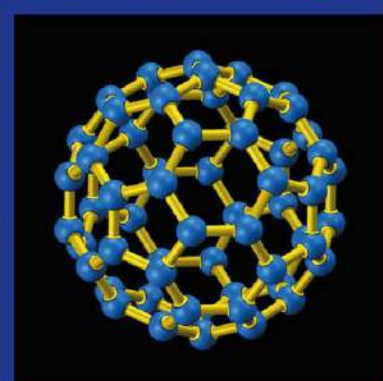
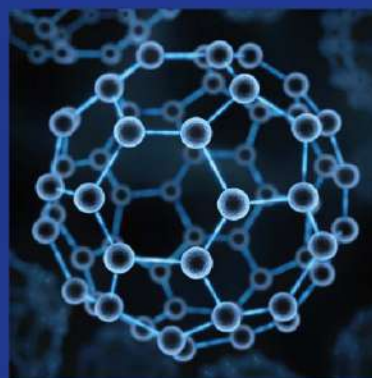


# НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Р.В. Зайцев, М.В. Кіріченко,  
Л.В. Зайцева, Г.С. Хрипунов,  
А.М. Дроздов, Г.А. Дроздова

## МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТОНКИХ ПЛІВОК



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

Р.В. Зайцев, М.В. Кіріченко  
Л.В. Зайцева, Г.С. Хрипунов  
А.М. Дроздов, Г.А. Дроздова

## **МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТОНКИХ ПЛІВОК**

Підручник

Харків, 2021

УДК 620.187

М 54

**Автори:**

**Зайцев Р.В., Кіріченко М.В., Зайцева Л.В., Хрипунов Г.С.,  
Дроздов А.М., Дроздова Г.А.**

**Зайцев Р.В.**

М 54 Методи дослідження структури тонких плівок : підручник /  
Р.В. Зайцев, М.В. Кіріченко, Л.В. Зайцева та ін. – Харків: ФОП  
Бровін О.В., 2021. – 320 с.  
ISBN 978-617-8009-16-8

Книга являє собою підручник для студентів старших курсів вищих навчальних закладів, присвячений найсучаснішим методам дослідження поверхні твердого тіла - скануючій електронній та зондовій мікроскопії. У підручнику представлена сучасна наукова інформація про можливості атомно-силової та електронної скануючої мікроскопії. Наведено характерні особливості методик атомно-силової мікроскопії, які дозволяють отримувати додаткову інформацію про властивості досліджуваних об'єктів. Розглянуто принцип роботи електронного скануючого мікроскопа і приклади реалізації різних методик для дослідження мікроскопічних об'єктів. Продемонстровані методичні прийоми усунення спотворень одержуваних зображень.

Іл. 258. Табл. 9. Бібліогр.: 94 назв.

**УДК 620.187**

ISBN 978-617-8009-16-8

© Р.В. Зайцев, М.В. Кіріченко,  
Л.В. Зайцева, Г.С. Хрипунов,  
А.М. Дроздов, Г.А. Дроздова, 2021

## РОЗДІЛ I. Електронографічні методи

### 1. Вступ до електронографії

Електронографія це один з розділів структурного аналізу, який використовується поряд з рентгенографією, нейтронографією й електронною мікроскопією. Основне завдання цих методів проведення структурного аналізу й установлення зв'язки між структурою й фізичними властивостями досліджуваного об'єкта.

Під структурою розуміють: фазовий склад зразка, розподіл фаз за об'ємом досліджуваного об'єкта, наявність текстури, внутрішніх напружень, розміри областей когерентного розсіювання в кожній із присутніх фаз та ін. Якщо відомий зв'язок між структурою й електрофізичними властивостями об'єкта, то можна розробити такі методи зміни структури об'єкта, які приведуть до одержання необхідних нам властивостей. Структуру визначають, вивчаючи картину розсіювання рентгенівських променів, електронів або нейтронів на досліджуваному об'єкті.

#### 1.1. Хвильові властивості електронів

В 1924 році Де-Бройль висловив гіпотезу, що кожній частці масою  $m$ , що рухається зі швидкістю  $v$ , можна приписати певну довжину хвилі.

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

де  $p = mv$  (1.2)

– імпульс електрона, а  $h$  – постійна Планка.

У рівнянні (1.1) фігурує швидкість  $v$ , отже, у випадку електронографії, де в якості зондувального випромінювання використовується пучок електронів, довжину хвилі  $\lambda$  можна змінювати, міняючи прискорювальну різницю потенціалів  $U$ . Залежність довжини хвилі від прискорювальної напруги  $U$  можна вивести (у нерелятивістському випадку, коли напруга, що прискорює, не більш 100 кВ) із закону збереження енергії й рівняння Де-Бройля ( $e$  – заряд електрона):

$$\begin{cases} eU = \frac{mv^2}{2} \\ \lambda = \frac{h}{mv} \end{cases} \quad (1.3)$$

Розв'язавши цю систему, відносно  $\lambda$  одержимо таку формулу:

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{U}}, \quad (1.4)$$

де:  $\lambda$  – довжина хвилі в  $\text{Å}$ ;  $U$  – прискорювальна різниця потенціалів у вольтах.

У релятивістському випадку (електронографія із прискорювальною напругою до 2 МВ) система (1.3) буде мати вигляд:

$$\begin{cases} (E_0 + eU)^2 = E_0^2 + (p \cdot c)^2 \\ \lambda = \frac{h}{p} \end{cases}, \quad (1.5)$$

де  $E = E_0 + eu$  – повна енергія;  $c$  – швидкість світла;  $E_0 = mc^2$  – енергія спокою, а  $m$  – маса спокою електрона.

Розв'язок цієї системи дає релятивістську залежність довжини хвилі електронів від прискорювальної напруги:

$$\lambda_r = \frac{h \cdot c}{\sqrt{(eU)^2 + 2eU \cdot mc^2}}, \quad (1.6)$$

На рис. 1.1 наведені залежності довжини хвилі електронів від прискорювальної напруги, розраховані по формулах (1.4) і (1.6). Порівняння графіків показує, що при напругах, що перевищують 50 кВ, має сенс для прецизійних розрахунків використовувати релятивістське співвідношення (1.6).

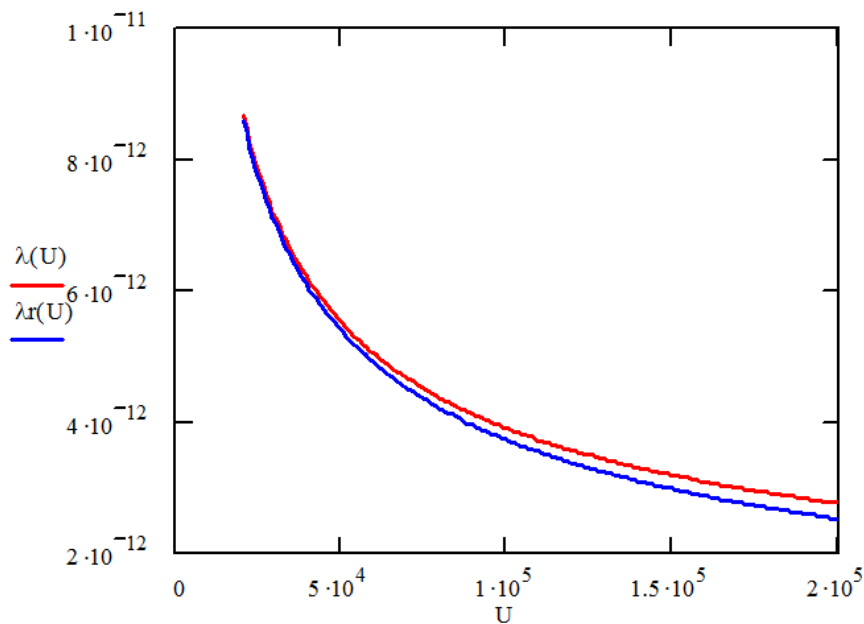
Передаючи електрону ту або іншу енергію, ми одержуємо для зондувального випромінювання в електронографії різні довжини хвиль у діапазоні від одиниць до сотих часток Å.

## 1.2. Історія виникнення електронографії

Початком розвитку структурного аналізу можна вважати 1914 рік, коли Лауе провів перші експерименти, опромінюючи монокристал поліхроматичним рентгенівським випромінюванням, і одержав дифракційну картину, яку згодом почали йменувати – лауеграма.

В 1927 році були проведені перші дослідження Девісоном і Джермером, у яких вони намагалися одержати електронограму на відбиття від монокристала Ni. У своїх експериментах вони використовували прискорювальну напругу порядку 100 В ( $\lambda$  довжина хвилі порядку 1 Å, див. формулу (1.4)), однак електронограми в цьому випадку не вийшло. У той же період у дослідженнях Томсона при кіловольтних прискорювальних напругах досліджувалася тонка плівка золота на просвіт, і були отримані перші електронограми.

Слід розрізняти електронографію повільних електронів (LEED – Low Energy Electron Diffraction), напруга, що прискорює, становить сотні вольтів, а відповідні довжини хвиль електронів порівнянні з довжинами хвиль рентгенівського випромінювання (порядку одиниць Å) і електронографію швидких електронів (прискорювальні напруги від десятків до сотень кіловольт і вище, при цьому довжини хвиль порядку сотих часток Å і менше), яка й буде вивчатися в пропонованому курсі.



$\lambda(U)$  – розрахована по формулі (1.4);  
 $\lambda_r(U)$  – розрахована по формулі (1.6).

Рис 1.1 - Залежність довжини хвилі електронів від прискорювальної напруги

### 1.3. Взаємодія електронів з речовиною

Визначальною характеристикою взаємодії електронів з речовиною, є атомна амплітуда, але вона не реєструється приладами. Тому звичайно користуються інтенсивністю розсіювання. Атомна амплітуда позначається буквою  $f$ , а інтенсивність розсіювання –  $I \sim f^2$ . Для рентгенографії  $f_{\text{рґ}} \sim 10^{-11}$  см, а для електроннографії  $f_{\text{ер}} \sim 10^{-8}$  см, а інтенсивності відповідно  $\sim 10^{-22}$  і  $\sim 10^{-16}$ , тобто  $(f_{\text{рґ}} : f_{\text{ер}})^2 = 10^{-22} : 10^{-16} = 1 : 10^6$ . Як бачимо, інтенсивність розсіяного рентгенівського випромінювання в  $10^6$  разів менше, ніж інтенсивність розсіювання електронів. Тобто взаємодія електронів з речовиною в  $10^6$  сильніше рентгенівського випромінювання, тому всі прилади, у яких використовуються електронні пучки – вакуумні прилади, що працюють при тиску залишкових газів не більше  $P \sim 10^{-5}$  Па.

### 1.4. Відмінності між рентгенографією й електроннографією

Розглянемо деякі відмінності між рентгенографією й електроннографією.

1. Рентгенівські промені – це електромагнітні хвилі з малою довжиною хвилі, тому їх не можна відхиляти ні електричним, ні магнітним полем, тоді як електронні пучки – це потоки заряджених часток, які можна відхиляти як електричними, так і магнітними полями.

2. Розміри досліджуваних об'єктів: у рентгенографії це зразки міліметрових розмірів, а в електронографії швидких електронів товщина зразків не повинна перевищувати  $1000 \text{ \AA}$  (тонкі плівки).

3. Час експозиції (час реєстрації дифракційної картини розсіювання) також буде різним: у рентгенографії – хвилини, в електронографії – секунди.

4. У рентгенографії значення кута розсіювання  $\theta$  лежить у межах від  $0^\circ$  до  $90^\circ$ , а в електронографії суттєво менше.

### 1.5. Кут розсіювання в електронографії

З'ясуємо, у яких межах кута розсіювання  $\theta$  фіксується електронограма. Значення кута розсіювання можна оцінити в такий спосіб.

Рівняння Вульфа-Брегга для дифракції електронів на кристалічній решітці, також як і в рентгенографії, має вигляд:

$$2d \sin\theta = \lambda, \quad (1.7)$$

де  $d$  – величина міжплощинних відстаней кристалічних об'єктів, звідки:

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} \leq 1. \quad (1.8)$$

В електронографії швидких електронів довжина хвилі (при прискорювальній різниці потенціалів  $U \sim 50 \text{ кВ}$  (див. співвідношення (1.4)) становить  $\lambda \sim 0.05 \text{ \AA}$ ; величина міжплощинних відстаней у реальних кристалах  $d$  порядку  $1 - 5 \text{ \AA}$ , отже, з (1.8) одержимо:  $\sin\theta \sim 0,01 - 0,05$ . Це відповідає максимальному куту  $\theta \sim 0,05$  радіан, тобто  $\sim 3^\circ$ .

Можна оцінити кут розсіювання в електронографії також по зміні атомної амплітуди розсіювання  $f$  електронів залежно від  $\sin\theta/\lambda$ . Дифракційна картина звичайно фіксується при таких значеннях  $\sin\theta/\lambda$ , де значення  $f$  ще велике. Із графіка, наведеного на рис. 1.2, видно, що цим значенням  $f$  відповідають значення  $\sin\theta/\lambda$  аж до значення  $\sin\theta/\lambda \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ .

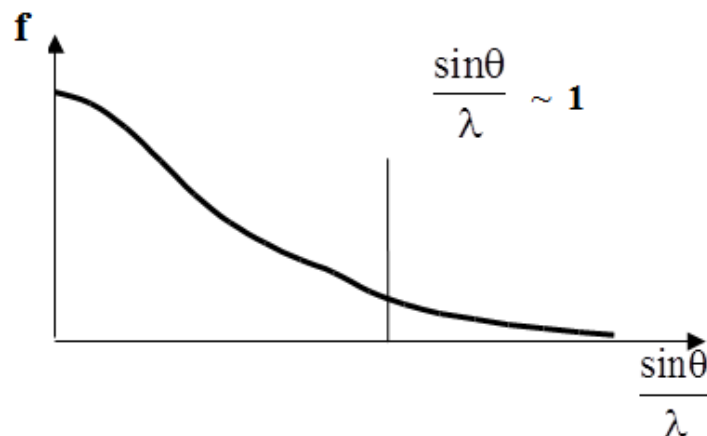


Рис. 1.2 - Залежність атомної амплітуди від  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$

Отже, при довжині хвилі електронів  $\lambda$  порядку  $\sim 0.05 \text{ \AA}$  для  $\sin\theta$  одержимо величину також порядку  $\sim 0,05$ , а це буде означати, що в силу малості синуса і кут  $\theta$  буде порядку  $\sim 0,05$  радіан або  $\theta \sim 3^\circ$ .

Таким чином, ми бачимо, що вся дифракційна картина реєструється під дуже малими кутами.

Схема зйомки в електронографі в спрощеному вигляді наведена на рис. 1.3, звідки видно, що

$$\text{tg}2\theta = \text{tg}6 \approx 0,1.$$

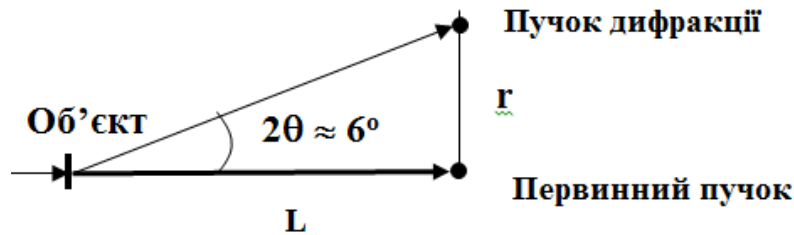


Рис. 1.3 - Спрощена схема зйомки об'єкта

Тобто

$$\text{tg}2\theta = \frac{r}{L} = 0,1.$$

Отже, щоб на електронограмі відстань  $r$  від первинного пучка до пучка, що продифрагував, було близько 70 мм, у конструкції електронографа відстань  $L$  від зразка до екрана повинна бути порядку 700 мм.

### 1.6. Фізичне розширення дифракційних ліній

Зіставимо фізичне розширення дифракційних ліній в електронографії й рентгенографії для об'єктів з областями когерентного розсіювання (ОКР)  $D = 10 \text{ \AA}$ . Зі співвідношення Селякова-Шерера маємо для розширення дифракційного максимуму  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cdot \cos\theta} \quad (1.9)$$

Зйомка об'єкта з такими ОКР у рентгенівській камері Дебая (кут  $\theta$  лежить у межах від  $0^\circ$  до  $90^\circ$ , тобто в середньому  $\cos\theta \sim 0,5$ , довжина хвилі рентгенівського випромінювання  $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ ) у цьому випадку розширення дифракційної лінії в радіанах складе 0,2 рад, тобто  $12^\circ$  і на рентгенівській дебаєграмі ширина дифракційної лінії складе 12 мм (у камері Дебая кожний мм рентгенограми відповідає одному градусу кута  $\theta$ ). Природно, що дифракційна лінія шириною 12 мм на дебаєграмі практично не буде спостерігатися.

При зйомці в електронографі для кутів розсіювання  $\theta \sim 3^\circ$ , (тобто  $\cos\theta \sim 1$ ), довжина хвилі електронів  $\lambda \sim 0.05 \text{ \AA}$ , за формулою (1.9) одержимо величину



розширення в радіанах  $\beta = 0,005 \sim 0,3^\circ$ , а це значить, що вийдуть досить тонкі лінії. При постійній електронографі  $L = 700$  мм ширина дифракційної лінії буде дорівнювати  $\beta L = 3,5$  мм, тобто така лінія буде ще помітна.

### 1.7. Одержання дифракційної картини

Одержання дифракційної картини в електронографії можна описати за допомогою побудови Евальда.

Побудова Евальда, як показано на рис. 1.4, проводиться в такий спосіб:

1. Будуємо зворотну решітку;
2. Вибираємо будь-який вузол у зворотній решітці й призначаємо його нульовим вузлом 000;
3. Від нульового вузла в напрямку, зворотному до падаючого пучка зондувального випромінювання, відкладається радіус-вектор довжиною  $R = 1/\lambda$ . Отримана точка є центром сфери Евальда;
4. З отриманого центру описуємо сферу Евальда радіусом  $R$ .

