої решітки ГЦК кристала, відзначити на ній два кристалографічні напрямки; далі, обертаючи кальку, знайти таку позицію, при якій вийде електронограма, що відповідає накладенню двох ґрат у двійниковому орієнтуванні; замалювати другу систему рефлексів, провести два напрями; проіндикувати кілька рефлексів першої та другої решіток; записати кут повороту.

2. Знайти індекси зазначених на схемі напрямків та слідів площин; схему перезняти на кальку

3. Описати в лабораторному зошиті перебіг побудов.

4. *Аналіз знімка плівки золота з дефектами.*

Дано:

4.1. Знімок кристала золота з дефектами (рис. 7.22, а).

4.2. Мікроелектронограма кристала золота з дефектами (рис. 7.22, б). Поворот зображення щодо картини мікродифракції компенсований.

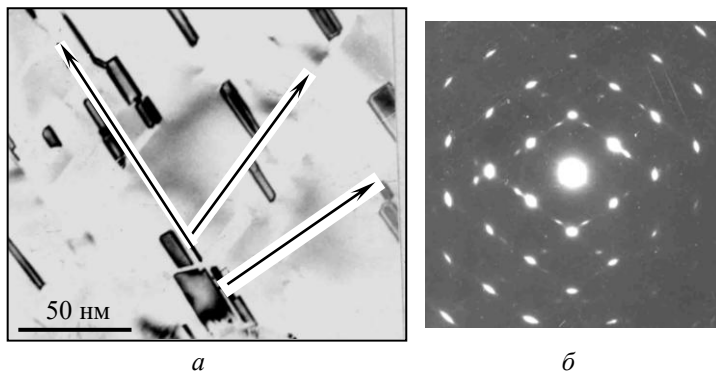


Рисунок 7.22 – Знімок (а) та мікроелектронограма (б) кристала золота з дефектами. Поворот зображення компенсований

Завдання:

1. Перезняти на кальку розташування дефектів у плівці та електронограму.
2. Проіндексувати електронограму. Визначити орієнтування плівки. Виділити на електронограмі розташування додаткових рефлексів і тяжів.
3. Знайти індекси напрямків, зазначених на знімку стрілками.
4. Зробити висновок про вид дефектів. Оцінити їх розміри.
5. Результати обробки знімка записати до лабораторного журналу.

Контрольні запитання

1. Як переносять кристалографічні напрями з мікроелектронограми на мікроскопічний знімок?
2. Як за допомогою мікроелектронограми знайти індекси площини залягання дефекту, якщо ця площина перпендикулярна до знімку і зображується на ньому прямою лінією?
3. За рахунок чого з'являються «тяжі» (розмити рефлекси) на електронограм і як вони орієнтовані?
4. Як побудувати теоретичну електронограму із рефлексами подвійної дифракції?

Лабораторна робота 7.4. Визначення вектора Бюргерса дислокацій

Мета роботи: 1. Освоїти методичні прийоми визначення вектора Бюргерса петель часткових дислокацій щодо згасання контрасту.

2. Визначити вектор Бюргерса повних дислокацій, що утворюють дислокаційну сітку у кристалі германію.

Короткі теоретичні відомості. Для визначення вектора Бюргерса дислокацій за знімками з амплитудним деформаційним контрастом (зйомки в одному пучку) застосовується методика, що використовує умову згасання контрасту дислокації $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = 0$, де n - порядок зображення; $\mathbf{g}$ – дифракційний вектор; $\mathbf{b}$ - **Вектор** Бюргерса. Ця умова справедлива при здійсненні зйомки кристала в двопроменевому наближенні, коли інтенсивними є тільки два електронних промені - прямий і один, який дифрагував.

Щоб знайти напрям вектора Бюргерса, треба зробити серію знімків однієї і тієї ж ділянки при різних нахилах кристала щодо електронного пучка, тобто. при різних відбиттях $\mathbf{g}$. Досягається це за допомогою гоніометра. Потрібно отримати таку серію знімків, щоб на одних з них дислокація була видна, а на інших відбувалося згасання контрасту. Тоді, використовуючи умову $n = 0$ і враховуючи, що зображення дислокації присутнє при $n \neq 0$, можна знайти індекси напрямку вектора Бюргерса. Іноді зображення не зникає зовсім - на знімку спостерігається слабкий "залишковий" контраст. Умова погасання контрасту $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = 0$ для крайових дислокацій справедливо лише в окремих випадках. У повному вигляді воно записується так: $(\mathbf{g} \cdot [\mathbf{b} \times \boldsymbol{\xi}]) = 0$, де $\boldsymbol{\xi}$ – одиничний вектор дотичної до лінії дислокації.

З умови $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = 0$ можна знайти лише напрямок вектора Бюргерса (з точністю до 180° повороту). Абсолютну величину вектора Бюргерса обчислюють з кристалографічних міркувань або визначають експериментально за спеціальними методиками.

Зміст роботи. Роботу виконують, використовуючи комплекти готових знімків та електронограм. Вона передбачає виконання двох завдань.

Завдання 1. Знаходження вектора Бюргерса петель часткових дислокацій по згасанню контрасту.

Дано: знімки петель часткових дислокацій Шоклі (рис. 7.23), які лежать у площині (111) кристала карбіду кремнію (β – SiC, решітка ГЦК).

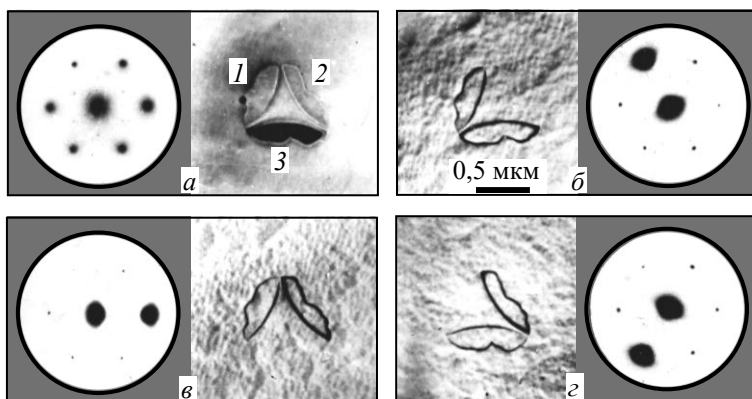


Рисунок 7.23 – Знімки петель часткових дислокацій у карбіді кремнію та електронограм, які характеризують дифракційні умови зйомки

На знімку (рис. 7.23, *a*) видно три петлі, всередині однієї з яких спостерігається інтенсивний контраст від дефекту упаковки. Знімки (рис. 7.23, *б, в, г*) виконані у двопроменовому наближенні за таких умов, коли для однієї з петель порядок зображення $n = 0$. Орієнтація дифракційних векторів $\mathbf{g}$ показана на схемі (рис. 7.24).

Порядок виконання завдання

1. Презняти на кальку рис. 7.23 *a*, *б*.
2. Накреслити схему розташування дифракційних векторів. Визначити індекси сильних відбиттів $\mathbf{g}$ для рис. 7.23, *б*, *в*, *г*.
3. Знайти значення векторів Бюргерса для дислокаційних петель 1, 2, 3. Врахувати, що вектор Бюргерса дислокації Шоклі лежить у площині петлі, тобто. у площині дефекту упаковки.
4. На схемі дифракційних векторів намалювати розташування векторів Бюргерса $\mathbf{b}$ та записати їх значення.
5. Провести аналіз зображень дефектів на рис. 7.23, *б*. Скласти таблицю даних для аналізу контрасту. Врахувати, що з дефекту упаковки вектор зсуву $\mathbf{R}_{\text{д.у}} = \mathbf{b}$. Записати висновок, які дефекти мають бути видно на знімку, а які ні.

$\mathbf{g}$	Номер петлі	$\mathbf{b}$	$n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})$	$2\pi(\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{\text{д.у}})$
	1			
	2			
	3			

6. Знайти і записати, при якому дифракційному векторі $\mathbf{g}$, який відноситься до перерізу зворотних решіток $(1 \ \bar{1} \ 1)$, буде видно контраст від дефекту упаковки на рис. 7.23, *a*.

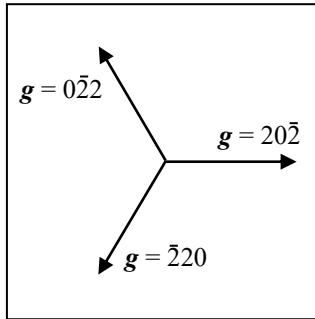


Рисунок 7.24 – Схема орієнтації дифракційних векторів $\mathbf{g}$

Завдання 2. Визначення вектора Бюргерса повних дислокацій, що утворюють дислокаційну сітку в кристалі германію.

Дано:

1. Серія знімків дислокаційної сітки (границі кручиння) у кристалі германію (рис. 7.25). Знімки виконані при різних діючих відбиттях, що досягається нахилом зразка. Прийняти, що згасання контрасту для дислокацій системи I відбувається лише знімках б і в, а системи II – на знімку г.

2. Мікроелетронограма (рис. 7.25, д) для знімків а, б. Поворот зображення щодо картини мікродифракції компенсовано.

Порядок виконання завдання

1. Перезняти на кальку електронограму та проіндикувати відмічені точками рефлекси (смуги на електронограмі – лінії Кікучі); використовувати зворотну решітку для ГЦК - кристала.

2. Знайти індекси дифракційних векторів для знімків а, б.

3. Прийняти, що вектор Бюргерса дислокацій відноситься до системи $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ і підрахувати для аналізованих знімків значення порядку зображення дислокації $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})$; заповнити таблицю.

b	g			
	$\bar{2}20$	$0\bar{2}2$	$11\bar{1}$	$\bar{1}11$
$\frac{1}{2}[101]$				
$\frac{1}{2}[011]$				
$\frac{1}{2}[\bar{1}10]$				
$\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$				

4. Знайти вектори Бюргерса дислокацій для систем I та II за умовою погашення контрасту.

5. Занести до лабораторного зошита: ескіз одного знімка, електронограму, таблицю; записати, як було знайдено вектор Бюргерса.

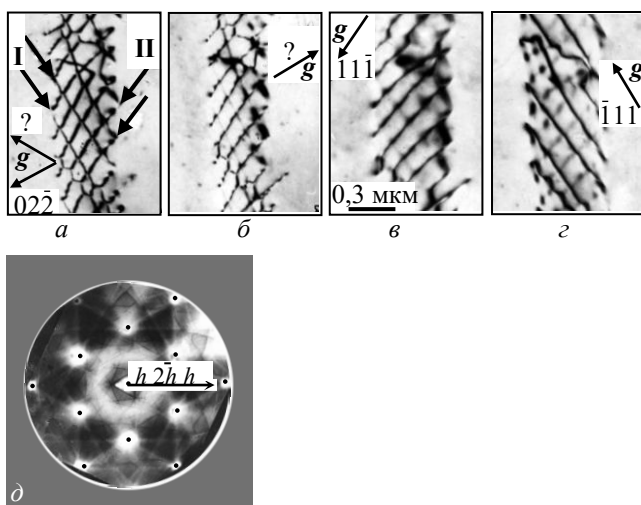


Рисунок – 7.25. Серія знімків дислокаційної стінки у кристалі германію (а–с) та мікроелектронограма (д) для знімків (а, б). Поворот зображення компенсований

Контрольні запитання

1. Яка умова згасання контрасту для повних і часткових дислокацій?
2. У яких випадках не відбувається згасання контрасту на дислокаціях при $n = 0$?
3. Які знімки потрібно зробити, щоб визначити просторове розташування вектора Бюргерса дислокації?
4. Що загального в умовах формування зображень дислокацій при зйомці в тому самому пучку (амплітудний деформаційний контраст) і при зйомці в декількох пучках (фазовий, інтерференційний контраст)?

Лабораторна робота 7.5. Аналіз знімків з інтерференційним контрастом (картини Муара)

- Мета роботи:**
1. Аналіз картин паралельного муару.
 2. Аналіз картин муару обертання.
 3. Підрахунок щільності дислокацій за муаровими картинами.

Короткі теоретичні відомості. Інтерференційний контраст виникає в тому випадку, коли апертурна діафрагма пропускає два і більше пучка. Інтерференція пучків у площині зображення призводить до появи періодичної смугчатості, обумовленої різницею фаз хвиль, що перекриваються. Тому цей контраст називають також фазовим. Фазовий контраст може виникнути при інтерференції будь-яких пучків: прямого і дифрагировавшего; двох пучків первинної дифракції; пучків первинної та вторинної дифракції, а також пучків, які є результатом дифракції на періодичних дефектних структурах. Інтерференційний контраст дозволяє отримувати зображення площин кристалічної решітки, муарові картини при просвічуванні двошарових кристалів, зображення періодичних антифазних границь в упорядкованих сплавах і періодичних границь зсуву в оксидах і т.п.

Закономірності формування смужкуватої інтерференційної картини в усіх випадках однотипні і зводяться до наступного: якщо з'єднати на електронограмі два інтерферуючі рефлекси вектором $\Delta \mathbf{g}$, то смуги на зображенні будуть розташовуватися перпендикулярно цьому вектору, а період смуг D дорівнюватиме $|\Delta \mathbf{g}|^{-1}$. Профіль інтенсивності інтерференційних смуг описується синусоїдальною залежністю. Природно, якщо інтерферує багато пучків, то виникатиме багато систем смуг. Можлива присутність на знімку смугастості кількох видів одночасно, наприклад, зображень площин кристалічних решіток і муарових смуг або антифазних границь.

Зміст роботи. Використовуючи зразки у вигляді двошарових монокристалічних плівок PbTe, складених з азимутальним розворотом, і

зразки PbTe/PbS, виготовлені у вигляді двошарової епітаксійної системи з паралельною орієнтацією шарів, спостерігають і фотографують в електронному мікроскопі картину муара. Аналіз зображень проводять на готових фотовідбитках і виконують при цьому наступні завдання.

Завдання 1. Аналіз картин паралельного муару.

Дано: електронограма (рис. 7.26, а) і знімок двошарового зразка PbTe/PbS (рис. 7.26, б) в паралельному орієнтуванні (001), яка сформувалася при епітаксійному зростанні PbS на PbTe. Обидва кристали мають ґрати ГЦК (типу NaCl) з періодами $a_{\text{PbTe}} = 0,645$ нм, $a_{\text{PbS}} = 0,593$ нм. Схеми перерізів (001) зворотних ґрат для PbTe і PbS представлені на рис. 5.2, а та рис. 5.2 б відповідно.

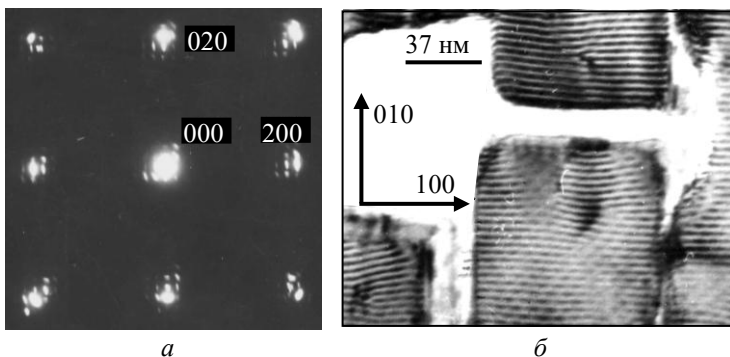


Рисунок 7.26 – Електронограма (а) і знімок (б) двошарового зразка PbTe/PbS в паралельному орієнтуванні (001), що сформувалася при епітаксійному зростанні PbS на PbTe

Порядок виконання завдання

1. Побудувати теоретичну електронограму двошарового зразка PbTe/PbS у паралельному орієнтуванні. Використовувати перерізи зворотної решітки (001) для PbTe та PbS (рис. 7.27). Послідовність побудови наступна. Перезняти на кальку перетин зворотної решітки PbTe; перенести на кальку перетин зворотної решітки PbS, поєднавши їх центри і дотримуючись паралельності кристалографічних напрямів; відзначити

новими позначеннями чи іншим кольором рефлекси PbS. Побудувати рефлекси подвійної дифракції, для чого будь-який рефлекс (200) PbTe на кальці помістити в центр зворотної решітки PbS і в такому положенні нанести додаткові позиції рефлексів PbS. Проіндикувати основні групи рефлексів. Виділити різними значками рефлекси первинної дифракції двох решіток та рефлекси подвійної дифракції. Проіндикувати групи рефлексів (200), (020), (220). Зіставити теоретичну електронограму з експериментальною (рис. 7.27, а).

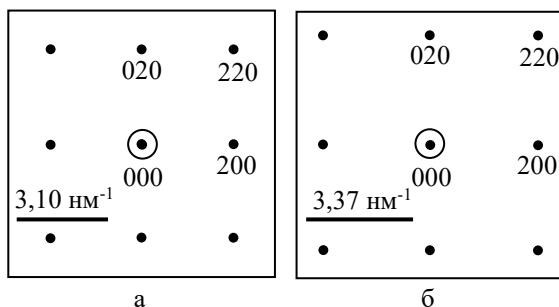


Рисунок 7.27 – Схеми перерізів (001) зворотних ґрат для PbTe (а) і для PbS (б)

2. Підрахувати значення періоду D для інтерферуючих відбитків g , вказаних у таблиці. Використовувати формулу для розрахунку періоду паралельного муару:

$$D = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|}, \quad (7.11)$$

де d_1 і d_2 – міжплощинні відстані для PbTe та PbS відповідно. Заповнити таблицю. 7.4.

Таблиця 7.4 – Значення D для паралельного муару

g		200	220	400
d , нм	PbTe			
	PbS			
D , нм				

3. Провести ідентифікацію муару на рис. 7.26, *а*. Зробити ескіз ділянки знімку. Визначити кристалографічне орієнтування вектора Δg . Визначити індекси відбиття, які створюють муар. На теоретичній електронограмі накреслити відповідні вектори Δg для світлопольового та темнопольного муару.

Завдання 2. Аналіз картин муара обертання.

Дано: електронограма (рис. 7.28, *а*) та знімок (рис. 7.28, *б*) двохшарового зразка, отриманого механічним накладенням плівок PbTe з азимутальним розворотом у площині (001).

Порядок виконання завдання

1. Побудувати теоретичну електронограму зразка PbTe/PbTe за наявності азимутального розвороту на кут $\sim 10^\circ$ щодо [001]. Принцип побудови такий самий, як у попередньому випадку. На кальці спочатку поєднують два перерізи зворотної решітки PbTe за наявності азимутального розвороту, а потім рефлекси первинної дифракції на одній з решіток шляхом плоскопаралельного перенесення поєднують з центром другої зворотної решітки.

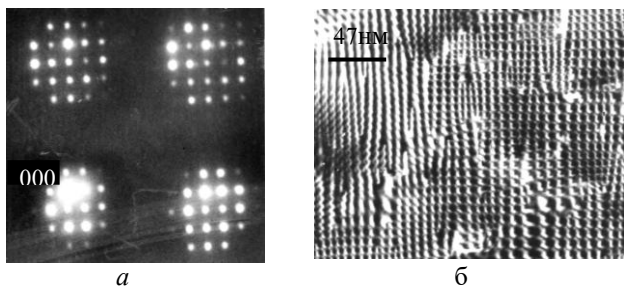


Рис. 7.28. Електронограма (а) і знімок (б) двошарового зразка, отриманого механічним накладенням плівок PbTe з азимутальним розворотом у площині (001)

Ця процедура відповідає основному принципу подвійної дифракції: електронний пучок, що дифрагував на одній з ґрат, став первинним пучком (центром електронограми) для інших ґрат. Виділити рефлекси подвійної дифракції, провести індукування відбитків, зіставити теоретичну електронограму з експериментальною (рис. 7.28, а).

2. Провести аналіз картин муару обертання за рис. 7.28, б. Прийняти, що вертикальна та горизонтальна системи муарових смуг створені відображеннями типу (200). Вказати Δg на теоретичній електронограмі. Пояснить, чому період муару у різних місцях знімка різний.

3. Прийняти, що плівка PbTe₁ (підкладка) ідеальна, а PbTe₂ містить розорієнтовані блоки, приклад двох з яких на рис. 7.29. За різницею періодів муара в плівках PbTe оцінити розорієнтування блоків $\Delta\varphi = |\varphi_i - \varphi_j|$, де φ_i і φ_j є кути між однойменними кристалографічними напрямками підкладки і кристалічними блоками під номерами i і j .

Провести на рис. 7.28, б вимірювання періоду муара обертання D в трьох місцях, де відмінність D дуже значна. Використовувати формулу для розрахунку періоду паралельного муару:

$$D = \frac{d}{\varphi}, \quad (5.2)$$

де d є міжплощинна відстань для PbTe. Скласти таблицю оцінок $\Delta\varphi$ та визначити середнє значення кутового розорієнтування блоків $\langle\Delta\varphi\rangle$.

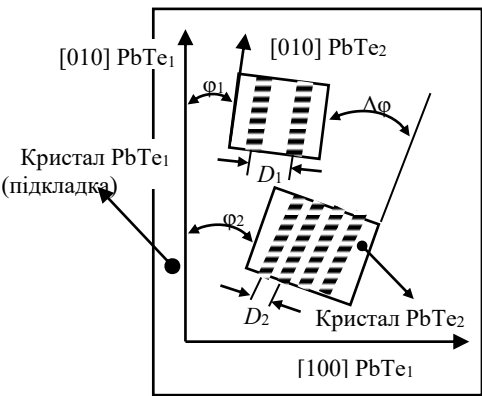


Рисунок 7.29 – Монокристалічна плівка-підкладка PbTe₁, яка містить на поверхні розорієнтовані блоки плівки PbTe₂

Таблиця 7.5 – Результати оцінки розорієнтування блоків PbTe

Номер вимірювання	D , нм	$\Delta\varphi$, град	$\langle\Delta\varphi\rangle$, град
1			
2			
3			

Завдання 3. Підрахунок густини дислокацій за муаровими картинами.

Дано: знімок двошарового кристала PbTe/PbTe з азимутальним розорієнтуванням. Решітки – ГЦК, площа знімка – (001). Найбільш інтенсивний муар належить системі (200).

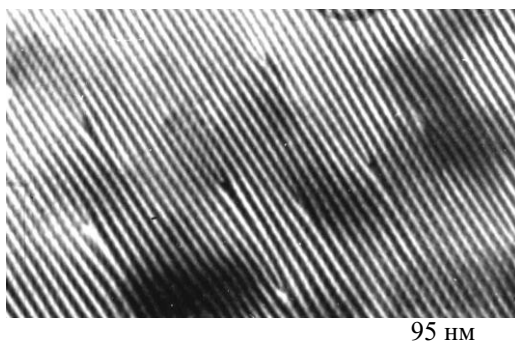


Рисунок 7.30 – Знімок двошарового кристала PbTe/PbTe з азимутальним розорієнтуванням

Порядок виконання завдання

1. Приймаючи, що у кристалі PbTe можуть бути дислокації з векторами Бюргерса $\mathbf{b}_1 = \frac{1}{2}[110]$ і $\mathbf{b}_2 = \frac{1}{2}[1\bar{1}0]$, для дифракційних векторів $\mathbf{g} = 200, 220$ і 400 підрахувати значення порядків зображень дислокацій $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})$. Результати оформити у вигляді таблиці.

Таблиця 7.6 – Значення $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})$

$\mathbf{b}$	$\mathbf{g}$		
	200	220	400
$\frac{1}{2}[110]$			
$\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$			

Як мають відрізнятися на знімку зображення дислокацій із різними знаками $\mathbf{b}$? Чи всі дислокації із зазначеними вище $\mathbf{b}$ виявляються на знімку?

2. Знайти на знімку зображення дислокацій. Зробити ескіз знімка, на якому відобразити типові зображення.

3. Підрахувати кількість дислокацій на площі знімка та знайти густину дислокацій у см^{-2} .

Контрольні запитання

1. Який зв'язок між розташуванням пучків, що пропускаються апертурною діафрагмою, і геометрією інтерференційного полосчастого зображення?
2. Які умови отримання картини муара обертання, паралельного та змішаного? Якими формулами визначається період смуг цих муарів?
3. За якими ознаками можна відрізнити зображення муарових смуг від товщиних екстинкційних контурів, які розташовані періодично?
4. Які закономірності появи додаткових рефлексів на електронограмах за наявності в кристалі періодичних неоднорідностей різного виду (плоських границь, рядів дислокацій тощо).

8. ЗАДАЧІ З РОЗВ'ЯЗАННЯМИ

Задача 8.1

Визначити довжину хвилі λ електрона при прискорювальній напрузі електронної гармати $U = 25, 50, 75, 100$ і 125 кВ без урахування (а) та з урахуванням (б) релятивістських ефектів. Як залежить величина релятивістської поправки $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ від прискорюючої напруги? Результати оформити як таблицю.

Розв'язання

а). Електрон, який пройшов різницю потенціалів U , набуває кінетичної енергії $\frac{m_0 v^2}{2} = eU$. При цьому імпульс електрона $p = m_0 v = \sqrt{2m_0 eU}$. Довжина хвилі електрона визначається формулою де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}}, \quad (8.1)$$

де h – стала Планка ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с) m_0 – маса спокою електрона ($m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг); e – елементарний заряд ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Після підстановки в (8.1) чисельних значень фундаментальних констант отримаємо наближений вираз для розрахунку λ :

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot U}} \text{ нм} = \sqrt{\frac{1,5}{U}} \text{ нм}, \quad (8.2)$$

де U вимірюється в вольтах.

б) для розрахунку λ з урахуванням релятивістських ефектів слід скористатися виразом (7.2).

Результати розрахунку зведені в таблицю. Аналіз даних, наведених у таблиці показує, що зі зростанням прискорюючої напруги електронної гармати довжина хвилі електронів монотонно зменшується. При цьому роль релятивістських ефектів зростає.

Таблиця 8.1. Залежності довжини хвилі електронів λ і релятивістської поправки $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ від прискорюючої напруги електронної гармати

U , кВ	λ , нм		$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$, %
	Без урахування релятивістських ефектів	З урахуванням релятивістських ефектів	
25	0,00775	0,00767	1,0
50	0,0055	0,0054	1,9
75	0,0045	0,0043	4,7
100	0,0039	0,0037	5,4
125	0,0035	0,0033	6,1

Задача 8.2

Пройшовши різницю потенціалів $U = 50$ кВ, електрон влітає в однорідне магнітне поле з індукцією $B = 0,9$ Тл, яке перпендикулярно до його ліній індукції. Визначити радіус траєкторії електрона.

Розв'язання

Електрон, який пройшов різницю потенціалів U , набуває кінетичної енергії $\frac{m_0 v^2}{2} = eU$. У цьому випадку (у нерелятивістському набли-

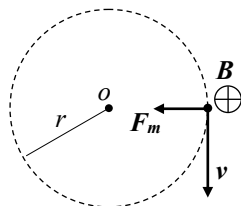
женні) швидкість електрона становитиме

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m_0}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 50 \cdot 10^3}{9,11 \cdot 10^{-31}}} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 1,33 \cdot 10^8$$

м·с⁻¹. У магнітному полі з індукцією B на електрон, який рухається зі швидкістю v перпендикулярно B , діє сила Лоренца (7.3), модуль якої $F_m = evB$. Сила Лоренца зумовлює доцентрове прискорення електрона при його русі по колу:

$$evB = \frac{mv^2}{r}.$$

Звідси знаходимо радіус r траєкторії:



$$r = \frac{mv}{eB} = \frac{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,33 \cdot 10^8}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,9} \text{ м} = 0,84 \text{ мм.}$$

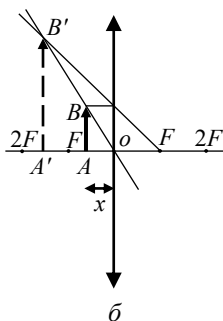
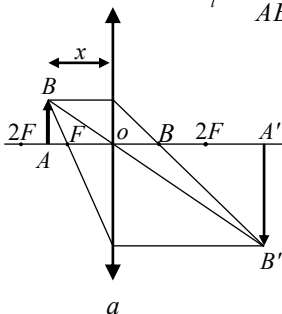
Задача 8.3

Побудувати зображення плоского предмета АВ, встановленого перпендикулярно до головної оптичної осі збираючої лінзи у двох випадках. 1. Відстань x від предмета до лінзи більше фокусної відстані F , але менше $2F$. 2. Відстань x від предмета до лінзи менше фокусної відстані F . Дати характеристику отриманим зображенням. Визначити лінійне збільшення побудованих зображень.