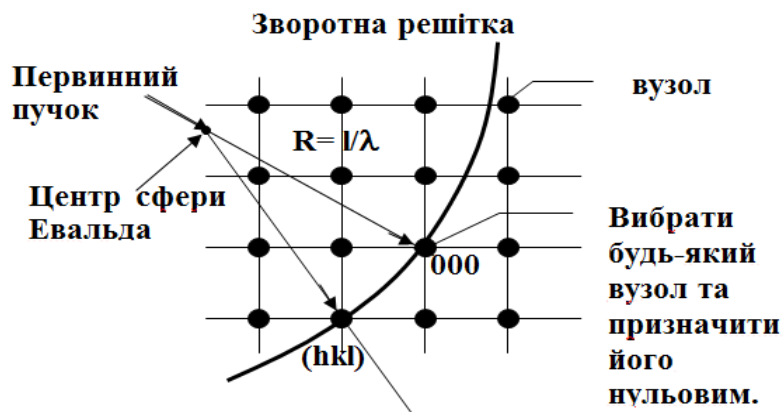


Рис. 1.4 - Побудова сфери Евальда

Точки перетину сфери Евальда з вузлами зворотної решітки дають напрямки, у яких на електронограмі (рентгенограмі) формуються дифракційні максимуми.

### 1.8. Форма вузлів зворотної решітки

Дифракційні максимуми – це вузли зворотної решітки. Форма цих максимумів (вузлів) визначається формою кристала, що опромінюється, відповідно до інтерференційного рівняння Лауе:

$$I \sim \frac{\sin^2 \pi M_1 h}{\sin^2 \pi h} \cdot \frac{\sin^2 \pi M_2 k}{\sin^2 \pi k} \cdot \frac{\sin^2 \pi M_3 l}{\sin^2 \pi l}, \quad (1.10)$$

де:  $M_1, M_2, M_3$  – число центрів, що розсіюють, (або розміри) у відповідних напрямках монокристала, що опромінюється, у прямому просторі, а  $h, k, l$  – поточні координати (безперервні величини, аналоги координат  $x, y, z$  у прямому просторі) інтерференційного максимуму у зворотному просторі.

Півширина головного інтерференційного максимуму у зворотному просторі в одномірному випадку, як видно з рис. 1.5, визначається розміром  $M_1$ . При  $M_1 h = 1$  інтенсивність  $I = 0$ , тобто  $h = 1/M_1$ . У цьому співвідношенні закладена розмірна взаємозалежність прямого й зворотного простору ( $h = 1/M_1$ ,  $k = 1/M_2$ ,  $l = 1/M_3$ ), як показано на рис. 1.6.

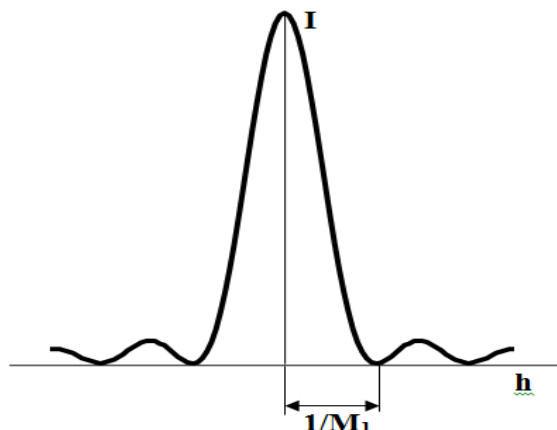


Рис. 1.5 - Інтерференційний максимум в одномірному випадку при

$$I \sim \frac{\sin^2 \pi M_1 h}{\sin^2 \pi h}$$

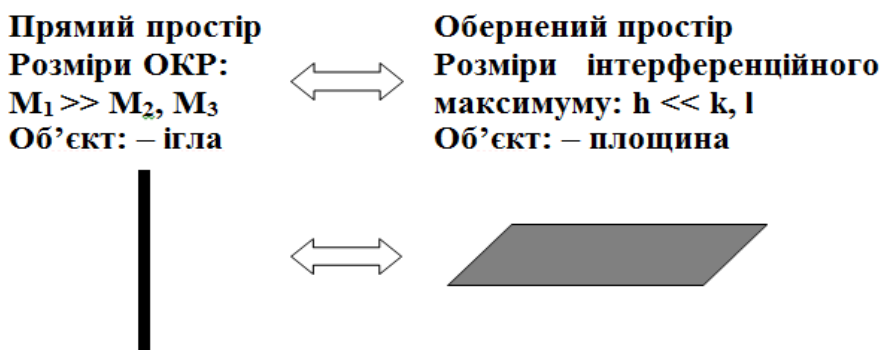


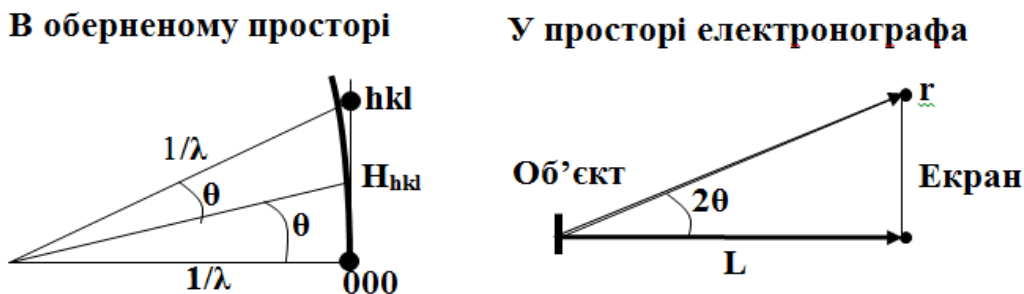
Рис. 1.6 - Розмірні співвідношення для прямого й зворотного просторів

### 1.9. Рівняння Вульфа-Брегга для електроннографії

Розглянемо схематично, як показано на рис. 1.7, хід променів у зворотному просторі й в електроннографії й виведемо рівняння Вульфа-Брегга для електроннографії.

Довжини хвиль швидких електронів ( $\lambda_e \approx 0.05 \text{ \AA}$ ) на два порядки менше довжин хвиль рентгенівського випромінювання, використовуваного в рентгеноструктурному аналізі ( $\lambda_x \approx 1 \text{ \AA}$ ), тому радіус сфери Евальда ( $R = 1/\lambda$ ) в електроннографії на два порядки більше, ніж у рентгенографії. Крім того, в електроннографії швидких електронів повна дифракційна картина фіксується в межах кута  $\theta \sim 3^\circ$ , тому сферичний сектор сфери Евальда в межах цього малого тілесного кута можна розглядати як площину. Те, що вся електроннограма являє

собою плоский перетин зворотної решітки (зворотного простору), що проходить через нульовий вузол перпендикулярно до первинного пучка, є величезною перевагою електронोगрафії перед рентгенографією, тому що фактично виходить, що електронोगрама – це відображення в одному масштабі плоского перетину зворотної решітки (зворотного простору).



$hkl$  – індекси рефлексів (вузлів зворотної решітки);  
 $H_{hkl} = 1/d_{hkl}$  – відстань між вузлами решітки  $000$  і  $hkl$ ;  
 $r$  – радіус дифракційної плями на електронोगрамі;  
 $L$  – відстань від об'єкта до екрана.

Рис. 1.7 - Хід променів у зворотному просторі

Прямокутний трикутник (див. рис. 1.7) у прямому просторі утворений прямим і продифрагованим пучками, кут між якими рівний  $2\theta$ , а також екраном. Подібний до нього трикутник (див. рис. 1.7) у зворотному просторі утворений радіусами  $(1/\lambda)$  сфери Евальда й вектором  $H_{hkl}$  зворотного простору. З подоби прямокутних трикутників у прямому й зворотному просторах випливає, що

$$\frac{r}{H} = \frac{L}{1/\lambda} \quad \text{і}$$

$$r = H \cdot L\lambda \quad (1.11)$$

Формула (1.11) зв'язує відстані в прямому просторі  $r$  (у масштабі електронोगрама) з відстанями  $H$  у зворотному просторі (зворотній решітці). Величина  $L\lambda$  – масштаб перекладу (постійна електронोगрама). Але, тому що відстані у зворотному просторі пов'язані з міжплощинними відстанями  $H=1/d$ , те одержимо в цьому випадку, що  $rd = L\lambda$ .

Співвідношення

$$rd = L\lambda \quad (1.12)$$

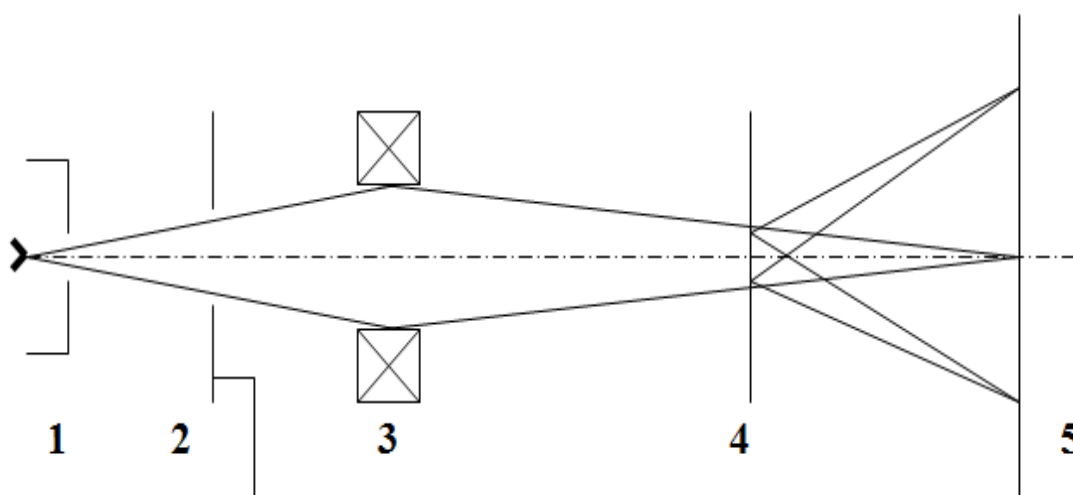
є, по суті, рівнянням Вульфа – Брегга для електронोगрафії швидких електронів, що враховують малість кутів розсіювання.

## 2. Методичні особливості електронографії

При порівнянні структурних методів дослідження слід зазначити, що в рентгенографії вакуумним приладом є тільки рентгенівська трубка, а рентгенівські камери, у яких формуються рентгенограми, використовуються на повітрі, тобто дифракційна картина рентгенівських променів формується на повітрі. В електронографії завдяки сильній взаємодії електронів з речовиною формування, як первинного електронного пучка, так і дифракційної картини повинне здійснюватися у вакуумі. Тому електроннограф, у якому формується електронний пучок і дифракційна картина, повинен бути вакуумним приладом (тиск залишкових газів у колоні приладу повинне бути не вище  $10^{-5}$  Па).

### 2.1. Конструкція електроннографа

На рис 2.1 наведена схема електроннографа з однолінзовим довгофокусним конденсором. Електроннограф працює в такий спосіб.



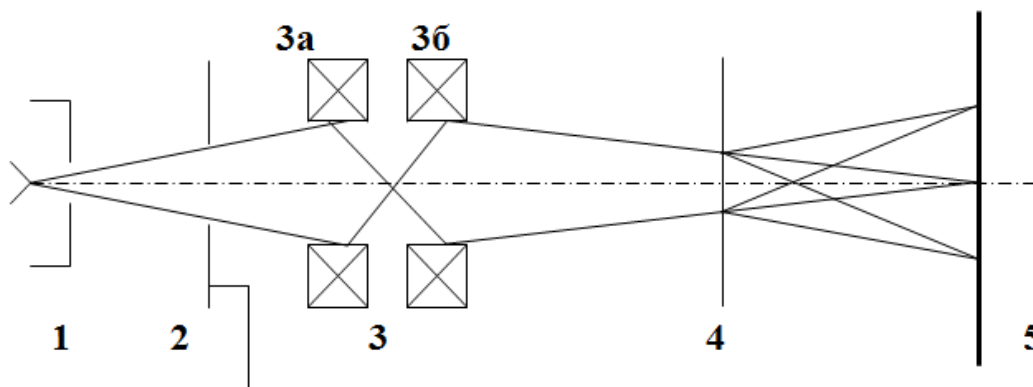
1 – електронна гармата; 2 – анод; 3 – довгофокусний конденсор;  
4 – досліджуваний об'єкт; 5 – екран, фотопластинка або система електронної реєстрації.

Рис. 2.1 - Принципова схема електроннограма з однолінзовим довгофокусним конденсором

Джерелом електронів в електроннографі є електронна гармата 1, що складається з вольфрамової нитки розжарення (катода, що перебуває під високою негативною прискорювальною напругою порядку  $U_k = -100$  кВ), розміщеної у фокусуєчому циліндрі Венельта. Прискорювальна напруга  $U_k$  повинна бути добре стабілізована, щоб довжина хвилі електронів була постійної в часі. Пройшовши фокусуєчий циліндр Венельта електронної гармати, на який

подається негативна щодо нитки розжарення напруга, електрони прискорюються електростатичним полем, прикладеним між катодом і заземленим анодом 2. Пройшовши анод, електрони рухаються за інерцією з постійним по величині імпульсом (довжиною хвилі). Довгофокусний конденсор 3 (магнітна лінза – котушка з полюсними наконечниками, через яку пропускається електричний струм, що створює магнітне поле), фокусує пучок електронів на екран 5, формуючи зменшене зображення катода. Після конденсора 3 електрони проходять через досліджуваний зразок 4. Потім первинний і продифрагувавши пучки попадають на екран 5, фотопластинку або в систему електронної реєстрації. Розмір пучка на екрані, що визначає інструментальне розширення дифракційних ліній, становить для електронографа з однолінзовим довгофокусним конденсором 100 мкм.

Електронограф із двухлінзовим конденсором, схема якого наведена на рис 2.2, дозволяє зменшити розмір пучка на екрані електронографа до величини 10 – 20 мкм. Принципова відмінність двох схем електронографів полягає в тому, що двухлінзовий конденсор складається з короткофокусної лінзи 3а (див. рис. 2.2), що створює електронне зображення катода у фокусі довгофокусної лінзи 3б, яка переносить зменшене зображення катода на екран.



1 – катод; 2 – анод; 3 – конденсор (3а – короткофокусний; 3б – довгофокусний); 4 – досліджуваний об'єкт; 5 – екран.

Рис. 2.2 - Принципова схема електронографа із двухлінзовим конденсором

Необхідність одержання малих розмірів первинного пучка на екрані обумовлена тим, що розмір первинного пучка визначає інструментальне розширення дифракційної картини (розмір рефлексів при зйомці монокристалічних плівок або ширину дифракційних кілець при зйомці полікристалів). Крім інструментального розширення існує ще фізичне розширення дифракційної картини, обумовлене фізичним станом

досліджуваного зразка (розмірами ОКР, наявністю в плівці мікронапруг). Якщо інструментальне розширення буде суттєво перевищувати фізичне розширення, то по дифракційній картині не буде можливості одержати достовірну інформацію про фізичний стан досліджуваного зразка. Тому практично у всіх сучасних електроннографіях і електронних мікроскопах використовується двухлінзовий конденсор.

## 2.2. Методи зйомки електроннограм

Існує два методи зйомки електроннограм:

### 2.2.1. Зйомка на просвіт

При зйомці електроннограми на просвіт об'єкт у вигляді тонкої прозорої для електронів плівки просвічується первинним пучком. На екрані, що відстоїть від об'єкта на відстані  $L$ , фіксується дифракційна картина, що схематично презентовано на рис 2.3.

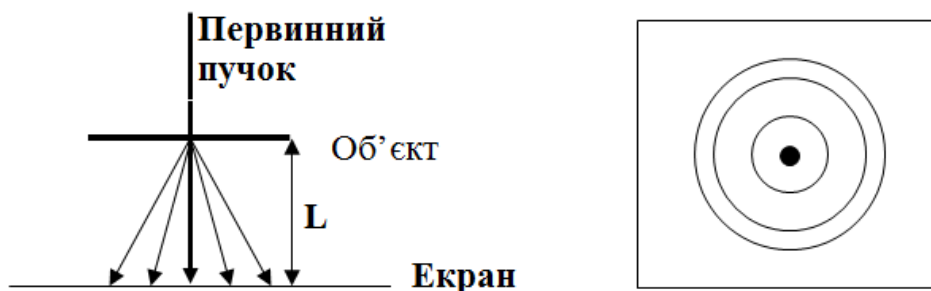


Рис 2.3 - Схема зйомки на просвіт і вид електроннограми від полікристалічної плівки

Відстань  $L$  між зразком і екраном в електроннографі повинна бути суттєво більшою. Це обумовлене тим, що вся дифракційна картина, як це було показано раніше, формується швидкими електронами в межах кута  $2\theta \sim 6^\circ$ . Тому що  $\text{tg}2\theta = r / L$ , де  $r$  – радіус дифракційного кільця, а  $L$  – відстань зразок – екран, то при зазначених граничних кутах розсіювання електронів ( $\text{tg} 6^\circ \sim 0.1$ ) для забезпечення на екрані величини радіуса дифракційного кільця  $r = 70$  мм, відстань зразок – екран  $L$  повинне бути рівно 700 мм.

Оскільки електрони дуже сильно взаємодіють із речовиною, то товщина зразка не повинна перевищувати  $1000\text{\AA}$ . Це означає, що об'єктом дослідження можуть бути тонкі плівки або потоншенні за допомогою електрохімічного або хімічного травлення масивні об'єкти.

### 2.2.2. Зйомка на відбиття (об'єкт масивний)

При зйомці на відбиття, схематичне зображення якої наведено на рисунку 2.4, можна одержати електроннограми від масивних зразків.