Розв'язання

1. Побудувати зображення точки предмета можна, використовуючи будь-які з наступних трьох променів: а. Промінь, що падає на лінзу паралельно головній оптичній осі. Цей промінь після проходження через лінзу проходить через головний фокус лінзи. б. Промінь, що проходить через оптичний центр лінзи. Він не змінює свого первісного напрямку. в. Промінь проходить через головний фокус. Після проходження через лінзу цей промінь йде паралельно головній оптичній осі.

На рисунку “а” наведено побудову зображення А'В' предмета АВ для випадку $2F > x > F$. Зображення дійсне, збільшене та зворотне. Вимірявши довжини відрізків АВ та А'В', обчислимо лінійне збільшення зображення в лінзі: $M_l = \frac{A'B'}{AB} = 2,3$.



2. На рисунок “б” наведено побудову зображення $A'B'$ предмета AB для випадку $x < F$. Зображення уявне, збільшене і пряме. Вимірявши довжини відрізків AB та $A'B'$, обчислимо лінійне збільшення зображення в лінзі: $M_l = \frac{A'B'}{AB} = 2,5$.

Задача 8.4

Лінійне збільшення збираючої лінзи (лупи) $M_l = 6$. Визначити фокусну відстань лупи F .

Розв'язання

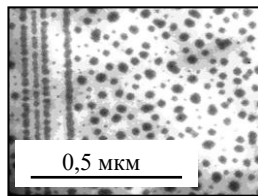
Лупа створює уявне зображення, яке має бути від ока на відстані не менше, ніж відстань найкращого зору l_{nz} . Відстань найкращого зору є мінімальною відстанню, на якій око може забезпечити чітке фокусування. Для здорового ока людини $l_{nz} = 25$ см. Лінійне збільшення лупи задається співвідношенням:

$$M_l = 1 + \frac{l_{nz}}{F}.$$

$$\text{Откуда } F = \frac{l_{nz}}{M_l - 1} = 5 \text{ см.}$$

Задача 8.5

Довжині $x_s = 2$ см масштабного відрізка на електронно-мікроскопічній фотографії ставиться у відповідність відстань між двома точками об'єкта $x_o = 0,5$ мкм. Визначити, за якого збільшення M виконана мікрофотографія.



Чому дорівнюватиме x_o , якщо збільшити M у 5 разів за збереження колишнього значення x_s ? Чому дорівнюватиме x_s , якщо зменшити M в два рази при збереженні колишнього значення x_o ? Побудувати зображення масштабних відрізків.

Розв'язання

Збільшення задається відношенням x_s і x_o :

$$M = \frac{x_s}{x_o} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,5 \cdot 10^{-6}} = 40000.$$

Якщо збільшення мікрофотографії складе $5M$ за збереження колишнього значення x_s , то $x_o = \frac{x_s}{5M} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 40000} \text{ мкм} = 0,1 \text{ мкм}$

Якщо збільшення мікрофотографії складе $0,5M$ за збереження колишнього значення x_o , то $x_s = \frac{Mx_o}{2} = \frac{40000 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6}}{2} = 1 \text{ см}$. Зображення масштабних відрізків для трьох значень збільшення мікрофотографії наведено у таблиці.

Збільшення	40000	200000	20000
Зображення масштабного відрізка	<u>0,5 мкм</u>	<u>0,1 мкм</u>	<u>0,5 мкм</u>

Задача 8.6

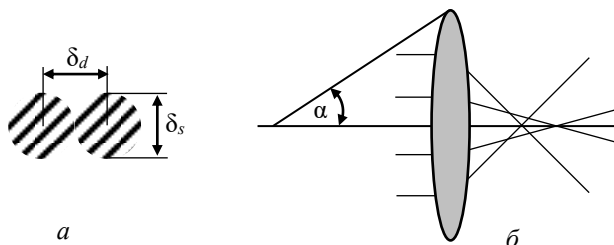
Визначити величину оптимальної кутової апертури α_{opt} і граничне розрішення електронного мікроскопа δ при прискорювальних напругах електронної гармати $U = 25, 50, 75, 100$ і 125 кВ і коефіцієнтах сферичної аберації $C_s = 3,3$ і $1,5$ мм. Результати подати у вигляді таблиці. Зробити висновки про залежність α_{opt} і δ від U .

Розв'язання

Граничне розрішення електронного мікроскопа δ є мінімальна відстань між двома точками об'єкта, які ще можна бачити окремо на електронно-мікроскопічному зображенні. Граничне розрішення визначається як дифракційною границею розрішення δ_d , так і абераційною границею розрішення δ_s .

Відповідно до критерію Релею на малюнку “а” дифракційна границя розрішення $\delta_d = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}$, де λ – довжина хвилі електронів, α – апертура лінзи, n – показник заломлення середовища, в якому знаходиться об’єкт. Оскільки у вакуумі $n = 1$ і $\sin \alpha \approx \alpha$, то при малих α отримуємо:

$$\delta_d = \frac{0,61\lambda}{\alpha}. \quad (8.3)$$



Наявність абераційної границі розрішення δ_s обумовлено тією обставиною, що віддалені від оптичної осі електрони (рис. “б”) фокусуються ближче до лінзи (явище сферичної аберації). В результаті у фокальній площині лінзи пучок електронів збирається в пляму, діаметр якої можна оцінити за формулою:

$$\delta_s = C_s \alpha^3, \quad (8.4)$$

де C_s – коефіцієнт сферичної аберації лінзи.

Відповідно (8.3), зі збільшенням апертурного кута дифракційна границя розрішення зменшується $\sim \alpha^{-1}$, а абераційна границя розрішення збільшується $\sim \alpha^3$. Таким чином границя розрішення електронного мікроскопа лімітується максимальною з двох величин δ_d і δ_s . Тому оптимальна границя розрішення має місце при $\delta_d = \delta_s$ (рис. “а”):

$$\frac{0,61\lambda}{\alpha} = C_s \alpha_{opt}^3.$$

З цього співвідношення визначимо оптимальне значення апертури об’єктивної лінзи:

$$\alpha_{opt} = \sqrt[4]{\frac{0,61\lambda}{C_s}}. \quad (8.5)$$

Після підстановки виразу (8.5) в (8.4) визначимо граничне розрішення електронного мікроскопа δ :

$$d = \sqrt[4]{0,61C_s\lambda^3} \approx \sqrt[4]{C_s\lambda^3}. \quad (8.6)$$

Чисельні значення довжини хвилі електронів при різних значеннях прискорюючої напруги U з урахуванням релятивістських ефектів обчислюються за формулою (7.2). Вони наведені у таблиці задачі 8.1. Підставивши ці величини в формули (8.5) і (8.6), отримаємо значення оптимальної апертури об'єктивної лінзи α_{opt} і граничне розрішення електронного мікроскопа δ відповідно. Результати обчислень оформимо у вигляді таблиці.

Величини оптимальної апертури α_{opt} та граничного розрішення δ при різних значеннях прискорюючої напруги U та коефіцієнту сферичної аберації лінзи C_s наведені в таблиці.

U , кВ	λ , нм	$C_s = 3,3$ мм		$C_s = 1,5$ мм	
		α_{opt} , рад	δ , нм	α_{opt} , рад	δ , нм
25	0,00767	0,0056	1,10	0,0075	0,91
50	0,0054	0,0056	0,85	0,0068	0,70
75	0,0043	0,0053	0,72	0,0065	0,59
100	0,0037	0,0051	0,64	0,0062	0,53
125	0,0033	0,0050	0,59	0,0061	0,48

Аналіз даних, наведених у таблиці, показує, що з збільшенням прискорюючої напруги електронної гармати U величини оптимальної апертури α_{opt} і граничного розрішення δ монотонно зменшуються. При зменшенні коефіцієнту сферичної аберації лінзи C_s зростає α_{opt} та зменшується δ .

Задача 8.7

Визначити показник заломлення кристала n для електронів при прискорюючій напрузі електронної гармати $U = 50$ кВ. Внутрішній потенціал кристала V_0 постійний і дорівнює 20 В.

Розв'язання

Показник заломлення кристала визначається як

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda_V} = \frac{k_V}{k_0}, \quad (8.7)$$

де λ_0 і λ_V є відповідно довжини хвиль електрона у вакуумі та в кристалі з внутрішнім потенціалом V_0 . Їм відповідають хвильові числа $k_0 = \frac{1}{\lambda_0}$ и

$$k_V = \frac{1}{\lambda_V}.$$

При нерелятивістських швидкостях хвильова функція ψ електрона задовольняє рівнянню Шредінгера для стаціонарних станів:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + (eU + eV_0) \psi = 0, \quad (8.8)$$

де $\hbar$ – стала Планка, m_0 – маса спокою електрона; eU – повна енергія електрона, eV_0 – Потенційна енергія електрона. Оскільки потенціал V_0 постійний, то рівняння (8.8) має рішення, що є плоскими хвилями типу

$$\psi = A \exp(2\pi i k x), \quad (8.9)$$

які поширюються в напрямку осі x . Після підстановки (8.9) в (8.8) отримаємо вираз для хвильового числа k :

$$k = k_V = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 e(U + V_0)}. \quad (8.10)$$

В області, де внутрішній потенціал дорівнює нулю (вакуум), відповідно (8.10),

$$k = k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 eU}. \quad (8.11)$$

Після підстановки (8.10) і (8.11) в (8.7) получим вираження для показателя преломлення n :

$$n = \frac{k_V}{k_0} = \frac{\frac{1}{h} \sqrt{2m_0 e(U + V_0)}}{\frac{1}{h} \sqrt{2m_0 eU}} = \sqrt{1 + \frac{V_0}{U}}. \quad (8.12)$$

Обчислення показують, що n трохи більше одиниці:

$$n = \sqrt{1 + \frac{V_0}{U}} = \sqrt{1 + \frac{20}{50000}} \approx 1,0002.$$

Задача 8.8

Дати числову оцінку величині структурного чинника F_{hkl} при розсіюванні електронів на елементарних комірках кристалів Al та Au. Обчислення провести для площин, які відбивають, з індексами Міллера 111, 200, 220 і 311. Результат оформити у вигляді таблиці.

Розв'язання

Структурний фактор F_{hkl} - комплексна в загальному випадку величина, що характеризує залежність амплітуди розсіювання електронів від числа та розташування атомів в елементарній коірці кристала. Для деяких вузлів зворотної решітки $F_{hkl} = 0$ і, отже, бреггівське відбиття не відбувається. У координатах зворотної решітки

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\theta) \exp[-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)], \quad (8.13)$$

де u_j, v_j, w_j - дробові координати атома з номером j , а $f_j(\theta)$ - амплітуда розсіювання j -го атома на кут θ .

Кристали Al і Au мають гранецентровані кубічні (ГЦК) решітки з центром симетрії. Тому синусоїдальні члени (8.13) можна скоротити, а амплітуду розсіювання $f(\theta)$ винести за знак підсумовування:

$$F_{hkl} = f(\theta) \sum_j \cos 2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j). \quad (8.14)$$

У комірці ГЦК дробові координати вузлів решітки $[[u_j \ v_j \ w_j]]$ приймають значення $[[000]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$, а індекс j змінюється від 1 до 4. Виконавши у (8.14) відповідні підстановки, отримаємо:

$$F_{hkl} = f(\theta) [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+l)]. \quad (8.15)$$

Аналіз виразу (8.15) показує, що якщо індекси h, k, l мають різну парність, то $F_{hkl} = 0$ і, отже, бреггівське відбиття відсутнє. Бреггівські відбиття присутні, якщо індекс h, k, l мають однакову парність (або всі парні, або непарні), оскільки в цьому випадку $F_{hkl} = 4f(\theta)$. Відповідно до закону Брега, для сильного відбиття виконується співвідношення $\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2d_{hkl}}$. Скориставшись відомими даними про міжплощинні відстані d_{hkl} для Al і Au, а також табульованими значеннями $f(\theta)$ в залежності від $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (які наведені в [1]), визначимо структурні амплітуди $F_{hkl} = 4f(\theta)$. Отримані дані зведемо до таблиці.

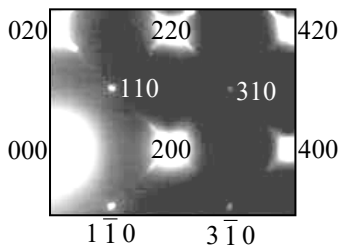
Величини атомних амплітуд розсіювання $f(\theta)$ і структурних факторів F_{hkl} при різних значеннях індексів Міллера $h \ k \ l$ площин, які відбивають, для алюмінію і золота наведені в таблиці.

hkl	Al ($Z = 13$)				Au ($Z = 79$)			
	d_{hkl} (Å)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (Å ⁻¹)	$f(\theta)$ (Å)	F_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (Å ⁻¹)	$f(\theta)$ (Å)	F_{hkl} (Å)
111	2,338	0,21	2,30	9,20	2,355	0,21	7,92	31,68
200	2,024	0,25	1,73	6,92	2,039	0,26	6,60	26,40
220	1,431	0,35	1,11	4,44	1,442	0,35	4,78	19,12
311	1,221	0,41	0,93	3,72	1,230	0,41	4,14	16,56

Аналіз даних, наведених у таблиці, показує, що з збільшенням атомного номера Z елемента та зі зменшенням суми квадратів індексів $h^2 + k^2 + l^2$ величина структурного фактора F_{hkl} зростає.

Задача 8.9

На рисунку наведено електронограму, отриману при дифракції електронів на тонкому кристалі золота (4 нм). Пояснити присутність на електронограмі відбитків різної парності (110, 310 та ін.), які заборонені структурним фактором F_{hkl} для кристалів із решітками ГЦК. Вважати, що в напрямі $[001]$ міститься непарна кількість моношарів Au.



Розв'язання

Елементарна комірка ГЦК кристала Au в напрямку $[001]$ містить два моношари. Тому, якщо число моношарів по $[001]$ є парним, то в цьому напрямку кристал містить ціле число елементарних комірок, а якщо непарним, то число елементарних комірок є напівцілим. Є один «зайвий» моношар атомів золота, розташований на поверхні кристала. Дробові координати цих атомів $[[u_j \ v_j \ w_j]]$ приймають значення $[[000]]$ і $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, а індекс j змінюється від 1 до 2.

У цьому випадку структурний фактор F_{hk0} визначається виразом:

$$F_{hk0} = f(\theta) \sum_j \cos 2\pi i (hu_j + kv_j) = f(\theta) [1 + \cos \pi (h+k)].$$

Його аналіз показує, що коли сума індексів $h+k$ є непарною, то $F_{hk0} = 0$ і, отже, відповідне відбиття відсутнє. Якщо сума індексів $h+k$ є парною, то $F_{hk0} = 2f(\theta)$ і отже, структурним фактором відбиття «дозволено».

Для присутніх на електронограмі відбиттів $1\bar{1}0$, 110, $3\bar{1}0$ і 310 сума індексів $h+k$ є парною.

Задача 8.10

Оцінити величину екстинкційної довжини ξ_g при розсіянні електронів з довжиною хвилі $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ на площинах 111, 200, 220 і 311 кристалів Al і Au. Використати результати задачі 8.8. Отримані дані

оформити як таблицю. Проаналізувати залежність ξ_g від атомного номера Z і від суми квадратів індексів $h^2 + k^2 + l^2$ площин, які відбивають.

Розв'язання

Екстинкційна довжина ξ_g - це відстань, на якій повністю відбувається одноразова дифракція електронів в кристалі на даній системі площин, які відбивають. Вона визначається товщиною кристала, за якої інтенсивність дифрагованої електронної хвилі змінюється від максимального значення до нуля. Для її розрахунку у кінематичному наближенні скористаємося співвідношенням:

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_{hkl}}, \quad (8.16)$$

де θ – половина кута розсіювання електронів, V_c - об'єм елементарної комірки кристала, F_{hkl} - структурний фактор для площин з індексами Міллера hkl , які відбивають.

Об'єм елементарної комірки визначається змішаним добутком одиничних векторів трансляції кристала $V_c = (\mathbf{a}[\mathbf{b} \times \mathbf{c}])$. Оскільки для алюмінію та золота $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}$, то $V_c = a^3$. Для алюмінію $V_c = (4,0494 \text{ \AA})^3 = 66,40 \text{ \AA}^3$, а для золота $V_c = (4,0786 \text{ \AA})^3 = 67,85 \text{ \AA}^3$.

Відповідно до закону Брегга для сильного відбиття виконується

$$\text{співвідношення } \frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2d_{hkl}}. \text{ Звідки } \cos \theta = \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}} \right)^2}.$$

Скориставшись відомими даними про міжплощинні відстані d_{hkl} для Al і Au, а також значеннями структурного фактора F_{hkl} , наведеними в таблиці задачі 8.8, визначимо за формулою (8.16) екстинкційні довжини ξ_g . Отримані дані зведемо до таблиці.

Аналіз даних, наведених у таблиці, показує, що з збільшенням атомного номера Z елемента і зі зменшенням суми квадратів індексів $h^2 + k^2 + l^2$ величина екстинкційної довжини ξ_g зменшується.

Величини структурних факторів F_{hkl} і екстинкційних довжин ξ_g для електронів з довжиною хвилі $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ для ряду площин hkl алюмінію і золота, які відбивають

hkl	Al ($Z = 13$)				Au ($Z = 79$)			
	d_{hkl} ($\text{\AA}$)	$\cos\theta$	F_{hkl} ($\text{\AA}$)	ξ_g ($\text{\AA}$)	d_{hkl} ($\text{\AA}$)	$\cos\theta$	F_{hkl} ($\text{\AA}$)	ξ_g ($\text{\AA}$)
111	2,338	0,99997	9,20	613	2,355	0,99997	31,68	182
200	2,024	0,99996	6,92	815	2,039	0,99996	26,40	218
220	1,431	0,99992	4,44	1270	1,442	0,99992	19,12	301
311	1,221	0,99989	3,72	1515	1,230	0,99989	16,56	348

Задача 8.11

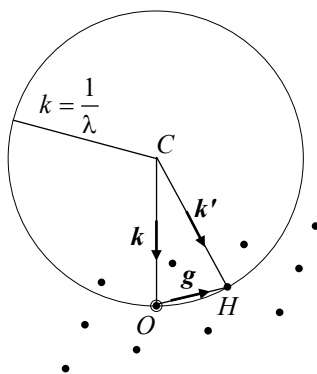
Як будується сфера відбиття (сфера Евальда)? Визначити радіус k сфери відбиття електронів при прискорювальній напрузі електронної гармати $U = 25, 50, 75, 100$ і 125 кВ. Використовувати результати задачі 8.1. Отримані дані оформити як таблицю. Як залежить величина k від прискорювальної напруги U ?

Розв'язання

З центру O , що збігається з одним із вузлів зворотної решітки, проведемо вектор $-\mathbf{k}$. З точки C , яка збігається з кінцем вектора $-\mathbf{k}$, будемо сферу радіусом $k = \frac{1}{\lambda}$. Це і є

сфера відбиття (Евальда). Кожна точка на сфері Евальда є кінцем вектора $\mathbf{k}'$ можливої розсіяної хвилі. Якщо вектор $\mathbf{OH} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ збігається з вектором зворотної решітки $\mathbf{g}$, то матиме місце сильне бреггівське відбиття.

Значення довжин хвиль λ електронів для ряду прискорювальних напруг електронної гармати U наведені в

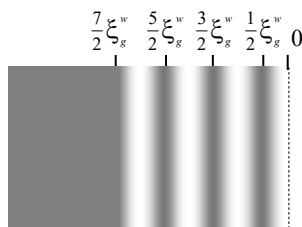


таблиці задачі 8.1. Величини, які зворотні λ , є радіусами k сфер відбиття. Результати обчислень оформимо у вигляді таблиці. Згідно з даними таблиці, величина k зі зростанням прискорюючої напруги U збільшується.

U , кВ	25	50	75	100	125
λ , нм	0,00767	0,0054	0,0043	0,0037	0,0033
$k = \frac{1}{\lambda}$ (нм ⁻¹)	130,38	185,19	232,56	270,27	303,03

Задача 8.12

Дана модель світлопольного електронно-мікроскопічного зображення клиноподібного кристала Au, яка містить товщинні екстинкційні контури. Для діючого відбиття екстинкційна довжина $\xi_g = 159$ Å. Визначити товщину кристала t для двох випадків: а) дифракційна помилка $s=0$ (кристал Au знаходиться в точному бреггівському положенні); б) дифракційна помилка $s = 0,005$ Å⁻¹ (кристал Au не знаходиться в точному бреггівському положенні).



Розв'язання

На світлопольних зображеннях товщинних контурів екстинкції темні смуги відповідають таким товщинам t кристала, для яких виконуються відношення $\frac{t}{\xi_g^w} = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ и т. п. Тут ξ_g^w є ефективна екстинкційна довжина

$$\xi_g^w = \frac{\xi_g}{\sqrt{1 + w^2}},$$

де $w = s \cdot \xi_g$. Темні смуги та відповідні їм товщини кристала, які виражені в частках ξ_g^w , показані на малюнку.

а. Кристал Au знаходиться у точному бреггівському положенні. У цьому випадку дифракційна помилка $s = 0$ і ефективна довжина екстинкції дорівнює дійсній екстинкційній довжині $\xi_g = 159 \text{ \AA}$. Отже, згідно з малюнком, товщина кристала t дорівнює числу темних смуг $n + 1/2$, помноженому на величину дійсної екстинкційної довжини ξ_g :

$$t = (n + 1/2) \cdot \xi_g = (3 + 1/2) \cdot 159 \text{ \AA} = 556,5 \text{ \AA}.$$

б. Кристал Au не знаходиться у точному бреггівському положенні. У цьому випадку дифракційна помилка $s = 0,005 \text{ \AA}^{-1}$ і ефективна екстинкційна довжина ξ_g^w дорівнює:

$$\xi_g^w = \frac{\xi_g}{\sqrt{1 + w^2}} = \frac{159}{\sqrt{1 + (0,005 \cdot 159)^2}} \text{ \AA} = 124,5 \text{ \AA}.$$

Товщина кристала дорівнює:

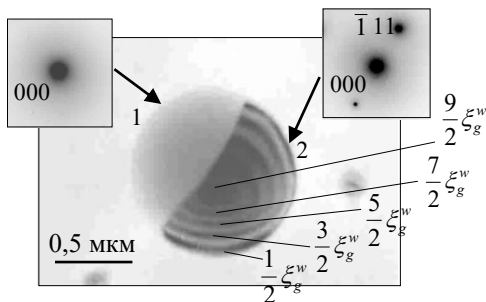
$$t = (n + 1/2) \xi_g^w = (3 + 1/2) \cdot 124,5 \text{ \AA} \approx 346 \text{ \AA}.$$

Задача 8.13

На малюнку наведено світлопольну електронно-мікроскопічну фотографію мікрокраплі алюмінію на плівці-підкладці з аморфного Al_2O_3 .

Мікрокрапля є бікристалом, оскільки складається з двох зерен - зерна 1 і зерна 2. Від кожного з зерен на малюнку наведено картину мікродифракції. На зображенні зерна 1 контрасту нема. На зображенні зерна 2 видно контрастні смуги, що є товщинними екстинкційними контурами.

Завдання. а. Пояснити відсутність контрасту на зображенні зерна 1. б. Визначити відношення висоти мікрокраплі t до її діаметру D . Вва-



жати, що зерно 2 знаходиться в точному бреггівському положенні. Для діючого відображення екстинкційна довжина $\xi_g = 556 \text{ \AA}$.

Розв'язання

а. Відсутність контрасту на зображенні зерна 1 пов'язана з тим, що це зерно не знаходиться в відбиваючому положенні. Отже, немає дифрагованого пучка електронів. Про це свідчить картина мікродифракції, розташована у лівій верхній частині малюнка.

б. На зображенні зерна 2 видно товщинні екстинкційні контури, оскільки товщина зерна змінюється і воно знаходиться в положенні, що відбиває. Згідно з картиною мікродифракції, діє відбиття $\bar{1}11$. У цьому випадку дифракційна помилка $s \approx 0$ і ефективна екстинкційна довжина дорівнює дійсній екстинкційній довжині $\xi_g = 556 \text{ \AA}$. Отже, товщину кристала t можна визначити як $(n + \frac{1}{2}) \cdot \xi_g$, де n дорівнює числу темних смуг на зображенні кристала:

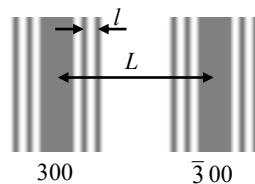
$$t = (n + \frac{1}{2}) \cdot \xi_g = (4 + \frac{1}{2}) \cdot 556 \text{ \AA} = 2502 \text{ \AA} \approx 0,25 \text{ мкм}.$$

За величиною масштабного відрізка, наведеного на фотографії, визначимо величину діаметра мікрокраплі $D \approx 1,1 \text{ мкм}$. Шукане відношення висоти мікрокраплі до діаметру її основи дорівнює:

$$\frac{t}{D} = \frac{0,25}{1,1} \approx 0,23.$$

Задача 8.14

Дана модель світлопольного електронно-мікроскопічного зображення ділянки циліндрично вигнутого кристала Cr_2O_3 з екстинкційними згинальними контурами. Лівому контуру приписаний індекс 300. Відповідно до правого - $\bar{3}00$. Поблизу кожного контуру спостерігаються інтерференційні зображення більш високих порядків. Визначити товщину кристала t . Довжина хвилі електронів $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ (для прискорюючої напру-



ги $U = 100$ кВ). Міжплощинна відстань $d_{300} = 1,431$ Å.

Розв'язання

Товщину t кристала можна визначити, використовуючи відношення:

$$t = \frac{d_{300}^2 L}{\lambda l},$$

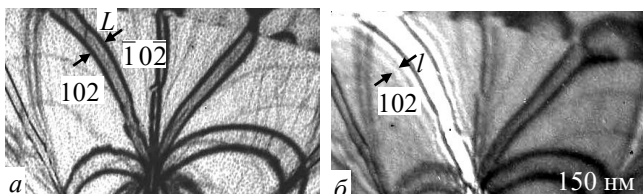
де L – відстань між згинальними контурами 300 і $\bar{3}00$, а l – відстань між побічними максимумами на зображенні кожного контуру (рисунок).

Виміряне по рисунку відношення $\frac{L}{l} = 11,33$. Отже, $t = \frac{(1,431)^2 11,33}{0,037}$ Å $\approx$

630 Å.

Задача 8.15

На світлопольному електронно-мікроскопічному зображенні “а” кристала Cr_2O_3 присутня пара згинальних екстинкційних контурів 102 і $\bar{1}0\bar{2}$, між якими відстань L . На темнопольному електронно-мікроскопічному зображенні “б”, виконаному у світлі відбиття 102, видно згинальний екстинкційний контур зі смугами на його краях. Відстань між смугами l . Визначити товщину кристала t . Довжина хвилі електронів $\lambda = 0,037$ Å (для прискорюючої напруги $U = 100$ кВ). Міжплощинна відстань $d_{102} = 3,627$ Å.



Розв'язання

Знаючи масштаб зображення, визначимо відстань між контурами $L = 62$ нм і відстань між інтерференційними смугами $l = 25$ нм. Товщину t кристала обчислимо відповідно до співвідношення:

$$t = \frac{d_{102}^2 L}{\lambda l} = \frac{(3,627)^2 \cdot 62 \text{ \AA}}{0,037 \cdot 25} \approx 880 \text{ \AA}$$

Задача 8.16

Картина мікродифракції (*a*) та світлопольне електронно-мікроскопічне зображення (*б*) кристала, який росте в аморфній матриці Cr_2O_3 , показано на рис. 1. На зображенні присутня пара згинальних екстинкційних контурів, відстань між якими дорівнює L . Аналіз темнопольних зображень кристала показав, що контури пов'язані з відображеннями 030 (лівий контур) і $0\bar{3}0$ (правий контур). Довжина хвилі електронів $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ (для прискорюючого напруги $U=100 \text{ кВ}$). Міжплощинна відстань $d_{030} = 1,431 \text{ \AA}$.