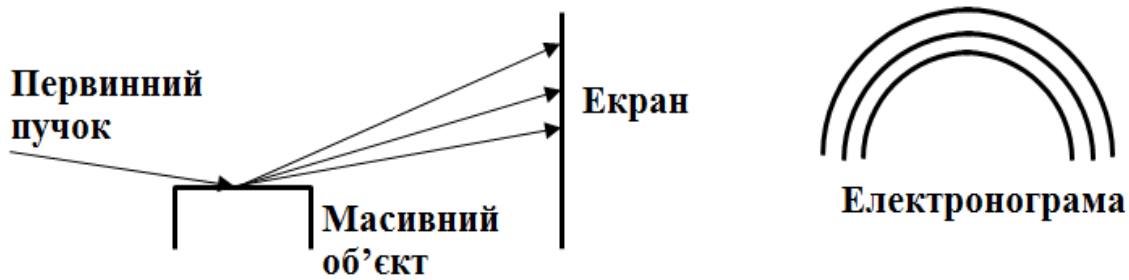


Рис 2.4 - Схема зйомки на відбиття та вид електронограми від масивного полікристалічного зразка

Пучок електронів направляється під ковзним кутом  $\approx 1^\circ$  до поверхні зразка. При цьому на фотопластинці формуються півкільця. Такий малий кут падіння електронного пучка на досліджувану поверхню забезпечує формування дифракційної картини при гладкій поверхні зразка із глибини не більш ніж  $1000 \text{ \AA}$ . При шорсткій поверхні зразка дифракційна картина формується від поверхневих гребенів зразка. Слід первинного пучка на електронограмі відсутній, тому що первинний пучок поглинається в об'єкті.

### 2.2.3. Зйомка репліки

При вивченні масивних об'єктів після травлення можна зняти репліку з екстракцією й вивчити при зйомці репліки на просвіт фазу, екстраговану з поверхні масивного об'єкта. У якості матеріалу репліки може використовуватися лак, вуглецева або алюмінієва плівка. Схема одержання лакової репліки з екстракцією виділення іншої фази наведена на рис. 2.5.

Шар лаку (часто використовується розчин колодія в ефірі) наноситься на сильно розтравлену поверхню досліджуваного об'єкта. Після висихання лакової плівки вона відділяється від поверхні. При цьому можливо відділення від поверхні (екстракція) деяких частин зразка, у тому числі й виділень іншої фази.

## 2.3. Методи реєстрації дифракційної картини

Існує кілька способів реєстрації дифракційної картини.

### 2.3.1. Візуальний спосіб

На флуоресціюючому екрані під дією падаючих електронних пучків візуалізується дифракційна картина. Пучки електронів (первинний і продифраговані) попадають на шар люмінофора, нанесений на екран. Залежно від величини щільності струму електронів інтенсивність флуоресценції в різних точках екрана буде різної, що й дозволяє проводити візуальне спостереження дифракційної картини.

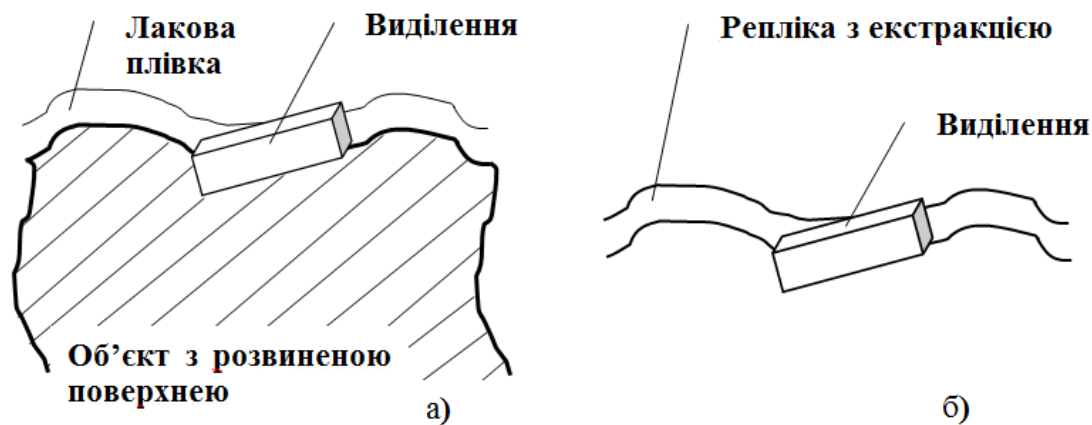


Рис 2.5 - Одержання лакової репліки з екстракцією виділення: нанесення лакової плівки на зразок з розвитою поверхнею й виділеннями іншої фази (а); відділення репліки від поверхні з екстракцією виділення іншої фази (б)

### 2.3.2. Фотографічний спосіб

У цьому випадку дифракційна картина фіксується на фотопластинці, яка встановлюється на місце екрана. Пучки електронів (первинний і продифрагований) попадають на емульсійний шар, нанесений на скляну пластинку. Електрони, що потрапили на фотопластинку, приводять до розкладання бромистого срібла, що перебуває в емульсійному шарі. При проявленні фотопластинки взаємодія зерен фотоемульсії, у яких відбулося розкладання бромистого срібла, з розчином проявника приводить до виділення срібла у всьому зерні фотоемульсії. Ці зерна після проявлення будуть давати темний контраст зображення на фотопластинці. При обробці фотопластинки в закріплювачі, зерна фотоемульсії, у яких не було розкладання бромистого срібла, розчиняються розчином закріплювача й вимиваються з фото емульсійного шару. Ці ділянки фотоемульсії будуть давати світлий контраст зображення на фотопластинці. Залежно від величини щільності струму електронів щільність почорніння в різних точках фотопластинки після проявлення буде різною, що й становить сутність фотореєстрації дифракційної картини.

### 2.3.3. Східчаста зйомка електронogram

Використання шторки, яка перекриває майже всю фотопластинку, вирізаючи із усієї електронogramи вузьку частину, дозволяє знімати ряд «дебаєграм» (час експозиції  $\sim 1$  с), як показано на рис 2.6. Цей метод зйомки електронogram дозволяє вивчати фазові переходи в плівках.

Шторка перекриває всю фотопластинку, крім частини поблизу первинного пучка. Після зйомки «дебаєграм», фотопластинка перекривається екраном і зміщується на відстань, рівну ширині зазору в шторці. Після цього екран убивається й знімається наступна «дебаєграма».



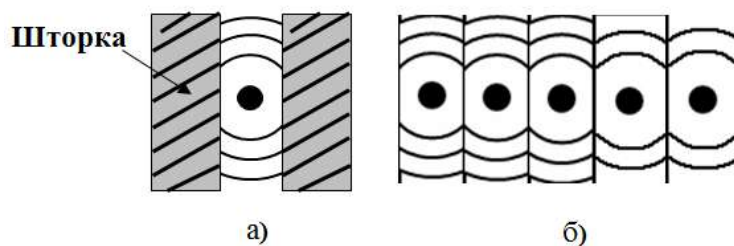


Рис 2.6. Схема фотозйомки за допомогою шторки: схема зйомки (а); вид електронограми при східчастій зйомці (б)

#### 2.3.4. Кінематична зйомка електронограм

Якщо шторкою вирізати дуже вузьку (практично точкову) частину дифракційної картини, то при синхронному русі фотопластинки в процесі нагрівання (охолодження) плівки – зразка можна вивчати кінетику зміни структури. У цьому випадку на фотопластинці зафіксується лінійчата електронограма, що схематично показано на рис 2.7.

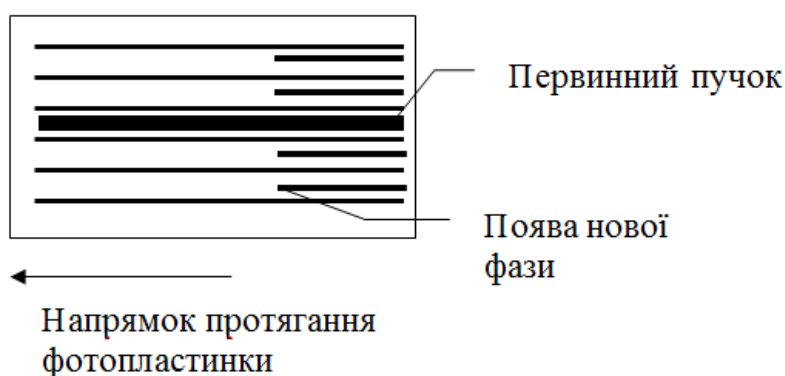


Рис 2.7 - Вид електронограми при зйомці із синхронним протяганням фотопластинки й нагріванням (деформацією) об'єкта в електронографі

При цьому потрібно погодити швидкість руху фотопластинки зі швидкістю нагрівання або (охолодження) досліджуваного об'єкта. Тоді в процесі нагрівання (охолодження) зразка – плівки можна фіксувати температуру зникнення або появи додаткових дифракційних ліній ( нової фази). Аналогічно можна вивчати кінетику деформації плівкових об'єктів, якщо погодити швидкість руху фотопластинки зі швидкістю розтягання об'єкта.

#### 2.3.5. Електронна реєстрація

Один з варіантів схеми електронної реєстрації дифракційної картини від полікристалічної або аморфної плівки наведений на рис. 2.8.

Картина електронної дифракції переміщається над діафрагмою за допомогою лінійно мінливого в часі магнітного поля, створюваного магнітною

системою. У цьому полягає принципова відмінність електронографа від рентгенівського дифрактометра. У рентгенівському дифрактометрі повинен переміщатися лічильник, тому що рентгенівські промені нічим відхилити не можна, на відміну від електронів.

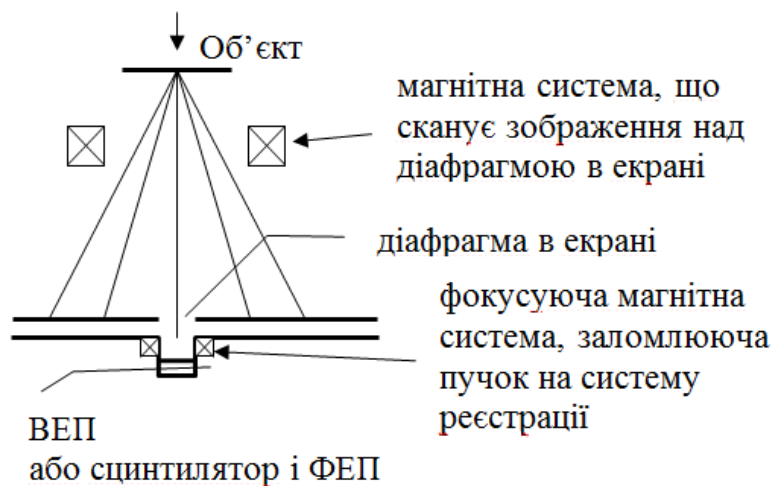


Рис 2.8 - Схема електронної реєстрації

Електрони, що пройшли через діафрагму реєструються або за допомогою вторинного електронного помножувача (ВЕП), або за допомогою сцинтилятора й фотоелектронного помножувача (ФЕП) з наступної електронною обробкою сигналу.

Некогерентне випромінювання (непружно розсіяні електрони, тобто електрони, що частково втратили свою первісну енергію при проходженні через об'єкт, а, отже, що змінили довжину хвилі) не бере участь у формуванні дифракційної картини, а створює фон на знімку, затінюючи картину когерентно розсіяних електронів. В аморфних речовинах neprужне розсіювання достатньо велике.

### 2.3.6. Фільтрація некогерентного випромінювання

У сучасних електронографах при електронній реєстрації електронограм для видалення фону застосовується фільтр у вигляді противополя для відсівання neprужно розсіяних електронів. Це противополе відтинає електрони, що частково втратили первісну енергію, і не пропускає їх у систему електронної реєстрації електронографа. Схема фільтрації некогерентного випромінювання наведена на рис. 2.9.

На сітку противополя подається негативна напруга  $U_k$ , рівна прискорювальній напрузі, зі зсувом  $U_c$  рівним приблизно 5 – 10 В. Противополе (електричне поле між першою сіткою заземлення й сіткою противополя) не

пропускає в систему електронної реєстрації (гальмує) електрони, що втратили при непружному розсіюванні енергію більшу, ніж 5 – 10 еВ. Наступна заземлена сітка разом з обладнанням, що реєструє, забезпечує минулим протиполе електронам необхідну для реєстрації дифракційної картини енергію (електричне поле між сіткою протиполя й другою сіткою заземлення прискорює електрони).

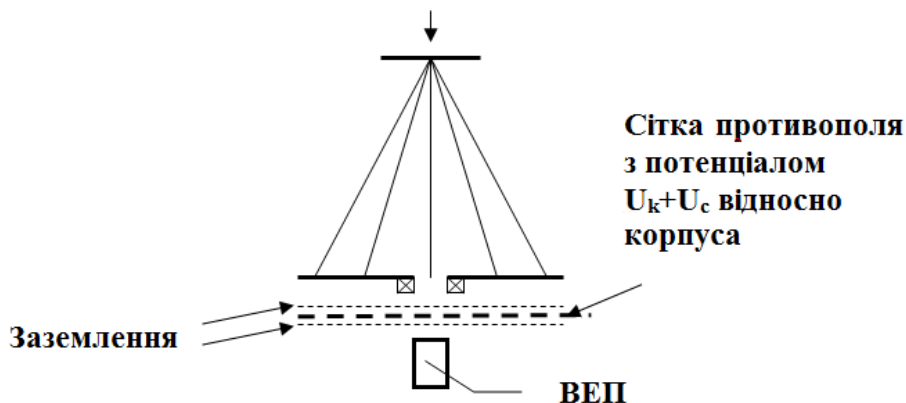


Рис. 2.9 - Схема фільтрації некогерентного випромінювання (фону)

На рис. 2.10 наведені дифрактограми аморфних об'єктів, зняті без протиполя й з використанням протиполя. Перевага електроннографічного вивчення структури аморфних об'єктів перед рентгенографією полягає в тому, що в електроннографії можна фізично фільтрувати не пружно розсіяні в об'єкті електрони, що неможливо зробити з рентгенівськими променями, які не взаємодіють ні з електричними, ні з магнітними полями. Як видно з рисунку 2.10, видалення фону непружно розсіяних електронів робить графік дифрактограми більш чітким, з яскраво вираженими максимумами, що є безсумнівною перевагою електроннографії при зйомці дифрактограм аморфних об'єктів з використанням протиполя.



Рис. 2.10 - Інтенсивності дифракції електронів на аморфних об'єктах з використанням відфільтрованого протиполям і не відфільтрованого випромінювань

### 3. Особливості формування дифракційної картини

#### 3.1. Визначення поправки на малий кут

Співвідношення Вульфа-Брегга  $2d \cdot \sin \varphi = l$  справедливо як у рентгенографії, так і в електроннографії. Отримана раніше формула Вульфа-Брегга для електроннографії швидких електронів  $r \cdot d = L \cdot l$  або

$$2r \cdot d = 2L \cdot l, \quad (3.1)$$

де  $2r$  – діаметр дифракційного кільця (у випадку монокристалів радіус  $r$  - це відстань від центру електроннограми до рефлексу) на електроннограмі;  $L$  - відстань від зразка до екрана (постійна електроннографа), відповідна до малих кутів розсіювання, які все-таки не дорівнюють нулю. Скористаємося точним співвідношенням Вульфа-Брегга, а також співвідношеннями, що визначають геометрію зйомки в електроннографії для обчислення поправки (на малий кут дифракції), яку необхідно враховувати при прецизійному визначенні періоду решітки (міжплощинних відстаней) в електроннографії:

$$\begin{cases} 2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d}; \\ \operatorname{tg} 2\theta = \frac{r}{L}, \end{cases} \quad (3.2)$$

звідки випливає, що:

$$\frac{2 \sin \theta}{\operatorname{tg} 2\theta} = \frac{L \cdot \lambda}{r \cdot d}. \quad (3.3)$$

Тоді для точного співвідношення Вульфа-Брегга в електроннографії одержимо:

$$r \cdot d \frac{2 \sin \theta}{\operatorname{tg} 2\theta} = L \cdot \lambda. \quad (3.4)$$

Співвідношення  $\frac{2 \sin \theta}{\operatorname{tg} 2\theta}$  в силу малості кутів дифракції  $\varphi$  в електроннографії

практично дорівнює одиниці. У цьому випадку точне співвідношення (3.4) перетворюється в отримане раніше рівняння Вульфа-Брегга для електроннографії:

$$r \cdot d = L \cdot l. \quad (3.5)$$

Якщо ввести величину

$$r' = r \cdot \frac{2 \sin \theta}{\operatorname{tg} 2\theta} \quad (3.6)$$

і підставити  $r'$  (3.6) у співвідношення (3.5) замість обмірюваного експериментально радіуса  $r$ , то одержимо точне рівняння Вульфа-Брегга (3.4).

### 3.2. Обчислення поправки $\Delta$

Для визначення поправочного множника  $\frac{2 \sin \theta}{\operatorname{tg} 2\theta}$  до обмірюваного експериментально значення  $r$  виконаємо наступні перетворення.