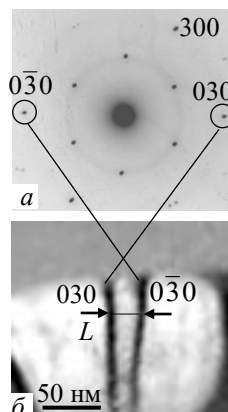


Рис. 1

Завдання. а. Вважати, що присутність на зображенні пари згинальних екстинкційних контурів обумовлено циліндричним вигином кристала. Зробити висновок характер вигину кристала, тобто з'ясувати, чи він приймає при згині опуклу чи увігнуту форму. Визначити величину кута повороту відбиваючих площин при переході від лівого контуру до правого. Обчислити питомий поворот цих площин. Знайти радіус R вигину кристала.

б. Вважати, що кристал є плоским, а присутність на зображенні пари екстинкційних контурів обумовлено вигином кристалічних ґрат

Cr_2O_3 . Накреслити схему формування екстинкційних контурів для цього випадку.

Розв'язання

а. У разі опуклої форми переріз кристала, який перпендикулярний парі контурів, повинен мати вигляд, подібний до наведеного на рис. 2, *а*. У разі увігнутої форми – подібний до наведеного на рис. 2, *б*. Спільний розгляд електронограми (рис. 1, *а*) та мікрофотографії (рис. 1, *б*) показує, що переріз кристала повинен мати вигляд, як на малюнку 2, *а*, оскільки в цьому випадку пучки електронів з дифракційними векторами g_{030} і $g_{0\bar{3}0}$ сходяться.

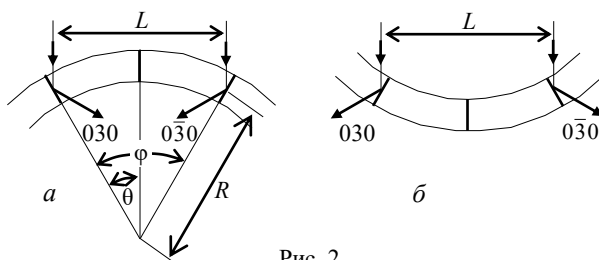


Рис. 2

Величина кута повороту φ відбиваючих площин під час переходу від лівого контура до правого равна подвійному брегівському куту θ :

$$\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{030}}\right) = \arcsin\left(\frac{0,037}{2 \cdot 1,431}\right) \approx 0,74^\circ,$$

$$\varphi = 2\theta \approx 1,48^\circ.$$

Питомий кут повороту β площин, які відбивають, є поворот, що припадає на одиницю довжини кристала, тобто. $\beta = \varphi/L$. По величині масштабного відрізка, наведеного на рис. 1, *б* обчислимо $L \approx 25$ нм. Отже:

$$\beta = \frac{\varphi}{L} = \frac{1,48^\circ}{25 \text{ нм}} \approx 0,06^\circ / \text{нм}$$

Радіус вигину кристала R , згідно з рис. 2, а дорівнює:

$$R \approx \frac{L}{2 \sin \theta} = \frac{25}{2 \sin 0,74^\circ} \approx 970 \text{ нм}$$

б. У разі плоскої форми кристала переріз, перпендикулярний парі контурів, повинен мати вигляд, подібний до наведеного на рис. 3. Кристалічна решітка є внутрішньо вигнутою. Такі кристали називаються «трансротаційними» і можуть формуватися при кристалізації аморфних плівок [10].

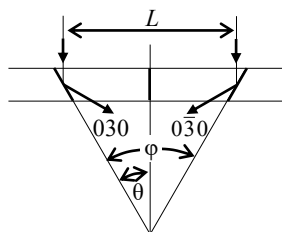
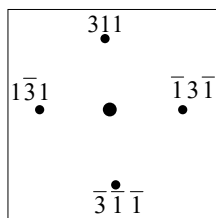


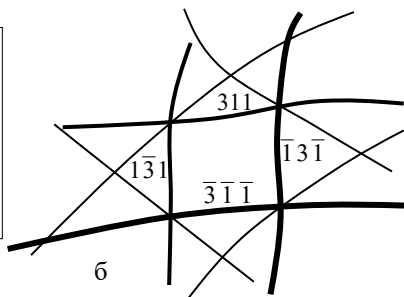
Рис. 3

Задача 8.17

Модель картини мікродифракції та світлопольного електронно-мікроскопічного зображення ділянки вигнутої монокристалічної фольги Al з згинальними екстинкційними контурами, зображено на рис. 1, а і б відповідно. Рефлекси на картині мікродифракції пов'язані з екстинкційними контурами, які відзначені тими самими індексами Міллера.



а



б

Рис. 1

Завдання. Визначити орієнтування фольги. З'ясувати, чи приймає фольга при згинанні форму блюдця, рис. 2, *а*, сідла, рис. 2, *б*, або куполу, рис. 2, *в*.

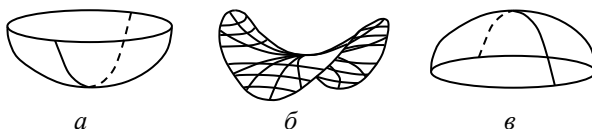


Рис. 2

Розв'язання

Визначення орієнтування фольги означає визначення індексів осі зони $[u \ v \ w]$, тобто. індексів нормали до площини фольги у центрі зонно-осьової картини. Скористаємося простим прийомом обчислення індексів напрямку осі зони, що є лінією перетину двох площин з індексами $(h_1 k_1 l_1)$ і $(h_2 k_2 l_2)$. На електронограмі виберемо дифракційні вектори $\mathbf{g}_1$ і $\mathbf{g}_2$ так, щоб отримати вісь зони, яка спрямованої від центрального рефлексу до дослідника (тобто антипаралельно напрямку руху електронного променя). У цьому випадку другий з векторів, що перемножуються, повинен бути повернутий відносно першого на кут менше 180° проти годинникової стрілки. Цій умові задовольняють, наприклад, індекси площин 311 і $\bar{1}\bar{3}1$. Запишемо їх двічі у двох рядках:

$$\begin{array}{c|ccc|c} 3 & 1 & \nearrow & 3 & 1 & 1 \\ 1 & -3 & \nwarrow & 1 & -3 & 1 \end{array}$$

Далі відкинемо крайні цифри зліва та справа. Шукані індекси осі зони $[2\bar{1}\bar{5}]$, отримаємо як різниці перехресних творів, вказаних стрілками.

При спільному розгляді картини мікродифракції (рис. 1, *а*) і світлопольного електронно-мікроскопічного зображення (рис. 1, *б*) стає ясно, що переріз фольги, перпендикулярний як парі контурів $\bar{1}\bar{3}1$ і $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$, так і парі 311 і $\bar{3}\bar{1}\bar{1}$ має вигляд, подібний до наведеного на рис. 2, а задачі 8.16. Отже, фольга вигнута у вигляді блюдця (рис. 2, *а*). Якщо на

картині мікродифракції поміняти місцями відбиття $\bar{1}\bar{3}1$ і $\bar{1}3\bar{1}$, то фольга матиме форму сідла (рис. 2, б). Аналогічна ситуація буде при зміні місць відбиттів 311 і $\bar{3}\bar{1}\bar{1}$. Якщо одночасно поміняти місцями відбиття $\bar{1}\bar{3}1$ і $\bar{1}3\bar{1}$, а також відбиття 311 і $\bar{3}\bar{1}\bar{1}$, то фольга матиме форму купола.

Задача 8.18

Дано модельне електронно-мікроскопічне зображення (рис. 1, а) та картина мікродифракції (рис. 1, б) від ділянки фольги α -Fe, що містить згинальний екстинкційний контур. Визначити величину дифракційної помилки s у точці А, що знаходиться поблизу контуру з індексами 211. Для переміщення контуру в положення, при якому він проходить через точку А, зразок повернули на кут $\Delta\beta = 0,67^\circ = 0,012$ радіан навколо осі oo' , яка утворює кут $\alpha = 30^\circ$ з вектором $g = 211$. Для α -Fe постійна ОЦК решітки $a_0 = 2,86 \text{ \AA}$.

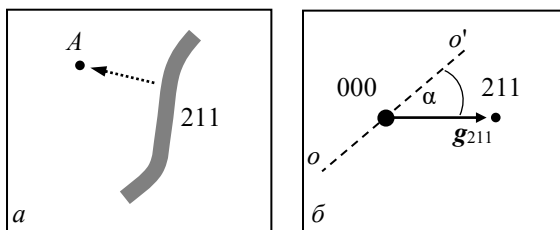


Рис. 1

Розв'язання

Уздовж згинального екстинкційного контуру величина дифракційної помилки $s = 0$. Отже, сфера Евальда перетинає вузол 211 зворотної решітки так, як показано на рис. 2, а. При цьому в точці А дифракційна помилка $s \neq 0$. Якщо вузол зворотної ґратки знаходиться поза сферою Евальда (рис. 2, б), то $s < 0$. Якщо всередині сфери Евальда (рис. 2, в), то $s > 0$.

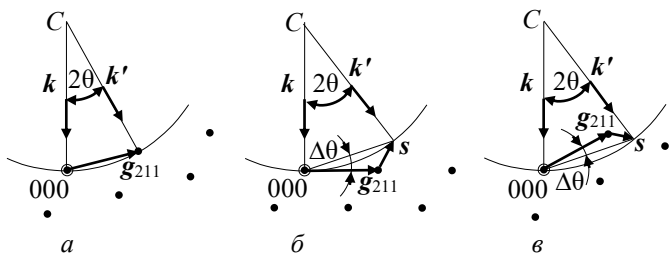


Рис. 2

Кут повороту $\Delta\theta$ відбиваючих площин 211 до точного брегговського положення дорівнює:

$$\Delta\theta = \Delta\beta \cdot \sin\alpha.$$

При малому куті повороту $\Delta\theta$ згідно рис. 2, б

$$s \approx |\mathbf{g}_{211}| \cdot \Delta\theta = (d_{211})^{-1} \Delta\beta \cdot \sin\alpha,$$

де міжплощинна відстань $d_{211} = \frac{a_0}{\sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{2,86}{\sqrt{6}} \text{ \AA} = 1,17 \text{ \AA}.$

Отже,

$$s \approx (1,17)^{-1} \cdot 0,012 \cdot \sin 30^\circ = 0,005 \text{ \AA}^{-1}.$$

Якщо при нахилу зразка кінець вектора $\mathbf{g}_{211}$ зміщувався до центру сфери Евальда (назустріч електронному променю), то $s < 0$. Якщо кінець вектора $\mathbf{g}_{211}$ зміщувався від центру сфери Евальда (від електронного променя), то $s > 0$.

Задача 8.19

Дано модельні зображення (рис. 1) картин мікродифракції, що містять лінії Кікучі від ділянок фольги $\alpha\text{-Fe}$, які знаходяться в не точному бреггівському положенні: Т - темна лінія Кікучі. С - світла лінія Кікучі. Визначити величину та знак параметра відхилення s для рефлексу 211 на рис. 1, а та на рис 1, б. Міжплощинна відстань d_{211} для $\alpha\text{-Fe}$ дорівнює $1,17 \text{ \AA}$. Довжина хвилі електронів $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$.

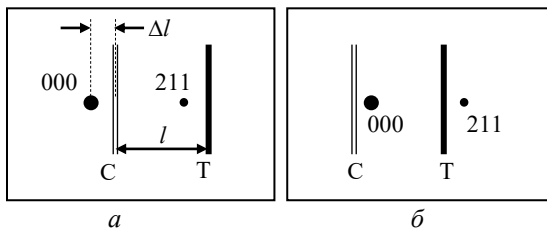


Рис. 1

Розв'язання

Якщо площини 211 знаходяться в точному брегівському положенні, то $s = 0$ і світла кікучі-лінія (на негативному зображенні вона темна) проходить через рефлекс 211. Темна кікучі-лінія (на негативному зображенні вона світла) проходить через слід прямого пучка 000 (рис. 2). Відстань між цими лініями l дорівнює відстані від центрального рефлексу 000 до рефлексу 211 (тобто дорівнює абсолютному значенню радіуса-вектора r_{211}).

Якщо площини 211 відхилені від брегівського положення на кут $\Delta\theta$, то пара кікучі-ліній зміщується на Δl (рис. 1, а):

$$\Delta l \approx L \Delta\theta,$$

де L – ефективна відстань від об'єкта до фотопластинки (ефективна довжина камери дифракції). При малих відхиленнях вузла 211 зворотної решітки від сфери відбиття

$$s \approx |g_{211}| \cdot \Delta\theta = \frac{\Delta l}{d_{211} L}.$$

Оскільки $r_{211} \cdot d_{211} = L \cdot \lambda$, то $L = \frac{r_{211} d_{211}}{\lambda} = \frac{l \cdot d_{211}}{\lambda}$. Отже,

$$s \approx \frac{\lambda}{d_{211}^2} \cdot \left(\frac{\Delta l}{l} \right).$$

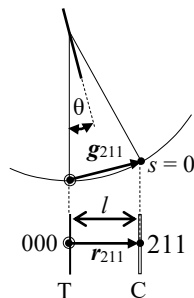


Рис. 2

Вимірявши (лінійкою) відстані Δl та l на рис. 1, визначимо, що $\frac{\Delta l}{l} \approx 0,27$ на рис. 1, а і $\frac{\Delta l}{l} \approx 0,23$ на рис. 1, б. Для електронограми, наведеної на рис. 1, а, дифракційна помилка дорівнює:

$$s \approx \frac{\lambda}{d_{211}^2} \cdot \left(\frac{\Delta l}{l} \right) = \frac{0,037}{(1,17)^2} \cdot 0,27 \text{ Å}^{-1} = 0,007 \text{ Å}^{-1}.$$

Кікучі лінії зміщені в напрямку вектора $\mathbf{g}_{211}$. Отже, $s > 0$.

Для електронограми, наведеної на рис. 1, б, дифракційна помилка дорівнює:

$$s \approx \frac{\lambda}{d_{211}^2} \cdot \left(\frac{\Delta l}{l} \right) = \frac{0,037}{(1,17)^2} \cdot 0,23 \text{ Å}^{-1} = 0,006 \text{ Å}^{-1}.$$

Кікучі-лінії зміщені в протилежному напрямку вектору $\mathbf{g}_{211}$. Отже, $s < 0$.

Задача 2.20

Дано модельне зображення картини мікродифракції (рис. 1, а) від ділянки фольги α -Fe. Постійна ОЦК решітки a_0 для α -Fe дорівнює 2,86 Å. Орієнтування фольги таке, що картина дифракції електронів не є симетричною: інтенсивність рефлексів $1\bar{1}0$ і 002 значно сильніша за інші. Це свідчить про розбіжність напрямку первинного пучка електронів з віссю зони, якій належать всі площини в кристалі, що близькі до відбиваючого положення (рис. 1, б).

Завдання. а. По картині мікродифракції (рис. 1 а) визначити індекси осі зони (UVW). б. Визначити величину кута $\Delta\theta$ між віссю зони і напрямком, протилежним напрямку поширення електронного променя e^- (рис. 1, б). Довжина хвилі електронів $\lambda = 0,037 \text{ Å}$.

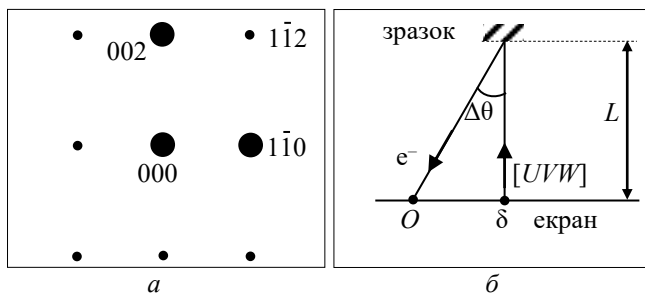


Рис. 1

Розв'язання

а. На електронограмі виберемо два дифракційні вектори, наприклад $\mathbf{g}_{1-10}$ і $\mathbf{g}_{002}$. Запишемо двічі у двох рядках індекси Міллера площин $1\bar{1}0$ і 002 , які перпендикулярні відповідно до векторів $\mathbf{g}_{1-10}$ и $\mathbf{g}_{002}$:

$$\begin{array}{c|ccc|c} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 2 \end{array}$$

Далі відкинемо крайні цифри зліва та справа. Індекси осі зони отримаємо, обчисливши різниці перехресних творів, зазначених стрілками. Після поділу отриманих чисел на їхній найбільший загальний множник, отримаємо індекси осі зони $[110]$.

б. Інтенсивності протилежних по різні боки від центру рефлексів на електронограмі однакові в тому випадку, коли напрямок первинного пучка електронів та осі зони точно антипаралельні. У цьому випадку слід від первинного пучка електронів і від осі зони на електронограмі збігаються (точка O на рис. 2). Таке орієнтування кристала щодо електронного променя називається симетричним. У разі несиметричного орієнтування слід осі зони на електронограмі не збігається з цент-

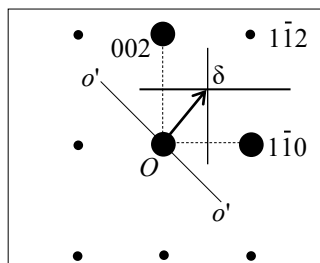


Рис. 2

ральним рефлексом 000 і знаходиться в деякій точці δ (рис. 2).

Для знаходження точки δ з середини відрізків, що з'єднують слід первинного пучка 000 (точка О) з сильними рефlekсами $0\bar{1}1$ і 002, відновимо перпендикуляри до цих відрізків. Це будуть сліди відбиваючих площин $0\bar{1}1$ і 002 на електронограмі. Точка їх перетину є слід осі зони. Відстань від зразка до точки δ дорівнює ефективній довжині дифракційної камери L . Переведення кристала в симетричну орієнтацію здійснюється його поворотом на кут $\Delta\theta$ навколо осі $o'o'$, яка перпендикулярна напрямку О δ . При малих кутах $\Delta\theta \approx \frac{O\delta}{L}$ (рис. 1, б). Довжина дифракцій-

ної камери $L = \frac{R_{hkl} \cdot d_{hkl}}{\lambda}$, де R_{hkl} є відстань між рефlekсами 000 та hkl .

Міжплощинна відстань $d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$. Вираз для $\Delta\theta$ набуває вигляду:

$$\Delta\theta \approx \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a_0} \left(\frac{O\delta}{R_{hkl}} \right).$$

Для чисельного розрахунку вибираємо відбиття 002. Вимірявши (лінійкою) відстані R_{002} і О δ на рис. 2, визначимо, що $\frac{O\delta}{R_{002}} = 0,64$. Оста-

точно отримуємо:

$$\Delta\theta \approx \frac{0,037 \sqrt{0+0+2^2}}{2,86} (0,64) = 0,0166 = 0,95^\circ$$

Задача 8.21

Дана модельна картина мікродифракції (рис. 1, а) від ділянки фольги α -Fe, яка знаходиться в неточному бреггівському положенні. Для досягнення максимальної інтенсивності відбиття 211 зразок повернули на кут $\Delta\beta = 0,67^\circ$ (0,012 радіан) навколо осі oo' , яка утворює кут $\alpha = 30^\circ$ з вектором $\mathbf{g} = 211$ (рис. 1, б). При цьому була досягнута бреггівська орієнтація. Визначити абсолютне значення дифракційної помилки s для

рефлексу 211 на рис. 1, а. Постійна ОЦК решітки a_0 для α -Fe дорівнює 2,86 Å.

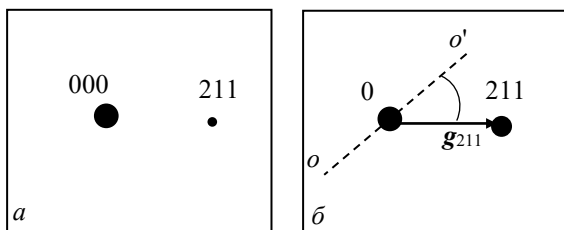


Рис. 1

Розв'язання

При неточному бреггівському положенні вузол зворотної решітки лежить або поза ($s < 0$), або всередині ($s > 0$, рис. 2) сфери відбиття Евальда. Точне бреггівське положення досягається після повороту кристала на кут $\Delta\theta$ навколо осі, яка перпендикулярна площині рис. 2 і проходить через вузол 000. Згідно з рисунком, при малих кутах θ і $\Delta\theta$ виконується співвідношення $s \approx |g_{211}| \cdot \Delta\theta$.

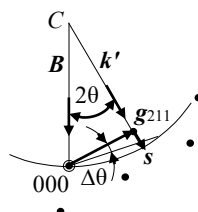


Рис. 2

Оскільки $\Delta\theta = \Delta\beta \cdot \sin \alpha$, а $|g_{211}| = \frac{1}{d_{211}} = \frac{\sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2}}{a_0}$, то

$$s = \Delta\beta \cdot \sin \alpha \cdot \frac{\sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2}}{a_0} = 0,012 \cdot \sin 30^\circ \cdot \frac{\sqrt{6}}{2,86} = 0,005 \text{ Å}.$$

Задача 8.22

а. Що називається глибиною різкості мікроскопа? б. Визначити глибину різкості електронного мікроскопа, для якого розрішення (по точках) становить 20 Å, а апертурний кут об'єктивної лінзи дорівнює $2 \cdot 10^{-3}$ рад.

Розв'язання

а. Глибиною різкості мікроскопа називається інтервал переміщень об'єкта h у напрямку, перпендикулярному до площини об'єкта, в якому деталі об'єкта відображаються досить різко.

б. Зважаючи на малий апертурний кут $\alpha_{об}$ об'єктивної лінзи електронного мікроскопа, глибину різкості h можна оцінити як відношення розрішення δ до апертурного кута $\alpha_{об}$:

$$h = \frac{\delta}{\alpha_{об}} = \frac{20}{2 \cdot 10^{-3}} \text{ \AA} = 10\,000 \text{ \AA}.$$

Задача 8.23

Дано електронно-мікроскопічне зображення тонкого кристала золота з дефектами упаковки (рис. 1). Дефекти упаковки розташовані в кристалі похило і перетинають верхню та нижню його поверхні. Площина зображення збігається з площиною кристала (001). Дефекти упаковки залягають у площинах $\{111\}$ Au. Визначити товщину кристала t .

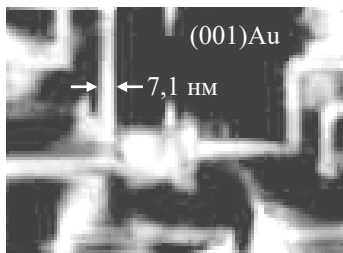


Рис. 1

Розв'язання

На рис. 2, а показано переріз кристала Au, проведений перпендикулярно площині дефекту упаковки. Ширина проєкції дефекту упаковки на площину зображення w та товщина кристала t пов'язані співвідношенням $t = w \cdot \tan \varphi$.

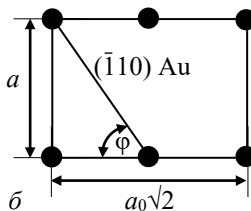
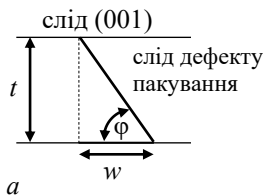


Рис. 2

Кут φ між площиною залягання дефекту упаковки (111) і поверхнею кристала, що збігається з площиною (001) Au, визначимо, використовуючи рис. 2, б.

На цьому рисунку показано перетин елементарної комірки золота площиною $(\bar{1}10)$. Неважко бачити, що $\tan \varphi = \sqrt{2}$ ($\varphi \approx 54,74^\circ$). Згідно рис. 1 ширина проєкції дефекту упаковки $w = 7,1$ нм. Отже, $t = w \cdot \tan \varphi = 7,1 \sqrt{2}$ нм ≈ 10 нм.

Задача 8.24

Дано схематичне зображення перерізу феромагнітної плівки площиною рисунка (рис. 1). Плівка містить суміжні

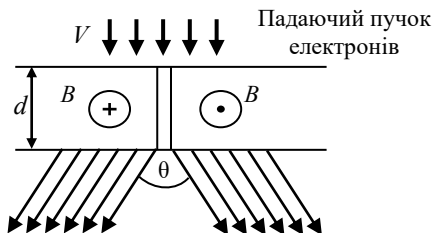


Рис. 1

180-градусні магнітні домени. Магнітна індукція $\mathbf{B}$ лівого домену спрямована перпендикулярно рисунку від спостерігача. Магнітна індукція $\mathbf{B}$ правого домену спрямована перпендикулярно малюнку до спостерігача. Електрони, що пройшли крізь ці домени, відхиляються магнітним полем доменів у протилежних напрямках. Це дає можливість отримати зображення доменної стінки (границі між доменами) при відповідному дефокусуванні об'єктивної лінзи.

Визначити кут θ між напрямками поширення електронів. Використовувати такі чисельні дані: заряд електрона $q = -1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; швидкість електрона $V = 1,9 \cdot 10^8$ м·с $^{-1}$; маса електрона $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг; індукція магнітного поля $B = 1,79$ Тл; товщина плівки $d = 150$ нм.

Розв'язання

Під час руху електрона зі швидкістю V в магнітному полі з індукцією B на електрон діє магнітна складова сили Лоренца F_m . (Рис. 2). Оскільки швидкість V перпендикулярна до індукції B , то $F_m = qVB$. Ця сила надасть електрону прискорення, яке викликає появу тангенціальної компоненти швидкості $\Delta V_\tau = a\Delta t$. Через кристал товщиною d електрон буде рухатися протягом часу $\Delta t = \frac{d}{V}$. За час Δt тангенціальна компонента швидкості:

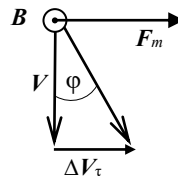


Рис. 2

$$\Delta V_\tau = a\Delta t = \frac{qBd}{m}.$$

Згідно рис. 2 и 1,

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\Delta V_\tau}{V} = \frac{qBd}{mV} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,79 \cdot 150 \cdot 10^{-9}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 1,9 \cdot 10^8} = 0,00025.$$

$$\varphi = \arctg 0,0025 = 0,014^\circ.$$

$$\theta = 2\varphi = 0,028^\circ.$$

Задача 8.25

Дано схематичне зображення перерізу феромагнітної плівки площиною малюнка (рис. 1). Плівка містить суміжні 180 - градусні магнітні домени, в яких вектор намагніченості M паралельний площині фольги і протилежний у напрямку доменам, які чергуються. Домени розділені стінками 1 і 2. Яка доменна стінка буде зображена на екрані мікроскопа у вигляді темної лінії (недолік електронів), а яка у вигляді світлої лінії (надлишок електронів), якщо:

а. З площиною зображення пов'язана площина АБ (зображення перефокусовано)?

б. З площиною зображення пов'язана площина СД (зображення нефокусовано)?