Позначимо через  $x$  величину  $\operatorname{tg} 2\theta = r/L$  і виразимо  $\sin \theta$  через  $x = \operatorname{tg} 2\theta$ , тоді:

$$2 \sin \theta = \sqrt{2 - \frac{2}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}(2\theta)^2}}} = \sqrt{2 - \frac{2}{\sqrt{1 + x^2}}} \quad (3.7)$$

Отже, якщо співвідношення (3.7) розділити на  $\operatorname{tg} 2\theta = x$ , то одержимо функцію:

$$f(x) = \frac{2 \sin \theta}{\operatorname{tg} 2\theta} = x^{-1} \cdot \sqrt{2 - \frac{2}{\sqrt{1 + x^2}}} \quad (3.8)$$

### 3.3. Обчислення поправки $\Delta$ розкладанням у ряд

Історично зложилося так, що розвиток експериментальних і теоретичних методів електроннографії випередив розвиток обчислювальної техніки, тому для обчислення поправочного множника використовувався наступний підхід. При розкладанні множника (3.8) у ряд по  $x$ , одержуємо:

$$\frac{2 \sin \theta}{\operatorname{tg} 2\theta} = x^{-1} \cdot \sqrt{2 - \frac{2}{\sqrt{1 + x^2}}} \approx 1 - \frac{3}{8}x^2 + \frac{37}{128}x^4 - \dots \quad (3.9)$$

Якщо  $r$  – радіус дифракційного кільця, обмірюваний на електроннограмі, то точне значення  $r'$  з урахуванням поправки на малий кут  $\Delta$  буде визначатися співвідношенням:

$$r' = r \left( 1 - \frac{3}{8}x^2 + \frac{37}{128}x^4 - \dots \right) = r(1 - \Delta), \quad (3.10)$$

де:

$$\Delta = -\frac{3}{8}x^2 + \frac{37}{128}x^4 - \dots$$

Тоді радіус дифракційного кільця з урахуванням поправки на малий кут буде визначатися співвідношенням:

$$2r' = 2r - 2r\Delta. \quad (3.11)$$

Саме це значення  $2r'$  необхідно використовувати для прецизійного визначення міжплощинної відстані  $d_{hkl}$ . Поправки  $2r\Delta$  визначається або за графіком, розрахованому для даного електроннографа (з постійної електроннографа  $L$ ), і наведеному на рис. 3.1, або з таблиць (наприклад, таблиця 3.1).

Знаючи постійну електроннографа  $L$ , завжди можна визначити уточнений радіус дифракційного кільця  $r'$ , скориставшись визначеною за допомогою

графіка або по таблиці поправкою  $2r\Delta$ .

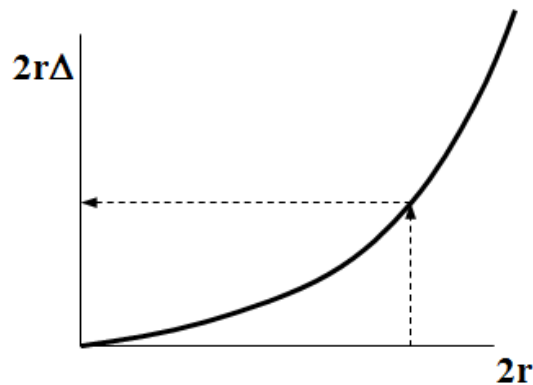


Рис. 3.1 - Графік визначення  $2r\Delta$  по  $2r$

Таблиця 3.1 - Значення поправки  $\Delta$

$x = r/L$	$\Delta$
0.01	0.000037
0.02	0.000150
0.03	0.000337
0.04	0.000600
0.05	0.0009350
0.06	0.001345
0.07	0.001827
0.08	0.002390
0.09	0.003220
0.10	0.003726

Використання поправки на малий кут  $2r\Delta$  необхідно для прецизійного визначення параметра решітки. При цьому для досягнення точності 0.01% при визначенні параметра решітки потрібно вимірювати  $r$  з точністю до 10 мкм.

#### 3.4. Пряме обчислення поправки $\Delta$

У цей час при обробці експериментальних даних за допомогою ПК, замість розкладання в ряд поправочної функції (див. співвідношення (3.9)), використовують точне співвідношення (3.8). Знаючи обмірюване значення  $r$  і постійну електронографа  $L$  можна визначити величину  $x = r/L = \text{tg}2\varphi$ . За значенням  $\text{tg}2\varphi$  визначається кут  $\varphi$ , а, отже, і дріб  $\frac{2\sin\theta}{\text{tg}2\theta}$ , який використовується для обчислення  $r'$ .

### 3.5. Зарядка фотопластинки під первинним пучком

При зйомці електронограми в місці влучення первинного пучка на поверхню фотопластинки, остання може заряджатися електронним променем, тому що фотоемульсія на фотопластинці погано проводить електричний струм. При цьому за рахунок електростатичного відштовхування продифрагованих променів зарядженою частиною фотопластинки може спостерігатися збільшення радіусів дифракційних кілець поблизу первинного пучка, як показано на рис. 3.2. Збільшення радіуса кілець зменшується в міру росту самого радіуса.

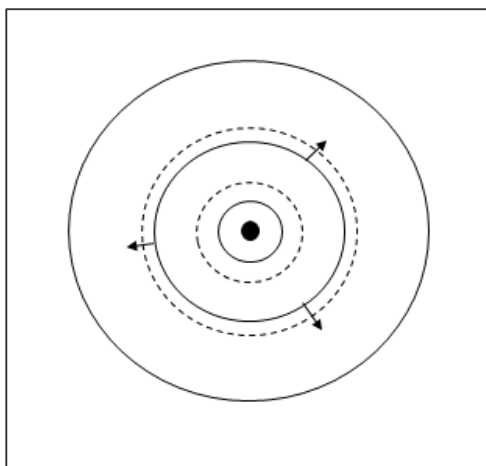


Рис 3.2 - Зсув кілець у результаті заряду фотопластинки (пунктиром показані кілець, що виходять при зйомці на заряджену фотопластинку)

На рис. 3.3 наведені можливі залежності величини постійної електронографа  $L\lambda$  від радіуса  $r$  дифракційних кілець еталона на електронограмі. У випадку, коли залежність  $L\lambda$  від радіуса  $r$  буде схожа на криву без заряду, то це означає, що пластинка не заряджалася під час зйомки електронограми, і можна вносити поправки  $2r\Delta$  на малий кут  $\varphi$  для одержання дійсного значення  $L\lambda$ .

Якщо ж ця залежність має вигляд зарядженої, то це означає, що під час зйомки пластинка заряджалася під пучком. У таких випадках для запобігання зарядки фотопластинки потрібно вводити під первинний електронний пучок під час зйомки електронограми заземлений уловлювач. Такий уловлювач для електронів підводять під первинний пучок перед фотопластинкою так, щоб електрони первинного пучка не попадали б на фотопластинку. У цьому випадку на електронограмі чітко видна тінь від уловлювача (рис. 3.4). При відсутності тіні від уловлювача на знімку, або якщо уловлювач не перекидає первинний пучок, необхідно будувати залежності  $L\lambda$  від  $r$ , щоб переконатися, заряджалася чи при зйомці фотопластинка чи ні.

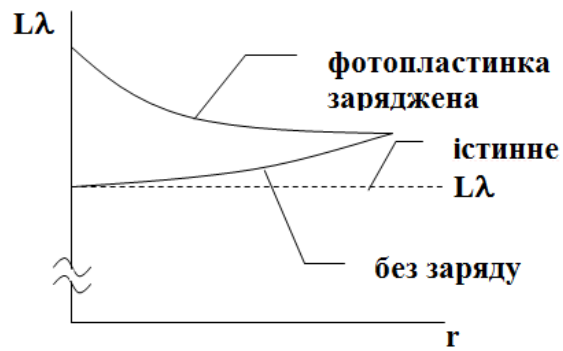


Рис. 3.3 - Види залежностей постійної електронोगрами  $L\lambda$  від радіуса кілець  $r$

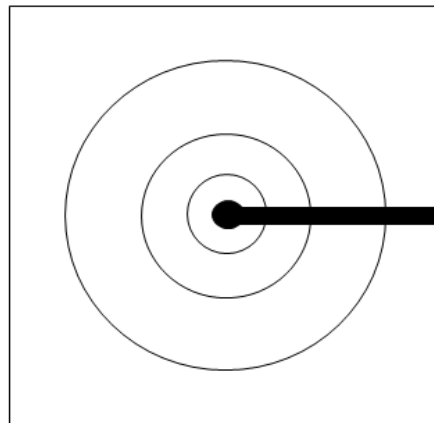


Рис. 3.4 - Електронोगрама з тінню від заземленого вловлювача

### 3.6. Електронोगрама – плоский перетин зворотного простору

Раніше було показано (див. розділ 1.9), що в електронोगрафії швидких електронів малі кути розсіювання ( $\theta \sim 0,05$  радіан або  $\theta \sim 3^\circ$ ) і велике значення радіуса сфери Евальда ( $R = 1 / \lambda$ ) через мале значення величини довжини хвилі ( $\lambda \approx 0,05 \text{ \AA}$ ). При цьому вся електронोगрама, як це впливає з побудови Евальда, являє собою плоский перетин зворотної решітки (зворотного простору), що проходить через нульовий вузол перпендикулярно до первинного пучка. Це є величезною перевагою електронोगрафії, тому що фактично електронोगрама являє собою відображення в одному масштабі ( $L\lambda$ ) плоского перетину зворотної решітки (зворотного простору).

На електронोगрамі від монокристалу фіксуються вузли зворотної решітки монокристалу, що представляють собою інтерференційні максимуми, форма й розміри яких визначається інтерференційною функцією Лауе (див. розділ 1.8, співвідношення (1.10)).

Вузли зворотної решітки або інтерференційні максимуми не є геометричними крапками, їх форма й розміри визначаються формою й розмірами реального монокристалу, що розсіює, у співвідношеннях, що впливають із інтерференційної функції Лауе. Та обставина, що інтерференційні максимуми



(вузли зворотної решітки) мають кінцеві розміри, а не є геометричними крапками, дозволяє інтерпретувати перетин зворотної решітки сферою Евальда в межах кута розсіювання  $2\theta \sim 6^\circ$ , як плоский перетин. Така інтерпретація була б неможливою при будь-якому великому радіусі сфери Евальда, якби інтерференційні максимуми (вузли зворотної решітки) були б геометричними крапками.

### 3.7. Відхилення сфери Евальда від площини в електронографі

Визначимо відхилення сфери Евальда від нульової площини зворотної решітки, перпендикулярної первинному пучку в межах кута  $2\theta$ .

Величину відхилення сфери Евальда від нульової площини зворотної решітки необхідно знати для правильної інтерпретації одержуваної електронограми, яка, як ми вже знаємо, є відображенням перетину сферою Евальда зворотної решітки. В електронографії швидких електронів цей перетин у межах кута  $2\theta$  ми інтерпретуємо як перетин площиною, тому що вузли зворотної решітки не є геометричними крапками, а являють собою утвору кінцевих розмірів, що перекривають у межах малих кутів відхилення сфери від площини. Період ідентичності зворотної решітки уздовж первинного пучка електронів визначається орієнтацією реальної монокристалічної плівки стосовно первинного пучка в електронографі й розмірними співвідношеннями прямого й зворотного просторів. Якщо відхилення сфери Евальда від нульової площини зворотної решітки при найбільшому куті  $2\theta$  буде порівнянно з періодом ідентичності зворотної решітки уздовж первинного пучка, то можливе перетинання сфери Евальда з вузлами зворотної решітки площини, що відстоїть від нульової. Це приведе до появи на периферії електронограми додаткових “зайвих” рефлексів.

Визначимо відхилення сфери Евальда  $\delta_L$  (див. рис. 3.5) від площини в прямому просторі (у просторі електронографа).

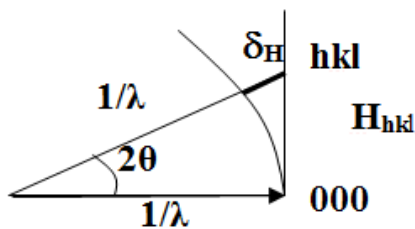
$$\frac{r^2}{L^2} = \operatorname{tg}^2 2\theta = \frac{1}{\cos^2 2\theta} - 1 = \frac{(L + \delta_L)^2}{L^2} - 1 = \frac{L^2 + 2L\delta_L + \delta_L^2 - L^2}{L^2} = \frac{2L\delta_L}{L^2} \quad (3.12)$$

звідки, зневажаючи  $\delta_L^2$  у порівнянні з  $2L\delta_L$ , одержимо

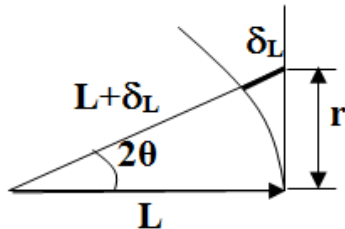
$$\delta_L = \frac{r^2}{2L} \quad (3.13)$$

Як приклад оцінимо величину цього поправки для  $L = 700$  мм і  $r = 70$  мм:

$$\delta_L = \frac{70 \cdot 70}{2 \cdot 700} = 3,5 \text{ мм}$$



У оберненому просторі:  
 $\operatorname{tg} 2\theta = H_{hkl}\lambda$ ;  $\cos 2\theta = (1 + \lambda \delta_H)^{-1}$



У просторі електронографу:  
 $\operatorname{tg} 2\theta = r/L$ ;  $\cos 2\theta = L/(L + \delta_L)$

Рис. 3.5 - Відхилення сфери Евальда від площини, перпендикулярної первинному пучку

### 3.8. Відхилення сфери Евальда від у площині зворотному просторі

Зі співвідношення  $r = H \cdot L\lambda$ , що пов'язує обернений простір ( $H$ ) з простором електронографу, тобто з прямим простором ( $r$ ), виходить, що величину  $L\lambda$  можна вважати масштабом переходу від оберненого простору до прямого. Тоді в оберненому просторі величину  $\delta_H$  можна виразити через  $\delta_L$  наступним чином, враховуючи співвідношення (1.9) та (3.13).

$$\delta_H = \frac{\delta_L}{L\lambda} = \frac{r^2}{2L \cdot L\lambda} = \frac{H^2 (L\lambda)^2}{2L^2\lambda} = \frac{H^2\lambda}{2} \quad (3.14)$$

Отже, обираючи  $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$ , одержимо величину відхилення  $\delta_H$  сфери Евальда від нульової площини у зворотному просторі рівною:

$$\delta_H \approx \frac{3,5\text{мм}}{700\text{мм} \cdot 0,05 \text{ \AA}} = 0,1 \text{ \AA}^{-1}, \text{ що відповідає в прямому просторі величині } 10 \text{ \AA}.$$

Таким чином, якщо період ідентичності монокристалічної плівки в напрямку первинного пучка буде порядку  $10 \text{ \AA}$ , те на периферії електронограми можуть з'явитися “зайві” рефлекси. Це пояснюється тим, що у зворотному просторі при зйомці електронограми сфера Евальда буде перетинати вузли не тільки нульової площини зворотної решітки, але й вузли зворотної решітки, що лежать у площині найближчої до нульової площини, але віддаленої від неї на відстані порядку  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Визначення положення цих “зайвих” рефлексів, що з'явилися на електронограмі за рахунок перетинання сферою Евальда вузлів ненульової площини зворотної решітки і їх ідентифікація в координатах ненульової і нульової площин буде докладно розглянуте далі.

## 4. Типи електронограм

У курсі ми будемо розглядати кристалічні тонкоплівкові об'єкти: монокристалічні, полікристалічні й текстуровані плівки.

Для інтерпретації дифракційної картини від монокристалічної плівки ми використовували побудову Евальда і показали, що електронограма швидких електронів від монокристалічної плівки являє собою в масштабі  $L\lambda$  плоский перетин зворотної решітки, що проходить через нульової вузол і перпендикулярний напрямку первинного пучка. При цьому в межах кута  $2\theta$  розсіювання швидких електронів відхилення сфери Евальда від нульової площини компенсується кінцевими розмірами вузлів зворотної решітки, що представляють собою інтерференційні максимуми, форма й розміри яких визначаються інтерференційною функцією Лауе. Тому перетин зворотної решітки сферою Евальда в межах кута  $2\theta$  розсіювання швидких електронів будемо надалі завжди розглядати як плоский перетин зворотної решітки, що проходить через нульової вузол зворотної решітки й перпендикулярний напрямку первинного пучка.

Тому що електронограма являє собою плоский перетин зворотної решітки, то для її інтерпретації необхідно знати зворотну решітку (зворотний простір) розглянутого об'єкта. Як відомо, зворотна решітка пов'язана із прямою решіткою певними співвідношеннями.

Для спрощення викладу ми будемо надалі розглядати тільки об'єкти кубічної сингонії – кубічні кристали: ГЦК – гранецентрований куб і ОЦК – об'ємноцентрований куб.

### 4.1. Електронограми від монокристалів (монокристалічних плівок)

Як відомо з курсу кристалографії, ГЦК монокристал у прямому просторі у зворотному просторі являє собою ОЦК решітку з подвоєним періодом, і навпаки.

#### 4.1.1. Електронограма – перетин зворотного простору

Щоб побудувати, наприклад, електронограму від ГЦК монокристала при напрямку первинного пучка уздовж осі  $[200]$ , тобто побудувати площину  $(200)$  у зворотному просторі решітки ОЦК, яка відображає решітку ГЦК у прямому просторі, ми будемо решітку ОЦК, наведену на рис. 4.1. И, відповідно до вищесказаного, будемо перетин зворотної решітки, що проходить через нульової вузол  $000$  і перпендикулярний напрямку первинного пучка. У розглянутому випадку це буде площина  $(200)$  зворотної решітки ОЦК. Для найпростіших напрямків перетин зворотної решітки можна побудувати, просто дивлячись на рисунок решітки, якщо сама решітка, як у розглянутому випадку, уже зображена (див. рис. 4.1).

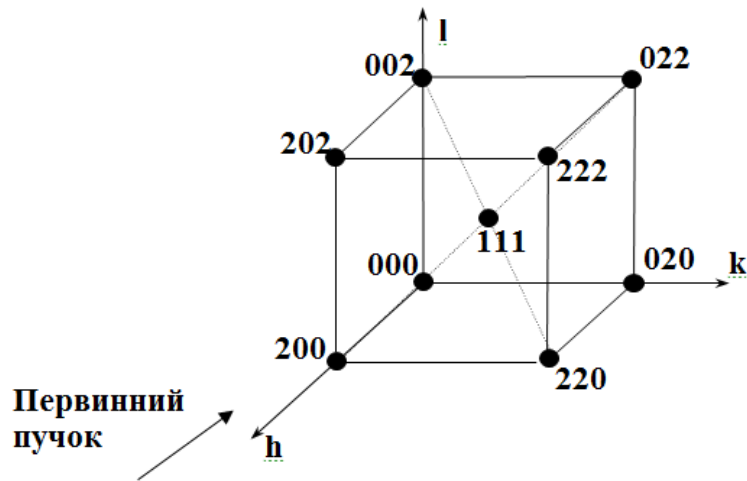


Рис. 4.1 - Зворотний простір монокристала, що має в прямому просторі решітку ГЦК

Схематичне зображення електронограми ГЦК монокристала, побудоване таким способом, наведене на рис. 4.2.