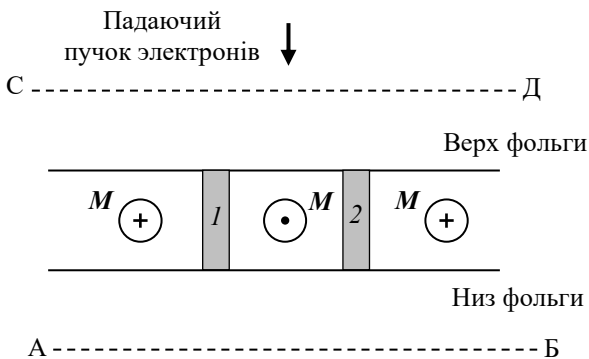


Рис. 1

Розв'язання

Під час руху електрона через плівку зі швидкістю V в магнітному полі з індукцією B на електрон діє магнітна складова сили Лоренца $F_m = q[V \cdot B]$, де q є заряд електрона (величина негативна). Ця сила викликає

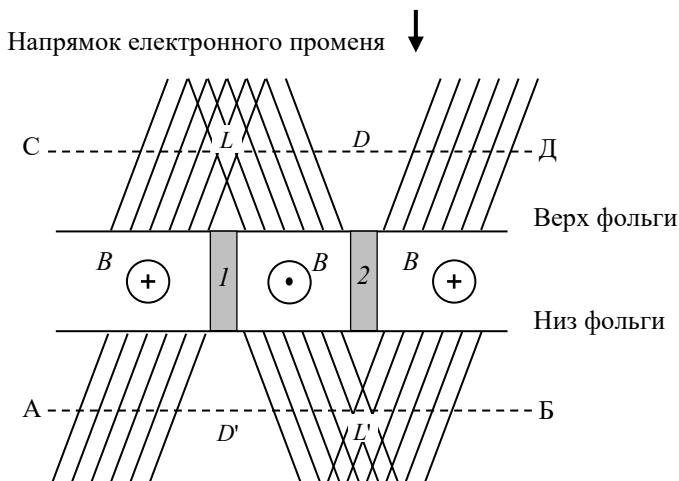


Рис. 2

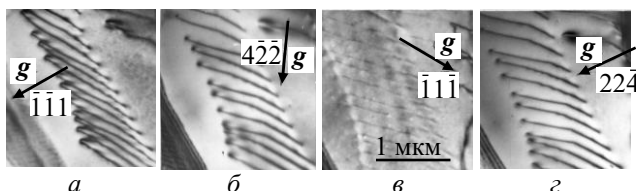
відхилення траєкторії руху електронів від початкового напрямку так, як показано на рис. 2. В результаті цього виникають області надлишку (L і L') та нестачі (D і D') електронів.

а. У разі перефокусування з площиною зображення пов'язана плоскість АБ (рис. 2). Доменній стінці 1 буде відповідати область нестачі електронів D' . Отже, на екрані мікроскопа доменна стінка 1 буде темною на сірому фоні. Доменній стінці 2 буде відповідати область надлишку електронів L' . Отже, на екрані мікроскопа доменна стінка 2 буде світлою на сірому фоні.

б. У разі недофокусування з площиною зображення пов'язана плоскість СД (рис. 2). Доменній стінці 1 буде відповідати область надлишку електронів L . Отже, на екрані мікроскопа доменна стінка 1 буде світлою на сірому фоні. Доменній стінці 2 буде відповідати область нестачі електронів D . Отже, на екрані мікроскопа доменна стінка 2 буде темною на сірому фоні.

Задача 8.26

Дано серію мікрофотографій дислокацій у кремнії. Вектор Бюргерса $\mathbf{b}$ дислокацій може приймати одне із трьох значень: $\frac{1}{2}[110]$, $\frac{1}{2}[101]$, $\frac{1}{2}[011]$. Мікрофотографії виконані при різних діючих відбиттях $\mathbf{g}$, зазначених на рисунку. Згасання контрасту має місце, коли $\mathbf{g} = \bar{1}1\bar{1}$. Знайти вектор Бюргерса дислокацій з умови згасання контрасту.



Розв'язання

Погасання контрасту від дислокації має місце тоді, коли порядок її зображення $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = 0$. Якщо $n \neq 0$, то дислокацію видно. Складемо таблицю величин n для наведених значень $\mathbf{g}$ і $\mathbf{b}$.

$\mathbf{b}$	$\mathbf{g}$			
	$\bar{1}\bar{1}1$	$\bar{1}1\bar{1}$	$22\bar{4}$	$4\bar{2}\bar{2}$
$\frac{1}{2}[110]$	-1	0	2	1
$\frac{1}{2}[101]$	0	-1	-1	1
$\frac{1}{2}[011]$	0	0	-1	-2

Скористаємося даними таблиці. Коли $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[110]$, то дислокація не видно тільки при $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}1$, що має місце на рисунку “в”.

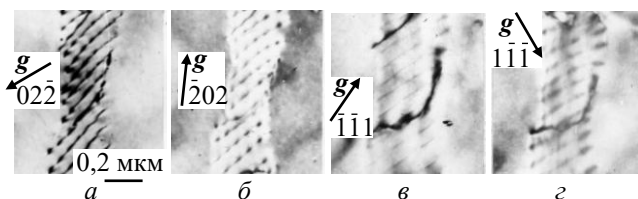
Коли $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[101]$, то згідно з таблицею, дислокація не повинна бути видно при $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}1$. Однак знімок, виконаний за $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}1$ (рис. а), демонструє високий контраст від дислокацій. Отже, $\mathbf{b} \neq \frac{1}{2}[101]$.

Аналогічно, якщо $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[011]$, то згідно з таблицею, дислокацію не повинно бути видно при $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}1$. Однак знімок, виконаний при $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}1$ на рис. а, демонструє високий контраст від дислокацій. Отже, $\mathbf{b} \neq \frac{1}{2}[011]$.

Висновок: $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[110]$.

Задача 8.27

Дано серію знімків дислокацій у кремнії, виконаних при різних діючих відбиттях $\mathbf{g}$ на рисунку. Вектор Бюргерса $\mathbf{b}$ дислокацій може приймати одне з чотирьох значень: $\frac{1}{2}[011]$, $\frac{1}{2}[101]$, $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ або $\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$. Згасання контрасту має місце тоді, коли $\mathbf{g} = \bar{2}02$ (рис. б), $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}1$ (рис. в) і $\mathbf{g} = 1\bar{1}\bar{1}$ (рис. г). Знайти вектор Бюргерса дислокацій з умови згасання контрасту.



Розв'язання

Повну дислокацію не видно, якщо порядок її зображення $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = 0$. Якщо $n \neq 0$, то дислокацію видно. Складемо таблицю величин n для наведених значень $\mathbf{g}$ і $\mathbf{b}$.

$\mathbf{b}$	$\mathbf{g}$			
	$02\bar{2}$	$\bar{2}02$	$\bar{1}\bar{1}1$	$1\bar{1}\bar{1}$
$\frac{1}{2}[011]$	0	1	0	-1
$\frac{1}{2}[101]$	-1	0	0	0
$\frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}0]$	1	1	0	-1
$\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$	-1	-1	0	1

Скористаємося даними таблиці. Якщо $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[011]$, то дислокацію мало б бути видно при $\mathbf{g} = \bar{2}02$ і при $\mathbf{g} = 1\bar{1}\bar{1}$, що не має місця на рисунках б і г. Відповідно, $\mathbf{b} \neq \frac{1}{2}[011]$.

Коли $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[101]$, то згідно з таблицею, дислокація повинна бути видна тільки при $\mathbf{g} = 02\bar{2}$, що має місце на рисунку а.

Аналогічні міркування показують, що $\mathbf{b} \neq \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}0]$ і $\mathbf{b} \neq \frac{1}{2}[1\bar{1}0]$.

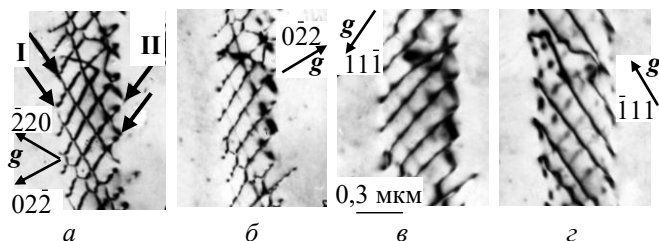
Висновок: $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[101]$.

Задача 8.28

Дана серія знімків дислокаційної сітки (границі обертання) в кристалі германію, виконаних при різних діючих відбиттях $\mathbf{g}$, які показані на рисунку. Дислокаційна сітка утворена системами дислокацій I та II,

що зображено на рисунку *a*. Погасання контрасту для дислокаційної системи I відбувається на знімках *б* і *в*, а для системи дислокацій II – на знімку *г*.

Вектор Бюргерса *b* дислокацій може приймати одне із чотирьох значень: $\frac{1}{2}[101]$, $\frac{1}{2}[011]$, $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ або $\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$. За умовою згасання контрасту потрібно знайти вектори Бюргерса дислокацій для систем I і II.



Розв'язання

Повну дислокацію не видно, якщо порядок її зображення $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = 0$. Якщо $n \neq 0$, то дислокацію видно. Складемо таблицю величин n для наведених значень *g* та *b*. Дислокації системи I відображаються на рис. *a* ($\mathbf{g} = \bar{2}20$) і рис. *г* ($\mathbf{g} = \bar{1}11$). Відповідно до таблиці, цій умові задовольняють дислокації з вектором Бюргерса $\frac{1}{2}[011]$, оскільки порядок зображення $n \neq 0$. Дислокації системи II відображаються на рис. *a* ($\mathbf{g} = \bar{2}20$), *б* ($\mathbf{g} = 0\bar{2}2$) та *в* ($\mathbf{g} = 11\bar{1}$). Відповідно до таблиці, цій умові задовольняють дислокації з вектором Бюргерса $\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$, оскільки порядок зображення $n \neq 0$.

Значення $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})$.

<i>b</i>	<i>g</i>			
	$\bar{2}20$	$0\bar{2}2$	$11\bar{1}$	$\bar{1}11$
$\frac{1}{2}[101]$	-1	1	0	0
$\frac{1}{2}[011]$	1	0	0	1
$\frac{1}{2}[\bar{1}10]$	2	-1	0	1
$\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$	-1	2	-1	0

Висновок. Для дислокацій системи I вектор Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[011]$.
 Для дислокацій системи II вектор Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[0\bar{1}1]$.

Задача 8.29

Дано серію мікрофотографій (рис. 1) петель часткових дислокацій Шоклі, які лежать у площині (111) кристала карбіду кремнію (β -SiC, решітка ГЦК). Внизу кожної мікрофотографії наведена відповідна картина мікродифракції (контраст інвертований) і відзначена орієнтація дифракційного вектора $\mathbf{g}$.

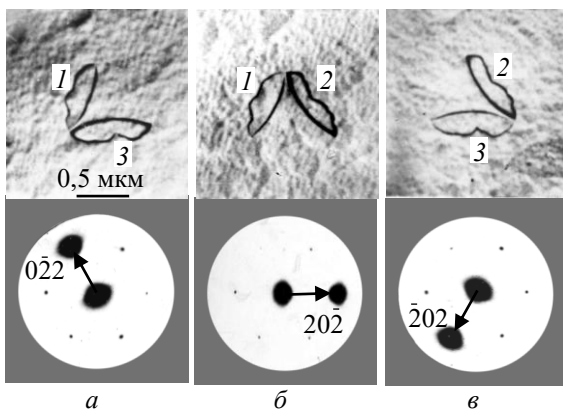


Рис.1

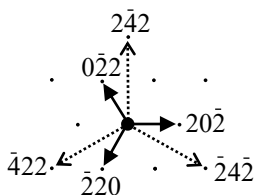


Рис. 2

Мікрофотографії виконані у двопроменевому наближенні за таких умов, коли для однієї з петель порядок зображення $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = 0$. Знайти значення векторів Бюргерса для дислокаційних петель 1, 2 та 3.

Розв'язання

Для часткових дислокацій Шоклі вектор Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{6}\langle 112 \rangle$. Він

лежить у площині дислокаційної петлі. Умови невидимості дислокаційної петлі $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = 0$ відповідає така орієнтація вектора Бюргерса $\mathbf{b}$, коли він перпендикулярний дифракційному вектору $\mathbf{g}$. За умовою завдання вектора $\mathbf{b}$, $\mathbf{g}$ та дислокаційні петлі лежать у плоскості (111). Отже, серед усіх можливих векторів Бюргерса типу $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$, треба вибрати той, який лежить площині (111) і перпендикулярний даному дифракційному вектору $\mathbf{g}$.

Скористаємося перетином (111) зворотної решітки ГЦК структури (рис. 2). На цій схемі суцільними стрілками відзначимо дифракційні вектори, які вказані на картинах мікродифракції рис. 1 а, б і в. Пунктирними стрілками відзначимо перпендикулярні їм вектори.

Згідно рис. 1, дифракційному вектору $0\bar{2}2$ перпендикулярний вектор $\bar{4}22$, який задає напрямок $\bar{2}11$. Отже, для дислокаційної петлі 2, яка не видно на рис. 1 а, вектор Бюргерса $\mathbf{b}_2 = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$.

Дифракційному вектору $20\bar{2}$ перпендикулярний вектор $\bar{2}42$, який задає напрямок $1\bar{2}1$. Отже, для дислокаційної петлі 3, яку не видно на рис. 1 б, вектор Бюргерса $\mathbf{b}_3 = \frac{1}{6}[1\bar{2}1]$.

Дифракційному вектору $20\bar{2}$ перпендикулярний вектор $\bar{2}42$, який задає напрямок $1\bar{2}1$. Отже, для дислокаційної петлі 1, яку не видно на рис. 1 в, вектор Бюргерса $\mathbf{b}_1 = \frac{1}{6}[11\bar{2}]$.

Задачі для самостійного розв'язання

1) Визначити довжину хвилі λ електрона при прискорювальній напрузі електронної гармати $U = 200$ кВ без урахування (а) та з урахуванням (б) релятивістських ефектів.

2) Проїшовши різницю потенціалів $U = 20$ кВ, електрон влітає в однорідне магнітне поле з індукцією $B = 0,5$ Тл, яке перпендикулярно до його ліній індукції. Визначити радіус траєкторії електрона.

3) Побудувати зображення плоского предмета АВ, встановленого перпендикулярно до головної оптичної осі збираючої лінзи у випадку, коли відстань x від предмета до лінзи більше фокусної відстані F , але менше $3F$. Дати характеристику отриманого зображення. Визначити лінійне збільшення побудованого зображення.

4) Лінійне збільшення збираючої лінзи (лупи) $M_l = 7$. Визначити фокусну відстань лупи F .

5) Визначити величину оптимальної кутової апертури α_{opt} і граничне розрішення електронного мікроскопа δ при прискорювальній напрузі електронної гармати $U = 80$ кВ і коефіцієнту сферичної аберації $C_s = 2$ мм.

6) Визначити показник заломлення кристала n для електронів при прискорюючій напрузі електронної гармати $U = 75$ кВ. Внутрішній потенціал кристала V_0 постійний і дорівнює 20 В.

7) Визначити показник заломлення кристала n для електронів при прискорюючій напрузі електронної гармати $U = 75$ кВ. Внутрішній потенціал кристала V_0 постійний і дорівнює 20 В.

8) Визначити радіус сфери Евальда k електронів при прискорювальній напрузі електронної гармати $U = 80$ кВ.

9) Скласти таблицю величин $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})$ для наведених значень $\mathbf{g}$ і $\mathbf{b}$.

$\mathbf{b}$	$\mathbf{g}$			
	$\bar{1}\bar{1}1$	$\bar{1}1\bar{1}$	$22\bar{4}$	$4\bar{2}\bar{2}$
$\frac{1}{2}[110]$				
$\frac{1}{2}[101]$				
$\frac{1}{2}[011]$				

10) Визначити глибину різкості електронного мікроскопа, для якого розрішення (по точках) становить $15 \text{ \AA}$, а апертурний кут об'єктивної лінзи дорівнює $2,2 \cdot 10^{-3}$ рад.

ДОДАТОК

Розрахунок міжплощинних відстаней $d(\text{\AA})$ і кутів $\varphi(^{\circ})$

Кубічна система

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}\right)}}; \quad (\text{Д.1})$$

$$\varphi = \frac{180}{\pi} \cdot \arccos \left(\frac{h_1 \cdot h_2 + k_1 \cdot k_2 + l_1 \cdot l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \cdot (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \right). \quad (\text{Д.2})$$

Гексагональна система

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{4 \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2)}{3 \cdot a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2\right)}}. \quad (\text{Д.3})$$

$$\varphi = \frac{180}{\pi} \cdot \arccos \left(\frac{h_1 \cdot h_2 + k_1 \cdot k_2 + 0,5 \cdot (h_1 \cdot k_2 + h_2 \cdot k_1) + 0,75 \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2 \cdot l_1 \cdot l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 \cdot k_1 + 0,75 \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2 \cdot l_1^2\right)}} \times \frac{1}{\sqrt{\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 \cdot k_2 + 0,75 \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2 \cdot l_2^2\right)}} \right). \quad (\text{Д.4})$$

Тетрагональна система

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2\right)}}; \quad (\text{Д.5})$$

$$\varphi = \frac{180}{\pi} \cdot \arccos \left(\frac{\frac{1}{a^2} (h_1 \cdot h_2 + k_1 \cdot k_2) + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \cdot l_1 \cdot l_2}{\sqrt{\left(\frac{1}{a^2} \cdot (h_1^2 + k_1^2) + \left(\frac{l_1}{c}\right)^2\right) \cdot \left(\frac{1}{a^2} \cdot (h_2^2 + k_2^2) + \left(\frac{l_2}{c}\right)^2\right)}} \right). \quad (\text{Д.6})$$

Ромбична система

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)}}; \quad (\text{Д.7})$$

$$\varphi = \frac{180}{\pi} \cdot \arccos \left(\frac{\frac{h_1 \cdot h_2}{a^2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{b^2} + \frac{l_1 \cdot l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)} \cdot \sqrt{\left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}} \right). \quad (\text{Д.8})$$

Моноклинна система

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2 \cdot (\sin(\beta))^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot (\sin(\beta))^2} + \frac{-2 \cdot h \cdot l \cdot (\cos(\beta))}{a \cdot c \cdot (\sin(\beta))^2}\right)}}; \quad (\text{Д.9})$$

$$\varphi = \frac{180}{\pi} \cdot \arccos \left(\frac{\frac{h_1 \cdot h_2}{a^2} + \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot (\sin(\beta))^2}{b^2} + \frac{l_1 \cdot l_2}{c^2} + \frac{-(l_1 \cdot h_2 + h_1 \cdot l_2) \cdot \cos(\beta)}{a \cdot c}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2 \cdot (\sin(\beta))^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2} + \frac{-2 \cdot h_1 \cdot l_1 \cdot \cos(\beta)}{a \cdot c}\right)}} \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2 \cdot (\sin(\beta))^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2} + \frac{-2 \cdot h_2 \cdot l_2 \cdot \cos(\beta)}{a \cdot c}\right)}} \right). \quad (\text{Д.10})$$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Electron microscopy of thin crystals / P.B. Hirsch [and etc.]. - London: Butterworths, 1965. - 574 p.
2. Heidenreich R.D. Хейденрайх Р. Fundamentals of transmission electron microscopy / R.D. Heidenreich. - New York, London, Sydney: Interscience publishers, 1964. - 471 p.
3. Tomas G. Transmission electron microscopy of materials / G. Tomas, M.J. Goringe. - New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons, 1979. - 317 p.
4. Куницький Ю. А. Електронна мікроскопія / Ю.А. Куницький, Я. І. Купіна. - Київ: Либідь, 1998. - 392 с.
5. Shindo D. Analytical electron microscopy for materials Science / D. Shindo, T. Oikawa. - Tokyo: Springer, 2002. - 249 p.
6. Fultz B. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials / B. Fultz, J. Howe. - Berlin: Springer, 2008. - 903 p.
7. Schimmel G. Elektronenmikroskopische methodic / G. Schimmel. - Berlin: Springer-Verlag, 1969. - 300 p.
8. Practical Methods in electron microscopy / Glauert A.M. [and etc.]; Edited by A.M. Glauert.- Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972. - 375 p.
9. Структура і фізичні властивості твердого тіла: лабораторний практикум / О.Г. Алавердова [та ін.]; за ред. Л.С. Палатника. - Київ: Вища школа, 1992. -311 с.
10. Kolosov V. Yu. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films / V. Yu. Kolosov, A. R. Thölén // Acta Mater., 2000. - V.48. - 1829-1840.
11. Spense J. C. H. Experimental high-resolution electron microscopy / J. C. H. Spense. - Oxford: Clarendon Press, 1981. - 320 p.
12. Menter J. M. The direct study by electron microscopy of crystal lattices and their imperfections / J. M. Menter // Proc. Roy. Soc. London, 1956. - A 236. - P. 119-135.

13. Bagmut A. G. Structure and magnetic state of films, deposited by laser sputtering of nickel / A. G. Bagmut, I. G. Shipkova, V. A. Zhuchkov // *Functional Materials*, 2009. – V. 16, № 4. – P. 405–411.
14. Güntherodt H.-J. Glassy Metals I. Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization / H.-J. Güntherodt, H. Beck. – New York : Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1981. – 225 p.
15. Lockwood E. H. A Book of Curves / E. H. Lockwood. – Cambridge : University Press, Cambridge, 1967. – 198 p.
16. Bagmut A. G. Coherent Crystallization of Amorphous Films According to *In Situ* Transmission Electron Microscopy Data / A. G. Bagmut, A. V. Taran // *J. Adv. Microsc. Res.*, 2013. – V. 8, № 1. – P. 57–60.
17. Bagmut A. G. Kinetics of autoepitaxial crystal growth in amorphous films of Cr_2O_3 / A. G. Bagmut, I. A. Bagmut // *Journal of Crystal Growth*, 2019. – V. 517, P. 68–71.
18. Bagmut A. G. Morphology and kinetics of crystals growth in amorphous films of Cr_2O_3 , deposited by laser ablation / A. G. Bagmut // *Journal of Crystal Growth*, 2018. – V. 492, № 6. – P. 92–97.
19. Bagmut A. G. Layer, island and dendrite crystallizations of amorphous films as analogs of Frank–van der Merwe, Volmer–Weber and Stranski–Krastanov growth modes / A. G. Bagmut // *Functional Materials*, 2019. – V. 26, № 1. – P. 6–15.
20. Bauer E. Recent advances in epitaxy / E. Bauer, H. Poppa // *Thin Solid Films*, 1972. – V. 12, № 1. – P. 167–185.
21. Bagmut A. G., Bagmut I. A. Kinetics of electron beam crystallization of amorphous films of Yb_2O_3 / A. G. Bagmut, I. A. Bagmut // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020.- V. 547, 1 November 2020.
22. Bagmut O. G., Bagmut I. O. Introduction to Transmission Electron Microscopy «*In Situ*» [Електронний ресурс]: навч. посібник / О. G. Bagmut, I. A. Bagmut; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Електрон. текст. дані. – Харків, 2024. – 171 с. – URI: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/75917>

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОСВІЧУВАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ.....	6
1.1. Електронний промінь.....	6
1.2. Заломлення електронних променів.....	8
1.3. Фокусування електронних променів.....	9
1.4. Недосконалості (аберації) магнітних лінз.....	13
1.5. Граничне розрішення ПЕМ.....	15
1.6. Глибина різкості ПЕМ.....	18
1.7. Розсіювання електронів.....	20
1.7.1. Пружне розсіювання електронів на ізольованому атомі.....	20
1.7.2. Розсіювання електронів на елементарній комірці кристала.....	21
1.7.3. Сфера Евальда та дифракційна помилка.....	22
1.7.4. Вплив структурного фактора на дифракцію електронів.....	25
1.7.5. Амплітуда хвилі, дифрагованої на досконалому кристалі.....	28
Контрольні запитання.....	31
2. ПРОСВІЧУВАЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ МІКРОСКОП.....	32
2.1. Основні складові ПЕМ.....	32
2.2. Режими роботи мікроскопа.....	33
2.3. Калібрування ПЕМ.....	38
2.3.1. Калібрування збільшення.....	38
2.3.2. Калібрування кута повороту мікроскопічного зображення відносно дифракційної картини.....	39
2.3.3. Визначення дифракційної постійної мікроскопа, який працює в режимі електронографа.....	40
2.3.4. Визначення дифракційної постійної мікроскопа, який працює в режимі мікродифракції.....	41
Контрольні запитання.....	45
3. КОНТРАСТ ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНОГО ЗОБРАЖЕННЯ.....	46
3.1. Товщинний контраст.....	47

3.2. Дифракційний контраст.....	51
3.2.1. Смуги товщинних контурів.....	51
3.2.2. Смуги згинальних контурів.....	55
3.2.3. Деформаційний контраст від недосконалих кристалів.....	59
3.3. Фазовий контраст.....	62
3.3.1. Зображення площин кристалічних ґрат.....	62
3.3.2. Муарові смуги.....	66
3.4. Магнітний контраст (лоренцева мікроскопія).....	71
Контрольні запитання.....	76
4. ФАЗОКОНТРАСТНІ ЗОБРАЖЕННЯ ДЕФЕКТІВ	
У КРИСТАЛАХ Sb_2S_3	77
4.1. Питання методики.....	78
4.1.1. Отримання та кристалізація плівок.....	78
4.1.2. Зображення площин та дефокусування об'єктивної лінзи мікроскопа	80
4.2. Дефекти упаковки у кристалах Sb_2S_3	85
4.3. Границі зерен у кристалах Sb_2S_3	90
4.3.1. Малокутові границі.....	90
4.3.2. Висококутові границі.....	94
Контрольні запитання.....	99
5. СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ЯКІ ІНІЦІЙОВАНІ ВПЛИВАМИ «IN SITU».....	100
5.1. Об'ємні зміни при фазових перетвореннях.....	100
5.1.1. Визначення відносної зміни густини речовини.....	101
5.1.2. Статистичний аналіз результатів вимірів.....	103
5.2. Теплова ініціація структурних змін.....	108
5.2.1. Термічна деструкція фторопластових плівок.....	108
5.2.2. Кристалізація та деструкція плівок аморфного ренію.....	111
5.3. Поліморфне перетворення у плівках нікелю	113
5.3.1. Структурно-фазовий стан плівок Ni	115
5.3.2. Перетворення під час відпалу.....	117
5.3.3. Зміни густини та магнітних характеристик.....	119
Контрольні запитання.....	123

6. ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНА КІНЕМАТОГРАФІЯ «IN SITU» КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ ПЛІВОК.....	124
6.1. Класифікація перетворень при електронно-променевій кристалізації.....	124
6.1.1. Кристалізаційні моди.....	124
6.1.2. Відносна довжина кристалізації.....	128
6.2. Отримання плівок та відеореєстрація кристалізації «in situ»....	129
6.3. Шарова поліморфна кристалізація.....	131
6.3.1. Дископодібні кристали.....	131
6.3.2. Серпоподібні кристали.....	134
6.3.3. Голчасті кристали.....	138
6.3.4. Автоепітаксія.....	141
6.3.5. Про рух границі кристал - аморфна фаза при шаровій поліморфній кристалізації.....	145
6.4. Острівцева поліморфна кристалізація (ОПК).....	148
6.4.1. Кристалізація аморфних плівок діоксиду цирконію.....	148
6.4.2. Кристалізація аморфних плівок $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$	151
6.5. Дендритна поліморфна кристалізація.....	154
6.5.1. Кінетика двостадійної кристалізації аморфних плівок HfO_2	157
6.5.2. Кінетика одностадійної кристалізації аморфних плівок HfO_2	159
6.5.3. Геометричний відбір серед кристалів, які формують дендритні гілки HfO_2	161
Контрольні запитання.....	164
7. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ.....	165
Лабораторна робота 7.1. Вивчення пристрою та режимів роботи електронного мікроскопа.....	166
Лабораторна робота 7.2. Калібрування електронного мікроскопа.....	177
Лабораторна робота 7.3. Кристалографічний аналіз електронно-мікроскопічних знімків.....	192

Лабораторна робота 7.4. Визначення вектора Бюргерса дислокацій.....	201
Лабораторна робота 7.5. Аналіз знімків з інтерференційним контра- стом (картини Муара).....	207
8. ЗАДАЧІ З РОЗВ'ЯЗАННЯМИ.....	215
ДОДАТОК.....	255
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	257

Навчальне видання

БАГМУТ Олександр Григорович

ОСНОВИ ПРОСВІЧУВАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

Навчальний посібник
для студентів технічних спеціальностей

Відповідальна за випуск проф. Любченко О. А.
Роботу до видання рекомендувала проф. Любченко О. А.

В авторській редакції

План 2025 р., поз. 72

Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 15,6.

Видавничий центр НТУ «ХП».

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2

Електронне видання