Щоб побудувати електронограму від ОЦК монокристала при напрямку первинного пучка уздовж осі [100] ми будемо у зворотному просторі решітку ГЦК, яка відображає решітку ОЦК у прямому просторі. Далі, міркуючи аналогічним образом, як і в попередньому випадку, для ОЦК монокристала (ураховуємо інший закон загасання), ми одержимо площину (200) зворотної решітки ГЦК. У результаті одержимо електронограму, наведену на рис 4.3.

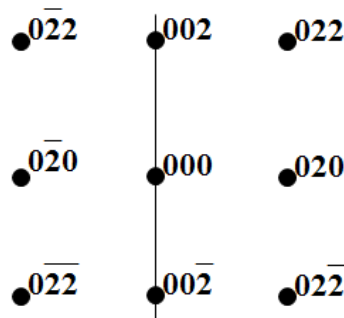


Рис. 4.2 - Електронограма ГЦК монокристала, площина (200)

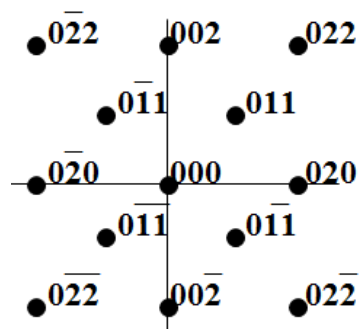


Рис. 4.3 - Електронограма ОЦК монокристала, площина (100)

#### 4.1.2. Можливість плоского перетину зворотної решітки

Перетинання сферою Евальда вузлів зворотної решітки забезпечується наступними факторами:

1. Вузли зворотної решітки це не геометричні крапки тому що в такому випадку ми не змогли б інтерпретувати перетин зворотної решітки сферою Евальда як перетин площиною. Вузли зворотної решітки відображають кінцеві розміри інтерференційної області (див. вище інтерференційні рівняння Лауе). Це дозволяє в межах кутів розсіювання в електроннографії замінити частину сфери Евальда площиною, а сферичний перетин зворотної решітки замінити перетином площиною.

2. Крім того, оскільки реальні монокристали мають мозаїчну структуру, тобто являють собою набір ідеальних монокристаліків, раорієнтованих друг відносно друга на малі кути. Тому за рахунок мозаїчності зворотна решітка буде як би "погойдуватися" (розмиватися) на кути мозаїчності, у результаті чого вузли зворотної решітки мозаїчного монокристалала будуть трохи збільшені в порівнянні з ідеальним монокристалом.

3. За рахунок збіжності первинного електронного пучка на екрані сфера Евальда також буде погойдуватися в межах кута збіжності навколо нульового вузла, що теж збільшує ймовірність перетинання вузлів зворотної решітки сферою Евальда, що показано на рис 4.4.

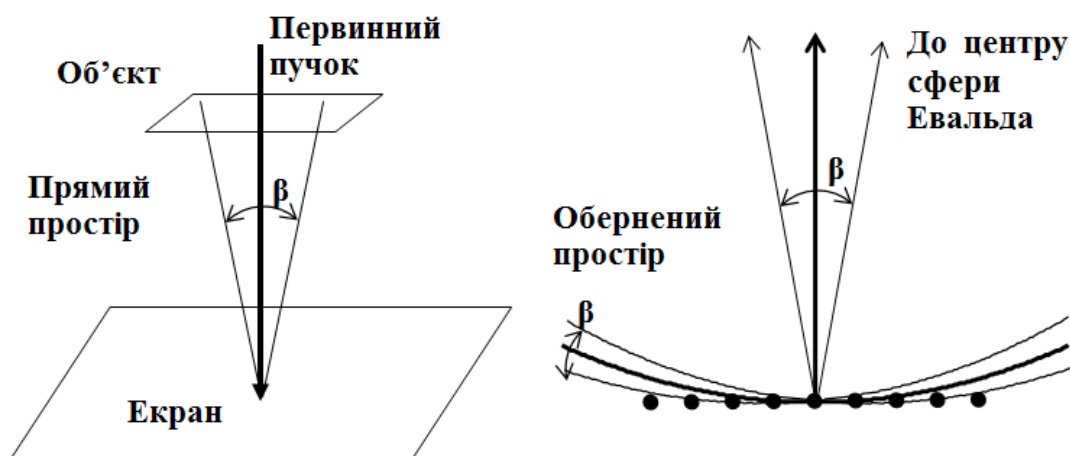


Рис. 4.4 - Імовірність перетинання вузла зворотної решітки сферою Евальда збільшується за рахунок збіжності (кут  $\beta$ ) первинного пучка на екрані, що приводить до погойдування сфери Евальда в межах кута збіжності  $\beta$

#### 4.1.3. Вид електроннограми монокристалічної плівки

Електроннограми від монокристалів мають вигляд сукупності точкових рефлексів певного геометричного мотиву, що характеризує орієнтацію

монокристалу стосовно первинного пучка. Надалі будуть розглянуті самі загальні підходи побудови теоретичних електронограм будь-яких орієнтацій монокристалів стосовно первинного пучка й способи визначення орієнтації монокристалу по виду електронограми.

## 4.2. Електронограми від полікристалів

### 4.2.1. Зворотний простір полікристалу

Полікристалічна плівка являє собою сукупність окремих монокристалів довільно орієнтованих друг щодо друга. Для побудови зворотного простору такого об'єкта необхідно побудувати зворотні решітки кожного монокристалу з розглянутої сукупності й сполучити їхні вузли (000), не порушуючи їх взаємну орієнтацію по відношенню друг до друга. При досить великій кількості таких монокристаліків у розглянутому об'ємі ми одержимо в результаті об'єкт, який можна також сформувати шляхом довільного просторового обертання зворотної решітки одного монокристаліка навколо його вузла (000). Цей об'єкт, наведений на рис. 4.5, і буде зворотним простором полікристалічної плівки, що представляють собою сукупність вставлених друг у друга концентричних сфер, описуваних рівновіддаленими від загального центру вузлами зворотної решітки. Радіуси сфер пропорційні  $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , де (hkl) – індекси Міллера кристалографічних площин решітки в прямому просторі.

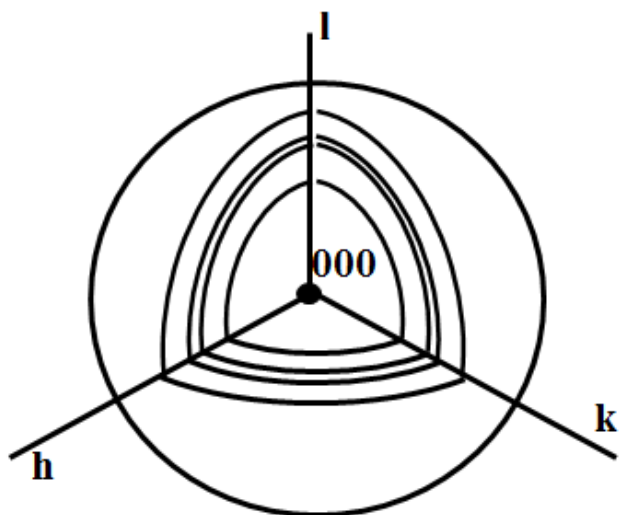


Рис. 4.5 - Зворотний простір полікристалічного об'єкта

При досить великій кількості монокристаліків в одиниці об'єму сфери будуть практично суцільними. При порівняно малій кількості монокристаліків в одиниці об'єму обертання буде дискретним, тобто на сферах буде розташовуватися обмежена кількість вузлів зворотної решітки, що показано на схематичних електронограмах полікристалічної плівки, наведених на рис. 4.6.

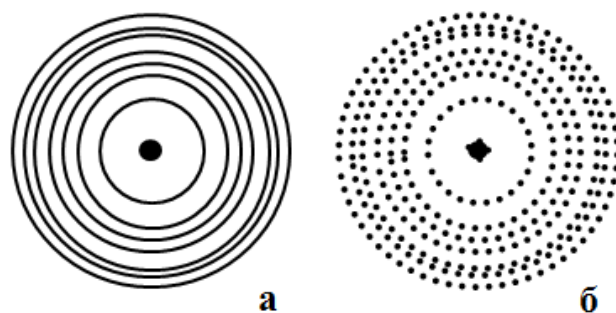


Рис. 4.6 - Електронограма від полікристалічної плівки: при великій щільності ОКР в одиниці об'єму (концентричні суцільні кільця) (а); при малій щільності ОКР в одиниці об'єму (концентричні крапкові кільця) (б)

#### 4.2.2. Електронограми полікристалічних плівок

Отже, в об'єкті, що опромінюється, (полікристалічна плівка) у зворотному просторі всі кристали сполучаються в крапці з індексом (000) – загальним для всіх монокристалічних зерен, що становлять полікристал. Така конфігурація кристалів у зворотному просторі буде давати сукупність сферичних поверхонь із одним центром (000). Оскільки електронограма – це плаский перетин зворотного простору (сукупності сфер з єдиним центром), що проходить через центр, то перетин буде являти собою сукупність концентричних дифракційних кілець, як показано на рис. 4.6.

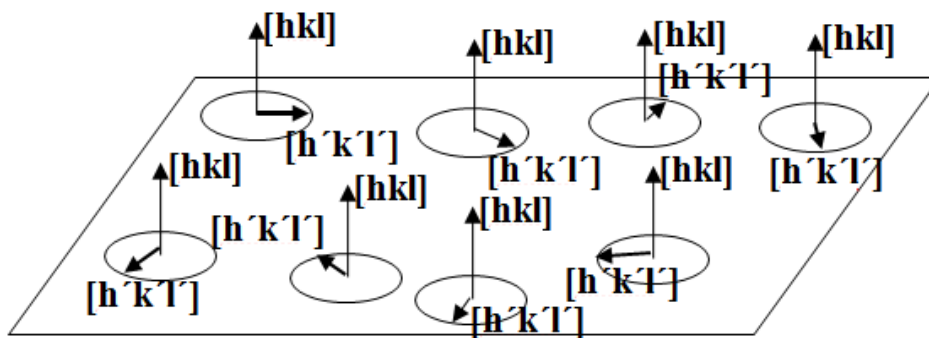
### 4.3. Електронограми від текстурованих полікристалічних плівок

#### 4.3.1. Пластинчаста текстура

Полікристалічні текстуровані плівки являють собою сукупність монокристаліків, що виростили на пласкій підкладці таким чином, що всі вони орієнтовані цілком певною кристалографічною площиною (hkl) паралельно підкладці, але при цьому розгорнуті на довільний кут навколо нормалі [hkl] до цієї кристалографічної площини. Така текстура називається пластинчастою текстурою, а кристалографічні індекси нормалі до неї [hkl] називаються віссю текстури. Наочним прикладом пластинчастої текстури може служити жменя монет, висипана на стіл. Усі монети лежать пліском, але довільно розгорнуті по відношенню друг до друга по азимуту (див. рис. 4.7).

#### 4.3.2. Зворотний простір плівки із пластинчастою текстурою

Зворотний простір для полікристалічної плівки із пластинчастою текстурою можна сконструювати, використовуючи зворотну решітку монокристала, що утворює подібну текстуру. Для цього зворотну решітку орієнтуємо необхідною кристалографічною площиною паралельно уявлюваній підкладці, тобто вісь текстури буде перпендикулярна уявлюваній підкладці. Потім обертаємо зворотну решітку навколо осі текстури. Отримана фігура зображена схематично на рис. 4.8.



$[hkl]$  – вісь пластинчастої текстури;  
 $[h'k'l']$  – деякий напрямок у площині, перпендикулярній осі текстури.

Рис. 4.7 - Схема пластинчастої текстури

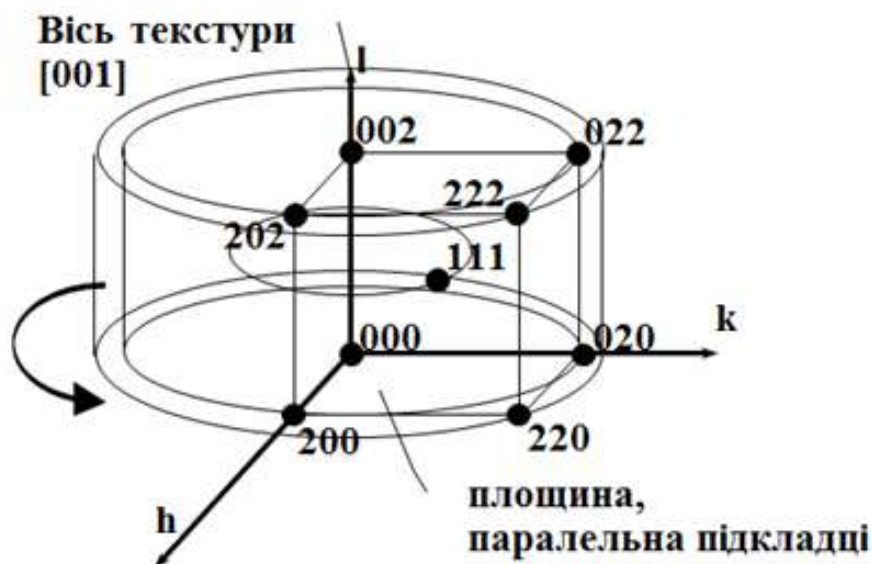


Рис. 4.8 - Утвір зворотного простору для пластинчастої текстури, утвір текстури ГЦК кристала з віссю текстури  $[001]$

Зворотний простір, для плівок із пластинчастою текстурою, являє собою окружності, що лежать на коаксіальних циліндрах із загальною віссю, що збігається з віссю текстури. Приклад зворотного простору плівок із пластинчастою текстурою наведено на рис 4.9.

#### 4.3.3. Види електронограм від плівки із пластинчастою текстурою

Залежно від напрямку зйомки на електронограмі можуть виходити або кільця, або окремі рефлекси, розташовані на еліпсах (дане питання буде обговорюватися нижче).

У випадку прямої зйомки, коли первинний пучок паралельний осі текстури, на електронограмі будуть утворені кільця, як показано на рис 4.10.



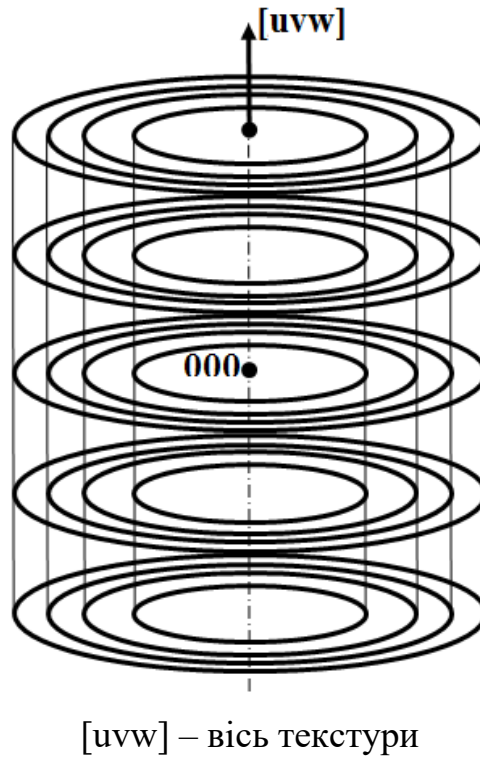


Рис. 4.9 - Зворотний простір текстурованої плівки

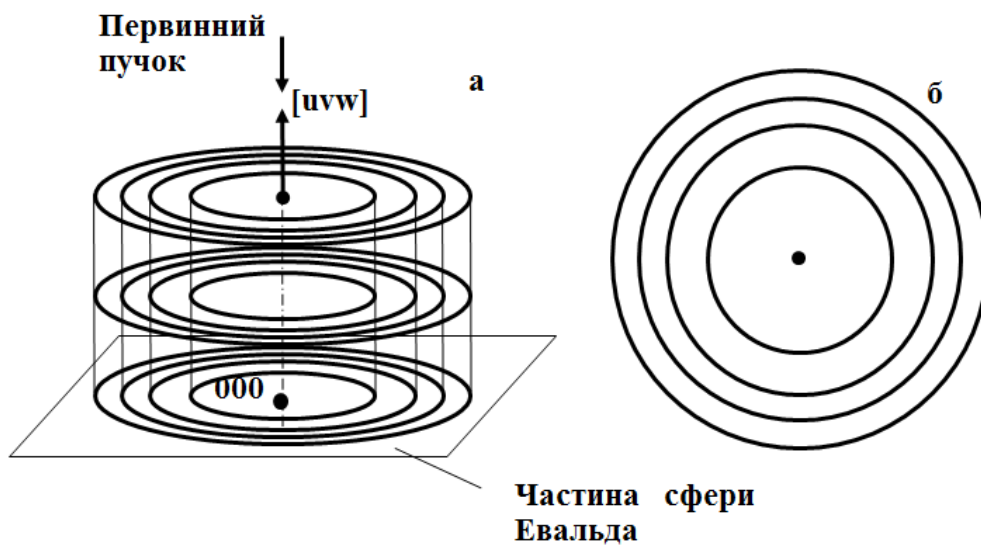


Рис. 4.10 - Одержання електронограми текстурованої плівки для первинного пучка, паралельного осі текстури: зворотний простір (а); електронограма (б)

Перетин зворотного простору текстурованої плівки сферою Евальда в цьому випадку буде являти собою систему кілець (пластинчаста текстура). Правда, у цьому випадку не всі кільця, відповідні до типу симетрії текстурованої плівки, будуть присутні на електронограмі на відміну від електронограми для полікристалічної плівки.

При похилій зйомці текстурованого зразка, коли первинний пучок не паралельний осі текстури, на електронограмі будуть спостерігатися рефлекси, розташовані на еліпсах, як показано на рис. 4.11. Перетин зворотного простору сферою Евальда в цьому випадку буде перетинати ряд кілець зворотного простору текстурованого зразка, що перебувають у різних шарах. Крпки перетинання окружностей зворотного простору зі сферою (площиною) Евальда й будуть давати рефлекси на електронограмі. Тому що кільця у зворотному просторі розташовані на коаксіальних циліндрах, а перетин циліндрів площиною є в загальному випадку еліпсами, то рефлекси на електронограмі будуть розташовуватися на відповідних еліпсах, що показано пунктиром на рис. 4.11.

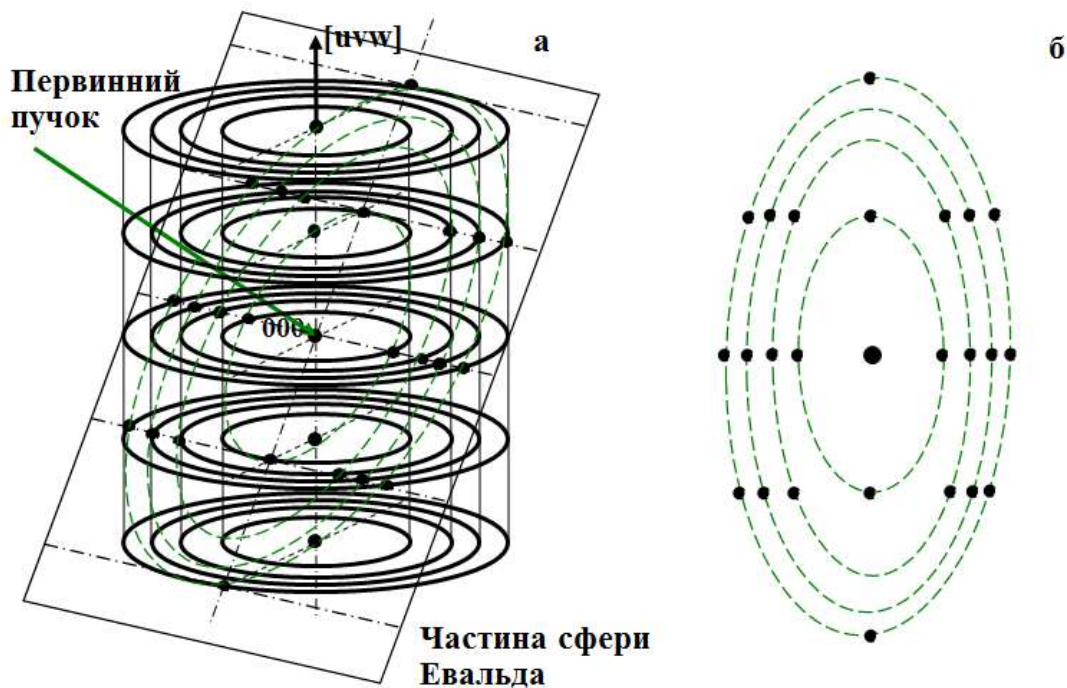


Рис. 4.11 - Одержання електронограми текстурованої плівки для первинного пучка, непаралельного осі текстури: зворотний простір (а); електронограма(б)

## 5. Прецизійне визначення періоду решітки по електронограмі полікристалічних об'єктів

### 5.1. Точність визначення міжплощинних відстаней у рентгенографії

Рівняння Вульфа-Брегга в рентгенографії

$$2d \sin\theta = \lambda, \quad (5.1)$$

дозволяє обчислити похибку у визначенні міжплощинної відстані. Після логарифмування рівняння (5.1)

$$\ln 2 + \ln d + \ln \sin\theta = \ln \lambda$$

і диференціювання отриманого вираження, вважаючи змінними тільки  $d$  і  $\theta$ , одержимо вираження (логарифмічна похідна):

$$\frac{dd}{d} + \frac{\cos\theta d\theta}{\sin\theta} = 0,$$

з якого після заміни диференціалів на похибки одержимо співвідношення:

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = |\operatorname{ctg}\theta \Delta\theta|, \quad (5.2)$$

яке показує, що відносна похибка у визначенні  $d$  тим менше, чим більше кут  $\theta$ . Як відомо, у рентгенографії кут  $\theta$  змінюється в межах від  $0^\circ$  до  $90^\circ$ , тому точність у визначенні  $d$  підвищують за рахунок зйомки рентгенограм під найбільшими кутами.

### 5.2. Точність визначення міжплощинних відстаней в електронографії

В електронографії визначення міжплощинних відстаней складніше, тому що кути розсіювання  $\theta$  не перевищують  $3^\circ$ . Використовуємо отримане раніше співвідношення Вульфа-Брегга для електронографії:

$$2rd = 2L\lambda. \quad (5.3)$$

Знайдемо логарифмічну похідну. Після логарифмування співвідношення (5.3)

$$\ln 2r + \ln d = \ln 2 + \ln L + \ln \lambda \quad (5.4)$$

і обчислення диференціала, урахувавши  $\Delta\lambda = 0$ , одержимо:

$$\frac{\Delta d}{d} = \left| \frac{\Delta 2r}{2r} \right| + \left| \frac{\Delta L}{L} \right|. \quad (5.5)$$

Якщо не враховувати  $\frac{\Delta L}{L}$ , то точність  $\frac{\Delta d}{d}$  визначається точністю виміру  $\frac{\Delta r}{r}$ .

Для одержання точності  $\frac{\Delta d}{d} = 10^{-4}$  (0.01%) необхідно, щоб точність  $\frac{2\Delta r}{2r}$

також дорівнювала  $10^{-4}$ . Наприклад, якщо діаметр кільця на електронограмі  $2r = 100$  мм, то похибка виміру діаметра  $\Delta 2r$  повинна бути порядку  $\sim 10$  мкм, саме з

такою точністю необхідно вимірювати  $2r$ . Для вимірів з такою точністю необхідно використовувати оптичний вимірювальний мікроскоп, що дозволяє проводити виміри з точністю до 10 мкм або менше.

### 5.3. Способи визначення постійної електронограми $2L\lambda$

Як видно з рівняння (5.3) Вульфа-Брегга для електронографії при визначенні точного значення  $d$  необхідно знати величину  $2L\lambda$  – постійну електронографа. Цю величину можна визначити двома способами або розрахувати, визначивши довжину хвилі  $\lambda$  через прискорювальну напругу  $U$ ,

скориставшись співвідношенням  $\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{U(B)}} (\text{Å})$ , і безпосередньо виміряти в

електронографі відстань зразок – екран  $L$ , або використовувати еталон при зйомці електронограми.

### 5.4. Зйомка електронограм із еталоном

Звичайно в практичній електронографії для визначення  $L\lambda$  використовують у якості еталона такі сполуки як NaCl, KCl, Al, Ag, TlCl, які мають досить тонкі дифракційні лінії й легко наносяться випаром у вакуумі на досліджувану плівку. Схема зйомки подвійних плівок зразок – еталон наведена на рис. 5.1. При зйомці в електронографі таких подвійних плівок на електронограмі одержимо систему кілець, що належать як досліджуваному зразку, так і еталону.

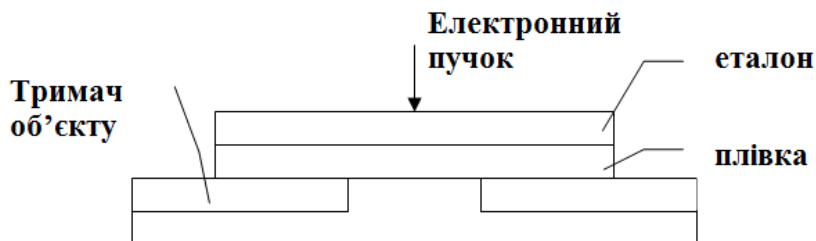


Рис 5.1 - Схема зйомки досліджуваного зразка з еталоном

По обмірюваних діаметрах  $2r_{ет}$  і відомим міжплощинним відстаням  $d_{ет}$  еталонних ліній визначають зі співвідношень Вульфа-Брегга  $2r_{ет}d_{ет} = 2L\lambda$  постійну електронографа  $2L\lambda$ .

При нанесенні на досліджувану плівку еталонної плівки ми фактично змінюємо відстань зразок – екран  $L$  для досліджуваної плівки на товщину еталонної плівки, тобто на величину порядку  $100\text{Å}$  (порядку  $10^{-7}$  мм). Чи вплине дослідження двошарової плівки на точність виміру міжплощинної відстані  $\frac{\Delta d}{d}$ , яка не повинна перевищувати, як було зазначено вище  $10^{-4}$  (0.01%). Зі співвідношення (5.5) видно, що якщо ми забезпечуємо вимірами діаметрів

дифракційних кілець точність  $\frac{2\Delta r}{2r} \sim 10^{-4}$  (перший член наведеного співвідношення), то зміна  $L = 700$  мм на величину порядку  $100 \text{ \AA}$  (порядку  $10^{-5}$  мм), дає відносну похибку  $\frac{\Delta L}{L} = 10^{-7}$  (другий член наведеного співвідношення), що практично не вплине на точність визначення  $d$ .

### 5.5. Проведення прецизійного визначення періоду решітки

Таким чином, для прецизійного електроннографічного визначення періоду решітки полікристалічної плівки необхідно виконати наступні операції:

1. Нанести у вакуумі на досліджуваний зразок плівку еталона.
2. Зробити зйомку електроннограми двошарової плівки.
3. Зробити виміри на оптичному мікроскопі діаметрів кілець  $2r$  зразка й еталона кілька разів (діаметр кожного кільця необхідно виміряти, принаймні,  $N = 10$  раз).
4. Визначити середнє значення діаметрів кілець еталона  $\langle 2r_{\text{ет}} \rangle$  (похибку середнього в  $\frac{1}{\sqrt{N-1}}$  раз менше похибки одиничного виміру діаметра кільця  $2r$ ).
5. На кожний обмірюваний діаметр внести поправки на малий кут  $2r\Delta$  (мм), використовуючи графік залежності  $2r\Delta$  (мм) від  $2r$ , побудований по описаній раніше методиці для даного електроннографа, або використати точне співвідношення (2.4).

6. Визначити середнє значення діаметрів кілець зразка  $\langle 2r_{\text{зр}} \rangle$ . Внести поправки на малий кут  $2r\Delta$  (мм).

7. Обчислити похибку виміру діаметрів кілець зразка й еталона (величину відхилення від середнього значення  $\Delta r_{i \text{ зр}} = \langle 2r_{\text{зр}} \rangle - 2r_{i \text{ зр}}$  та  $\Delta r_{i \text{ ет}} = \langle 2r_{\text{ет}} \rangle - 2r_{i \text{ ет}}$ )

8. Обчислити окремо середню квадратичну похибку виміру для еталона  $\sigma_{\text{ет}}$  і зразка  $\sigma_{\text{зр}}$  по формулі  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta r_i^2}{n-1}}$  де  $\Delta r_i$  відхилення від середнього значення, а  $n$  – кількість вимірів.

9. Визначити середню квадратичну помилку визначення дійсного значення міжплощинної відстані  $d$ , використовуючи співвідношення:

$$\sigma_d^2 = \sigma_{\text{зр}}^2 + \sigma_{\text{ет}}^2$$

Отже, визначення дійсного значення міжплощинної відстані  $d$  або періоду решітки а проводиться з накладенням двох середньоквадратичних помилок: однієї при обробці дифракційних кілець еталона, а другий при обробці дифракційних кілець зразка.

## 5.6. Прецизійне визначення міжплощинних відстаней масивних об'єктів

У ряді випадків виникає необхідність прецизійного визначення міжплощинних відстаней масивних об'єктів. Відомо, що крім зйомки на просвіт тонких плівок в електронографії існує метод зйомки масивних зразків на відбиття. Для визначення з можливо більш високою точністю значень міжплощинних відстаней  $d$  при зйомці на відбиття необхідно робити зйомку на відбиття досліджуваного зразка із застосуванням еталона. При цьому виникає цілий ряд труднощів.

Як правило, дифракційна картина при зйомці досліджуваного зразка на відбиття являє собою систему дуг – частин дифракційних кілець (навіть не півкілець). Причому, інші частини дифракційних кілець і первинний пучок поглинаються масивним зразком. Отже, для визначення міжплощинних відстаней по формулі Вульфа-Брегга, необхідно на електронограмі виміряти радіуси дуг дифракційних кілець, якщо попередньо визначити положення центру електронограми. Нижче описано два способи зйомки електронограм на відбиття із застосуванням еталона.

### 5.6.1. Плівковий еталон

У першому способі еталон у вигляді плівки наноситься на поверхню досліджуваного масивного зразка, як показано на рис. 5.2.

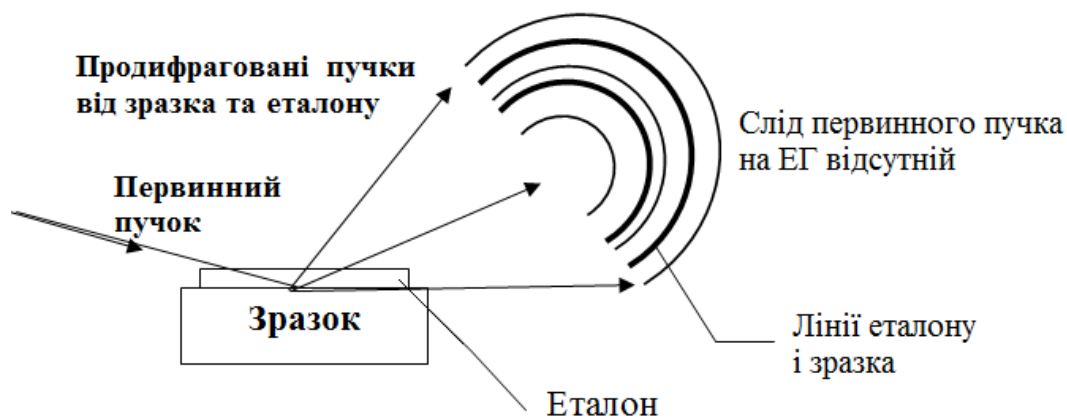


Рис 5.2 - Схема зйомки на відбиття, еталон – плівка

Ковзний під малим кутом первинний пучок проходить через нанесену плівку еталона на поверхні масивного зразка й попадає в зразок так, що виникає одночасна дифракційна картина й від зразка, і від еталона. Частини дифракційних кілець зразка й еталона перебувають по одну сторону від уявлюваного невидимого центру електронограми, тому що первинний пучок поглинається в зразку. Центр електронограми визначається в крапці перетинання

перпендикулярів поставлених до середин хорд дифракційних півкілець і від зразка, і від еталона.

### 5.6.2. Еталон – гантель

У другому способі еталон у вигляді гантелі розміщується на поверхні масивного зразка, первинний пучок направляється в щілину на границю між зразком і гантеллю, як показано на рис 5.3. При цьому на електронограмі будуть присутні дуги кілець, відповідних до зразка й еталону, що перебувають по різні сторони від уявлюваного центру електронограми.

Тому що у цьому випадку, центр електронограми не буде видний через поглинання в зразку, його визначають у крапці перетинання перпендикулярів поставлених до середин хорд дифракційних півкілець і від зразка, і від еталона. Для скорочення, надалі при зйомці на відбиття подібний метод визначення центру електронограми по перетинанню перпендикулярів, поставлених до середин хорд, будемо називати методом хорд.

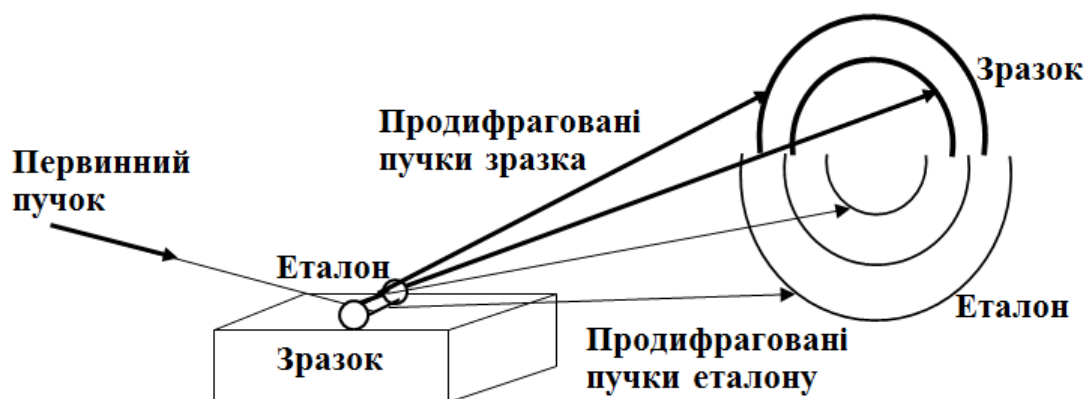


Рис 5.3 - Схема зйомки зразка з використанням еталона у вигляді гантелі

### 5.6.3. Метод хорд визначення центру електронограми

Метод хорд, схематично зображений на рис. 5.4, полягає в наступному. Частини кілець зразка й еталона розбиваються на дуги. Кінці кожної дуги з'єднуються хордами. У центрі кожної хорди будується перпендикуляр. Крапки перетинання всіх перпендикулярів указують на положення центру електронограми.

### 5.6.4. Помилка визначення центру електронограми

Отже, центр електронограми, визначений методом хорд, указує на наближене місце розташування дійсного центру електронограми з деякою помилкою  $\delta$ . При цьому помилка  $\delta$  може бути як зі знаком плюс («+» – дійсний центр електронограми перебуває далі від частин кілець, ніж центр, визначений методом хорд), так і зі знаком мінус («-» – дійсний центр електронограми перебуває ближче до частин кілець, ніж центр, визначений методом хорд). Так

що, вимірюючи радіус дифракційного кільця  $r$ , ми завжди повинні враховувати цю помилку.

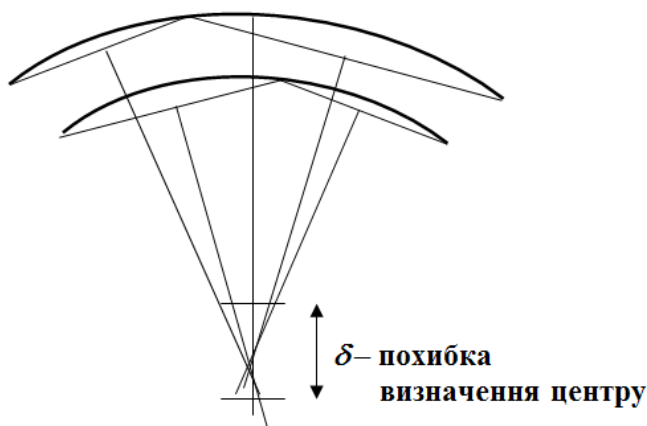


Рис 5.4 - Визначення центру електронोगрама методом хорд

Беручи до уваги два описані способи зйомки електронogram на відбиття масивних зразків (еталон – плівка на поверхні й еталон – гантель), оцінимо кожний з них з погляду точності проведених вимірів.

Для кожної з дифракційних ліній зразка й еталона, використовуючи радіус кільця, обмірюваний щодо знайденого методом хорд центру електронogram, ми маємо право записати рівняння Вульфа-Брегга:

$$r_{\text{ет}} d_{\text{ет}} = L\lambda$$

$$r_{\text{зр}} d_{\text{зр}} = L\lambda$$

Але всі  $r$  – радіуси дифракційних ліній зразка й еталона на електронogramі будуть обмірювані з похибкою  $r \pm \delta$ . Враховуючи це перепишемо рівняння Вульфа-Брегга в наступному вигляді:

$$(r_{\text{ет}} \pm \delta) d_{\text{ет}} = L\lambda;$$

$$(r_{\text{зр}} \pm \delta) d_{\text{зр}} = L\lambda,$$

після винесення радіусів кілець за дужки, одержимо:

$$r_{\text{ет}} \left(1 \pm \frac{\delta}{r_{\text{ет}}}\right) d_{\text{ет}} = L\lambda, \quad (5.6)$$

$$r_{\text{зр}} \left(1 \pm \frac{\delta}{r_{\text{зр}}}\right) d_{\text{зр}} = L\lambda. \quad (5.7)$$

Тоді, крім постійної  $L\lambda$  з обох рівностей (5.6) і (5.7), знайдемо:

$$d_{\text{обр}} = d_{\text{эт}} \cdot \frac{r_{\text{ет}} \left(1 \pm \frac{\delta}{r_{\text{ет}}}\right)}{r_{\text{зр}} \left(1 \pm \frac{\delta}{r_{\text{зр}}}\right)}, \quad (5.8)$$



Оскільки помилка  $\delta$  визначення положення центру електронोगрами багато менше радіусів дифракційних кілець на електронोगрамі, то можна розкласти знаменник співвідношення (5.8) у ряд і обмежитися в розкладанні першим порядком малості. Це дозволить одержати співвідношення:

$$d_{зр} = d_{ет} \frac{r_{ет}}{r_{зр}} \left( 1 \pm \frac{\delta}{r_{ет}} \right) \left( 1 \mp \frac{\delta}{r_{зр}} \right) \approx d_{ет} \frac{r_{ет}}{r_{зр}} \left( 1 \pm \left( \frac{\delta}{r_{ет}} - \frac{\delta}{r_{зр}} \right) + \frac{\delta^2}{r_{ет} r_{зр}} \right) \quad (5.9)$$

В отриманому співвідношенні доданками, які містять похибку другого порядку малості  $\frac{\delta^2}{r_{ет} r_{зр}}$ , можна зневажити. При зйомці електронोगрам по першому

способу похибки першого порядку малості віднімаються  $\left( \frac{\delta}{r_{ет}} - \frac{\delta}{r_{зр}} \right)$ , а при зйомці

з гантельним еталоном – складаються  $\left( \frac{\delta}{r_{ет}} + \frac{\delta}{r_{зр}} \right)$ . Звідси можна зробити висновок

про те, що при зйомці електронोगрам по першому способу похибка буде менше ніж при зйомці з гантельним еталоном, максимальна точність при якому  $\sim 0,1\%$ .

## 6. Електронограми монокристалічних плівок

### 6.1. Електронограма і зона площин

Електронограма – плоский перетин зворотної решітки, що проходить через вузол (000) перпендикулярно первинному пучку. Вузли (hkl) зворотної решітки, що попадають на цей плоский перетин, проявляються на електронограмі у вигляді рефлексів. Легко показати, що всі рефлекси, що розташовуються на зазначеному вище плоскому перетині, відображають у зворотному просторі зону площин. Віссю цієї зони і є нормаль, що виходить із вузла (000) у напрямку, протилежному падаючому на зворотну решітку пучку. Дійсно, намалюємо зону площин у прямому просторі й з'ясуємо, що буде являти собою ця зона площин у зворотному просторі. Побудова наведена на рис. 6.1.

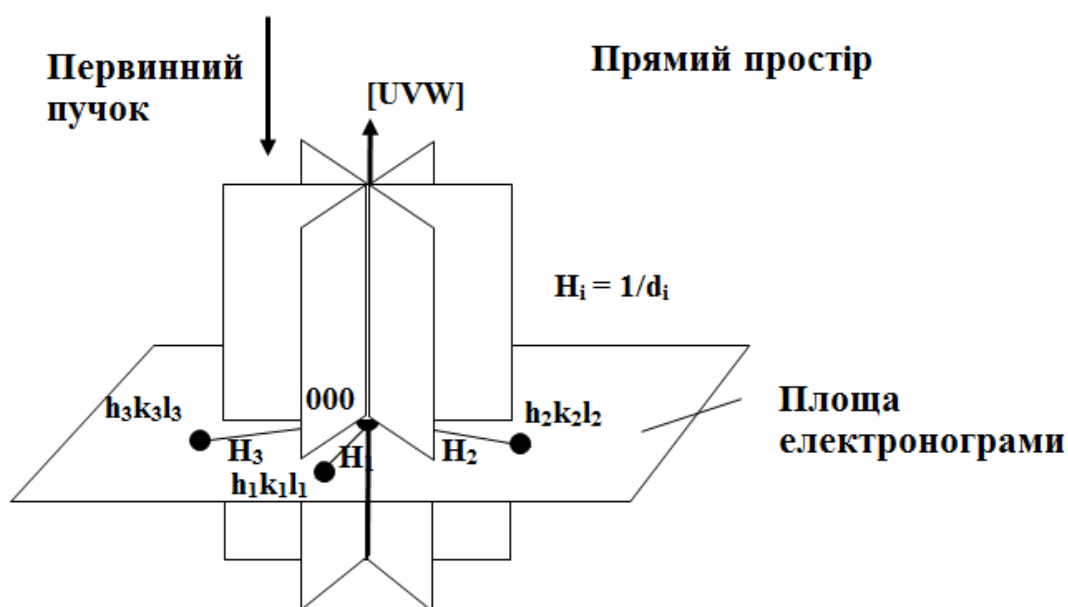


Рис. 6.1 - Зображення зони площин

Для цього до кожної площини зони потрібно відновити з початку координат, тобто з вузла (000) перпендикуляр і відкласти на ньому відрізок, рівний  $1/d$ , де  $d$  – міжплощинна відстань кожної площини, що входить у зону. У результаті одержимо сукупність крапок, розташованих на кінцях зазначених вище перпендикулярів і лежачих в одній площині, перпендикулярній осі зони. Таким чином, уся зона площин відображена площиною зворотної решітки, до якої вісь зони з індексами  $[UVW]$  перпендикулярна.

Оскільки електронограма є плоский перетин зворотної решітки, то вона і є відображенням у зворотному просторі зони площин  $[UVW]$  прямого простору.

## 6.2. Елементи векторної алгебри та електронографія

Індекси рефлексів  $(hkl)$  являють собою координати кінців відповідних векторів у зворотному просторі, точно так само як індекси напрямку  $[UVW]$  є координатами кінців векторів вихідних з початку координат у прямому просторі.

Для того щоб проідентифікувати усі рефлекси на електронограмі – пласкому перетині зворотної решітки, що проходить через початок координат  $000$  і перпендикулярному напрямку первинного пучка або осі зони  $[UVW]$  – досить знати індекси двох будь-яких рефлексів, що не лежать на одній прямій. Знаючи величини (індекси) і напрямки цих двох векторів, що визначають положення обраних двох рефлексів відносно початку координат і лежачих у площині електронограми, можна шляхом додавання визначити положення, тобто індекси всіх рефлексів у цій площині.

Усі визначенні вектори  $(hkl)$  положення вузлів зворотної решітки на електронограмі утворюють із вектором осі зони прямий кут (див. побудову осі зони на рис. 6.1) і, отже, пов'язані з індексами осі зони  $[UVW]$  співвідношенням, названим рівнянням зони (скалярний добуток векторів  $(hkl)$  і  $[UVW]$ ).

$$U h + V k + W l = 0. \quad (6.1)$$

Два вектори  $(h_1 k_1 l_1)$  і  $(h_2 k_2 l_2)$ , що лежать у площині електронограми так, що перехід від вектора  $(h_1 k_1 l_1)$  до вектора  $(h_2 k_2 l_2)$  здійснюється поворотом проти годинникової стрілки, утворюють із вектором осі зони  $[UVW]$  векторний добуток у правій системі координат, який у векторному виді буде мати вигляд:

$$[UVW] = (h_1 k_1 l_1) \times (h_2 k_2 l_2) \times C, \quad (6.2)$$

де  $C$  – деяка константа.

Вираження векторного добутку  $[UVW]$  через координати векторів – співмножників можна записати через визначник третього порядку, або, у спрощеному виді, у такий спосіб

$$[UVW] = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{vmatrix} \times C. \quad (6.3)$$

Тоді обчислюючи три визначники другого порядку, виділені із запису у вигляді (6.3) одержуємо:

$$\begin{cases} U = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} = k_1 l_2 - k_2 l_1 \times C \\ V = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} = l_1 h_2 - l_2 h_1 \times C \\ W = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} = h_1 k_2 - h_2 k_1 \times C \end{cases} . \quad (6.4)$$

Використовуючи співвідношення (6.4) для векторного добутку  $\mathbf{y}$ , знаючи індекси всього двох рефлексів на електронограмі, можна визначити вісь зони,  $\mathbf{a}$ , виходить, і орієнтацію плівки щодо первинного пучка.

Наведені вище елементи векторної алгебри полегшать розгляд питання побудови теоретичних електронограм і визначення по електронограмі орієнтації плівки щодо первинного пучка.

### 6.3. Теоретична побудова електронограм

#### 6.3.1. Вихідні дані

Для побудови теоретичної електронограми необхідно задати тип структури монокристала, для якого будується електронограма, і вісь зони. Записуємо рівняння зони (6.1), яке зв'язує індекси осі зони  $[UVW]$  з індексами вузлів зворотної решітки  $(hkl)$ , розташованих у площині зворотної решітки, перпендикулярної осі зони:

$$Uh+Vk+Wl=0.$$

#### 6.3.2. Закон загасання

Індекси вузлів зворотної решітки повинні задовольняти закону загасання для розглянутого типу кубічного кристала ОЦК або ГЦК. Закон загасання для ОЦК решітки вимагає, щоб сума індексів площини, що відбиває,  $h + k + l$  була парним числом. Для ГЦК решітки індекси, що відбиває площини  $h, k$  і  $l$  повинні бути однакової парності. У таблиці 6.1 наведені закони загасання для ОЦК і ГЦК решіток, тобто можливі індекси площин, що відбивають, для ОЦК і ГЦК решіток у міру зростання суми квадратів індексів  $h^2+k^2+l^2$  від 1 до 10.

#### 6.3.3. Перший етап побудови теоретичної електронограми

Записавши рівняння зони, підбираємо мінімальні значення індексів  $(h_1k_1l_1)$  з урахуванням закону загасання  $\mathbf{y}$  відкладаємо перший рефлекс на горизонтальній осі в обраному масштабі (величина відстані від початку координат до рефлексу пропорційна  $h^2+k^2+l^2$ ).

#### 6.3.4. Другий етап побудови теоретичної електронограми

Наступний етап побудови теоретичної електронограми полягає в знаходженні другого рефлексу  $(h_2k_2l_2)$  на напрямку, перпендикулярному до напрямку, на якому розташований перший рефлекс. З умови перпендикулярності векторів  $(h_1k_1l_1)$  і  $(h_2k_2l_2)$ , тобто з рівності нулю величини  $\cos(90^\circ) = 0$  і загального вираження для  $\cos$  (косинуса) кута  $\varphi$  між векторами можна легко знайти співвідношення між індексами рефлексів  $(h_1k_1l_1)$  і  $(h_2k_2l_2)$ . Маємо:

$$\cos \varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}. \quad (6.5)$$

Таблиця 6.1 - Закон загасання для ОЦК і ГЦК решіток

$h^2+k^2+l^2$	$\{h\ k\ l\}$	ОЦК/ГЦК
1	1 0 0	
2	1 1 0	ОЦК
3	1 1 1	ГЦК
4	2 0 0	ГЦК, ОЦК
5		
6	2 1 1	ОЦК
7		
8	2 2 0	ГЦК, ОЦК
9		
10	3 1 0	ОЦК

Для  $\varphi = 90^\circ$  маємо  $\cos 90^\circ = 0$ , тоді зі співвідношення (6.5) випливає:

$$h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2 = 0$$

Таким чином, для знаходження значень індексів другого рефлексу ( $h_2 k_2 l_2$ ) необхідно розв'язати систему двох рівнянь. Одне рівняння – це умова перпендикулярності двох векторів, а друге – приналежність вектора зоні UVW.

$$\begin{cases} h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2 = 0 \\ U h_2 + V k_2 + W l_2 = 0 \end{cases} \quad (6.6)$$

Розв'язавши систему рівнянь (6.6), знаходимо індекси перпендикулярного рефлексу ( $h_2 k_2 l_2$ ). Тепер необхідно розв'язати питання, де розташовувати знайдений рефлекс ( $h_2 k_2 l_2$ ) на перпендикулярі до рефлексу ( $h_1 k_1 l_1$ ): на верхній або нижній частині вертикальної осі стосовно початку координат 000, тому що перехід через початок координат міняє знак у координат кінця вектора (індексів рефлексу) на протилежний. Для цього, розташовуючи рефлекс угорі, визначають по векторному добуткові вісь зони. Якщо індекси осі зони виходять рівними спочатку заданим індексам осі зони або кратними їм, то положення рефлексу визначене правильно. Якщо вони різняться знаком, то рефлекс слід перемістити на протилежну сторону осі (униз).

### 6.3.5. Побудова електронोगрами

Для побудови всієї електронोगрами, як вказувалося вище, досить знати індекси й положення двох рефлексів. Якщо відоме положення двох проідентифікованих рефлексів ( $h_1 k_1 l_1$ ) і ( $h_2 k_2 l_2$ ), то можна проідентифікувати і інші рефлекси. Зокрема індекси будь-якого рефлексу на електронogramі можна одержати, використовуючи співвідношення:

$$\begin{aligned} (\mathbf{hkl}) &= i \times (\mathbf{h}_1 k_1 l_1) + j \times (\mathbf{h}_2 k_2 l_2) \\ i, j &= 0, \pm 1, \pm 2 \dots \end{aligned} \quad (6.7)$$

Тоді, відкладаючи від центру електронोगрама і раз рефлекс  $(h_1 k_1 l_1)$ , а потім  $j$  раз рефлекс  $(h_2 k_2 l_2)$  одержимо шуканий рефлекс  $(hkl)$ .

Векторний добуток  $(h_1 k_1 l_1)$  і  $(h_2 k_2 l_2)$ , якщо перехід від першого вектора до другого здійснюється поворотом проти годинникової стрілки, дає перпендикуляр до їхньої площини, тобто визначає вісь зони  $[UVW]$ .

### 6.3.6. Приклад побудови теоретичної електронोगрама

Розглянемо конкретний приклад побудови теоретичної електронोगрама плівки кубічної сингонії.

Дано:

Вісь зони  $[UVW] - [111]$ .

Тип решітки – ГЦК.

Завдання:

Побудувати теоретичну електронограму.

Розв'язок

1. Запишемо рівняння зони:  $hu + kv + lw = 0$ , яке для нашого випадку прийме вид:

$$h + k + l = 0.$$

Цьому рівнянню, з урахуванням закону загасання й з урахуванням мінімальності значень індексів, задовольняють рефлекси  $2\bar{2}0$  або  $\bar{2}20$ .

Вибираємо перший рефлекс і розміщаємо його на позитивній частині осі абсцис на відстані кратній  $h^2 + k^2 + l^2 = \sqrt{8}$  від центру  $000$ . Побудова показана на рис. 6.2.

2. Будемо шукати другий рефлекс на осі ординат, для чого вирішуємо систему рівнянь:

$$\begin{cases} h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2 = 0 \\ h_2 + k_2 + l_2 = 0 \end{cases} \cdot$$

Перше рівняння системи – це умова перпендикулярності двох векторів, а друге – приналежність вектора-рефлексу зоні  $UVW [111]$ . Для нашого випадку систем рівнянь запишеться в такий спосіб:

$$\begin{cases} 2h_2 - 2k_2 + 0 \times l_2 = 0 \\ h_2 + k_2 + l_2 = 0 \end{cases} \cdot$$

З першого рівняння системи  $2h_2 + \bar{2}k_2 + 0l_2 = 0$  знайдемо зв'язок між індексами:  $h_2 = k_2$ . Тоді із другого рівняння одержуємо  $2h_2 + l_2 = 0$ . Якщо  $h_2 = 1$ , то  $l_2 = \bar{2}$ , і виходить рефлекс  $(11\bar{2})$ . Але в силу закону загасання для ГЦК решітки

цей рефлекс заборонений (індекси повинні бути однакової парності). Тому, якщо всі індекси помножити на 2, тоді одержимо рефлекс із індексами  $(22\bar{4})$ , який дозволений законом загасання для ГЦК. Визначимо положення цього рефлексу на осі ординат щодо центру 000.

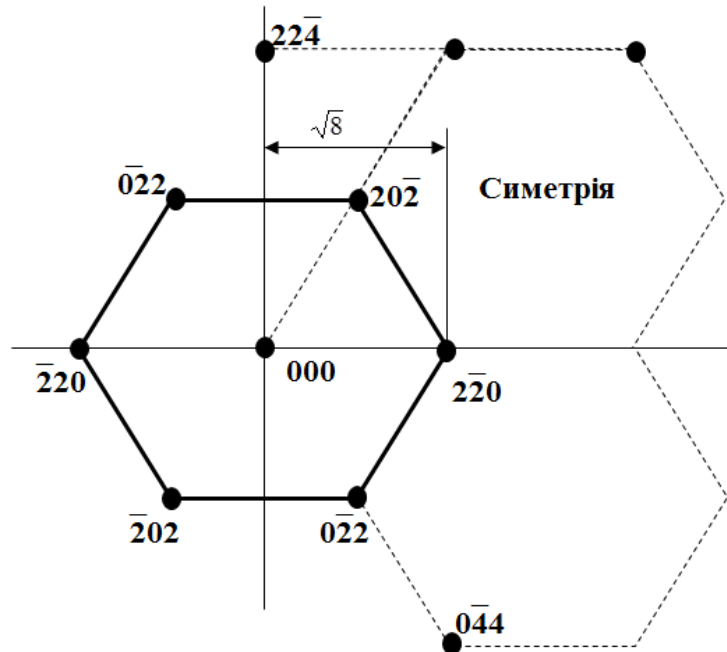


Рис. 6.2 - Перетин зворотного простору ГЦК решітки площиною (111)

Якщо рефлекс розташований у нижній півплощині, то векторний добуток запишеться у вигляді:

$$2 \begin{vmatrix} 2 & \bar{4} & 2 \\ \bar{2} & 0 & 2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \bar{4} & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 2 & \bar{4} \\ \bar{2} & 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} \bar{4} & 2 \\ 0 & 2 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 2 & \bar{2} \end{vmatrix}.$$

І для індексів осі зони одержимо:

$$U = \bar{8} \times C,$$

$$V = \bar{8} \times C,$$

$$W = \bar{8} \times C.$$

Тобто вісь зони має наступні індекси  $[UVW] = [\bar{1} \bar{1} \bar{1}]$ .

Якщо рефлекс розташований у верхній півплощині, то векторний добуток запишеться у вигляді:

$$2 \begin{vmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 2 & \bar{4} & 2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \bar{2} & 0 \\ 2 & \bar{4} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 2 \\ \bar{4} & 2 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 2 & \bar{2} \\ 2 & 2 \end{vmatrix} \Rightarrow [111].$$

Таким чином, зрозуміло, що даний рефлекс повинен бути розташований у верхній півплощині. Маючи два рефлекси 220 і 224, визначаємо індекси рефлексів 404 і, кратний йому, що задовольняє закону загасання, рефлекс 202 і т.д.

Можна побудувати будь-який перетин зворотної решітки, тобто вісь зони може мати довільні індекси, що не мають ніякого відношення до закону загасання, наприклад [012], але рефлекси у відповідній площині зворотного простору будуть мати індекси з урахуванням закону загасання. Перший рефлекс  $hkl$  з мінімальними індексами, що задовольняє рівнянню зони, можна розташовувати або на осі абсцис, або на осі ординат. Усю побудову необхідно робити в правій системі координат.

#### 6.4. Порядок побудови теоретичної електронограми

Порядок побудови теоретичної електронограми полягає в наступному:

1. При заданій осі зони  $[uvw]$  для побудови площини зворотної решітки  $(uvw)$  записуємо рівняння зони для невідомого рефлексу  $(hkl)$ :

$$hu + kv + lw = 0 \quad (6.8)$$

2. Знаючи тип решітки й закон загасання, підбираємо мінімальні індекси  $(hkl)$ , що задовольняють рівнянню зони (6.8).
3. Вибираємо масштаб і відкладаємо рефлекс із індексами  $(h_1k_1l_1)$  праворуч від 000 на осі абсцис на відстані пропорційній  $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  в обраному масштабі. (Права система координат).
4. На осі ординат, перпендикулярній осі абсцис, де вже розташований рефлекс із індексами  $(h_1k_1l_1)$ , визначаємо рефлекс із індексами  $(h_2k_2l_2)$ , що задовольняє як рівнянню зони (6.8), так і рівнянню перпендикулярності векторів  $(h_1k_1l_1)$  і  $(h_2k_2l_2)$ :

$$\begin{cases} h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2 = 0 \\ h_2u + k_2v + l_2w = 0 \end{cases}$$

розв'язок даної системи дає значення індексів рефлексу  $(h_2k_2l_2)$ .

5. Розташовуючи  $(h_2k_2l_2)$  на позитивному відносно 000 напрямку осі ординат, перевіряємо правильність його розташування по векторному добуткові:  $(h_1k_1l_1) \times (h_2k_2l_2) = [uvw]$ . Вектор  $(h_2k_2l_2)$  перебуває від вектора  $(h_1k_1l_1)$  у напрямку повороту проти годинникової стрілки (права система координат). За правилом:

$$\begin{array}{ccc|ccc} h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \end{array}$$

Визначаємо

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} h_1 & l_1 \\ h_2 & l_2 \end{pmatrix} \times C, \quad \mathbf{v} = \begin{pmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{pmatrix} \times C, \quad \mathbf{w} = \begin{pmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{pmatrix} \times C.$$

Якщо знаки  $[uvw]$ , індексів осі зони відрізняються за знаком від заданих, то рефлекс  $(h_2k_2l_2)$  повинен лежати в інверсному положенні (на негативному напрямку осі ординат).



6. Маючи два незбіжні вектори площини зворотної решітки  $(h_1k_1l_1)$  і  $(h_2k_2l_2)$ , можна визначити положення всіх рефлексів цієї площини. Використовуючи співвідношення (6.7) можна побудувати всі інші рефлекси на електронограмі.

### 6.5. Визначення орієнтації монокристалічної плівки стосовно первинного пучка по електронограмі

Дано:

Електронограма.

Відомий матеріал, Au, параметр решітки  $a = 4.0786\text{Å}$ .

Тип решітки - ГЦК.

Завдання:

$[uvw]$  – орієнтацію плівки стосовно первинного пучка

Розв'язок:

Нехай відома постійна електронограми  $L\lambda$  (а якщо ні, то її слід визначити по еталону).

На електронограмі вимірюються радіуси  $r$  рефлексів, що утворюють векторний паралелограм, як показано на рис 6.3.

По співвідношенню  $2rd = 2L\lambda$  знаходимо  $d$  – міжплощинні відстані, відповідні до рефлексів, що утворюють векторний паралелограм. Для кубічних кристалів міжплощинні відстані пов'язані з індексами площин наступним співвідношенням:

$$\frac{1}{d_i^2} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{a^2}. \quad (6.9)$$

Тому що міжплощинні відстані визначені, а період решітки нам відомий, легко визначаються суми  $h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$ , а, отже, і форми площин  $\{hkl\}$  для 3-х рефлексів:  $\{h_1k_1l_1\}$ ;  $\{h_2k_2l_2\}$ ;  $\{h_3k_3l_3\}$ . Можливо ідентифікування обраних рефлексів двома способами.

#### 6.5.1. Перший спосіб

Є набір рефлексів, серед яких можна вибрати три рефлекси, що утворюють векторний паралелограм, як показано на рис. 5.4.

Для цих трьох рефлексів і векторів, що визначають їхнє положення на електронограмі, повинно задовольнятися векторне співвідношення:

$$[h_1k_1l_1] + [h_2k_2l_2] = [h_3k_3l_3] \quad (6.10)$$

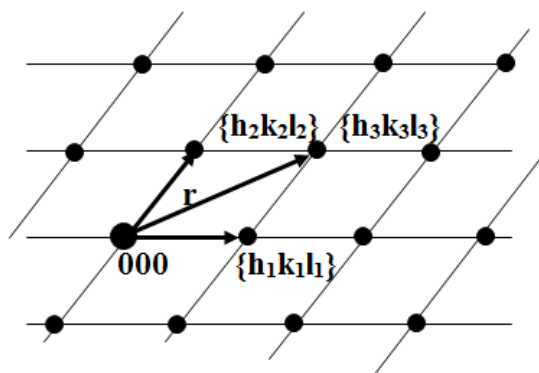


Рис. 6.3 - Вибір рефлексів на електронограмі для визначення орієнтації плівки стосовно первинного пучка

Приклад:

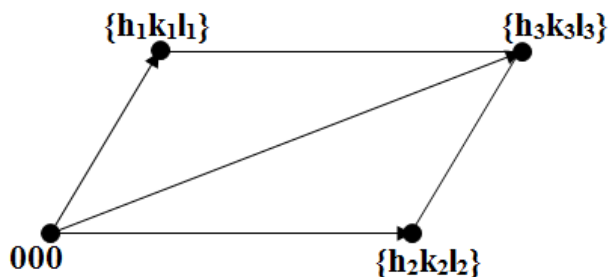


Рис. 6.4 - Три рефлекси, що утворюють векторний паралелограм

Нехай ми визначили форми:

$\{hkl\}$	$h_1^2 + k_1^2 + l_1^2$
$\{h_1k_1l_1\} = \{111\}$	3
$\{h_2k_2l_2\} = \{311\}$	11
$\{h_3k_3l_3\} = \{400\}$	16

Необхідно, щоб виконувалося співвідношення:

$$\{h_1k_1l_1\} + \{h_2k_2l_2\} = \{h_3k_3l_3\}.$$

Тоді, для наведеного розташування рефлексів, можна за формою площин підібрати індекси рефлексів:

$$[1\bar{1}\bar{1}] + [311] = [400].$$

При цьому, природно, можливий і інверсійний відносно 000 варіант у виборі індексів, який також задовольняє співвідношенню (6.10), але не міняє орієнтації плівки стосовно первинного пучка.

$$[\bar{1}11] + [3\bar{1}\bar{1}] = [\bar{4}00]$$

### 6.5.2. Другий спосіб

Якщо неможливо знайти три рефлекси, що утворюють векторний паралелограм, тоді необхідно вибрати два рефлекси, наприклад 2 і 3, як показано на рис. 6.5, і виміряти кут між векторами, що визначають положення цих рефлексів відносно 000. Скористаємося співвідношенням (6.5)

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}.$$

Знаючи кут  $\varphi$  між векторами 2 і 3, визначаємо значення його косинуса. Потім, виходячи з форм площин, що визначають вектори 2 і 3, підбираємо індекси і їх знаки таким чином, щоб одержати величину, рівну значенню косинуса кута між векторами 2 і 3. Наприклад, задаючи вектору 2 індекси (311), одержуємо

$$\cos \varphi = \cos 25^\circ = \frac{3h_3 + k_3 + l_3}{\sqrt{11} * \sqrt{16}} \approx 0.9.$$

Звідки визначаємо:

$$3h_3 + k_3 + l_3 = 11,9 \approx 12. \quad (6.11)$$

З форми {400} треба вибрати рефлекс, що задовольняє співвідношенню (6.11). Це може бути тільки (400), тому що  $3 \cdot 4 + 0 + 0 = 12$ .

Для двох інших рефлексів (наприклад, 2 і 1 на рис. 5.5) аналогічно одержуємо:

$$\cos 80^\circ = \frac{3h_1 + k_1 + l_1}{\sqrt{11} * \sqrt{3}} \approx 0.174.$$

Звідки  $3h_1 + k_1 + l_1 = 0,9 \approx 1$ .

Отже, з форми площин {111} треба вибрати  $[1 \bar{1} \bar{1}]$ .

Знаходимо вісь зони  $uvw$ :

$[uvw] = [h_1 k_1 l_1] \times [h_2 k_2 l_2]$  по відомому мнемонічному правилу обчислення векторного добутку

$$\begin{array}{c|c|c|c|c} 3 & 1 & 1 & 3 & 1 \\ 1 & \bar{1} & \bar{1} & 1 & \bar{1} \end{array} \quad u = \begin{pmatrix} h_1 & l_1 \\ h_2 & l_2 \end{pmatrix} \times C, \quad v = \begin{pmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{pmatrix} \times C, \quad w = \begin{pmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{pmatrix} \times C$$

одержуємо

$$[uvw] = [04 \bar{4}] = [01 \bar{1}] \times 4.$$

### 6.6. Послідовність визначення орієнтації плівки

Отже, для визначення орієнтації плівки по електронограмі треба:

1. Знати тип структури й період решітки речовини плівки.
2. Знати  $L\lambda$  (постійну електронограми).
3. Вибрати на електронограмі 3 рефлекси, що утворюють паралелограм.

4. По формулі Вульфа-Брегга для електронографії  $rd = L\lambda$  визначити після виміру  $r$  значення  $d$  для обраних рефлексів.
5. Для кожного з обраних рефлексів визначають форму  $\{hkl\}$  площин.
6. а) Для обраного векторного паралелограма підбираючи індекси рефлексів з отриманих форм (добором знаків і перестановкою індексів) знаходимо індекси рефлексів так, щоб вони задовольняли співвідношенню  $[h_1k_1l_1] + [h_2k_2l_2] = [h_3k_3l_3]$ .  
 б) Для двох рефлексів, вимір кута  $\varphi$  між векторами, що визначають положення рефлексів, і визначення його косинуса дозволяє по формах площин, що визначають положення цих рефлексів, підібрати індекси рефлексів  $(h_1k_1l_1)$  і  $(h_2k_2l_2)$ , використовуючи співвідношення:

$$\cos \varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}.$$

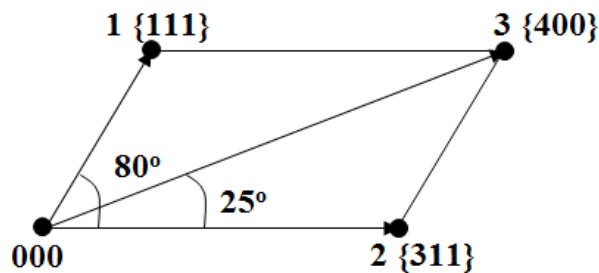


Рис. 6.5 - Ідентифікування електронограми з використанням кутів між рефlekсами

7. Знаходимо вісь зони  $[uvw]$  як векторний добуток будь-якої пари векторів розглянутого паралелограма (перший спосіб) або двох векторів, індекси яких визначені через кут між цими векторами (другий спосіб).

Слід зазначити, що при будь-якому способі визначення орієнтації плівки по електронограмі завжди існує деяка невизначеність, обумовлена вільним вибором індексів першого рефлексу.

## 7. Зайві рефлекси від ненульової Лауе зони

Зайві рефлекси на електронограмі не повинні з'являтися в рамках теорії геометричної електронографії при зйомці однофазних бездефектних плівок. Однак при зйомці електронограм часто спостерігаються зайві рефлекси, що не укладаються в очікуваний теоретичний малюнок картини розсіювання які виникають із кількох причин:

- Кривизна сфери Евальда;
- Подвійна дифракція в одно- і двошарових плівках;
- Дифракція від тонкоплівкового монокристала із двійниками.

### 7.1. Кривизна сфери Евальда

У тому випадку, коли знімається електронограма від монокристалічної плівки в напрямку осі зони  $[uvw]$ , період ідентичності якої в прямому просторі досить великий, виникає ймовірність появи на периферії електронограми зайвих рефлексів, що не укладаються в основний малюнок знімка. Це обумовлене тим, що у зворотній решітці у тому ж напрямку період ідентичності буде досить малий. Тому сфера Евальда в межах кута розсіювання перетинає вузли не тільки нульової площини (нульової Лауе зони) зворотної решітки, а й вузли площини, найближчої до нульової, що показано на рис. 7.1. Це обумовлює появу зайвих рефлексів, які не збігаються з основним рисунком знімка.

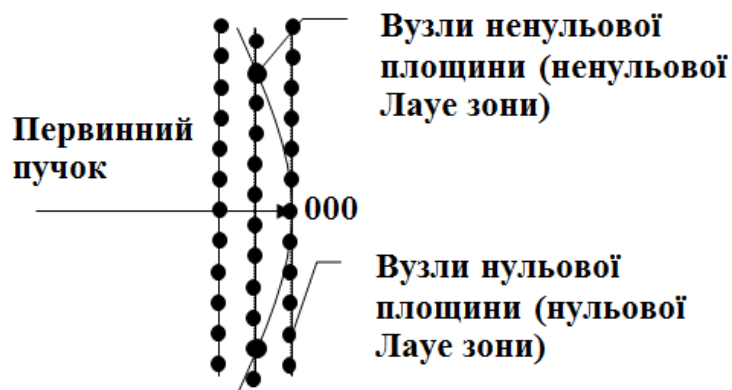


Рис 7.1 - Схема перетинання сферою Евальда ненульової Лауе зони (вузли ненульової Лауе зони, пересічні сферою Евальда, відрізняються більшим розміром)

### 7.2. Подвійна дифракція

Як було зазначено раніше, інтенсивність розсіяних електронів набагато перевищує інтенсивність розсіювання рентгенівського випромінювання. Тому може виявитися, що продифраговане у верхніх шарах досліджуваного об'єкта електронне випромінювання (первинна дифракція) буде служити для нижніх

шарів плівки, що опромінюється, по інтенсивності достатнім для формування вторинної дифракційної картини.

### **7.2.1. Однофазні плівки**

У випадку однофазної структури, що опромінюється плівки дифракційна картина, формована навколо продифрагувавших у верхніх шарах досліджуваного об'єкта пучків, буде просто збігатися з дифракційною картиною, сформованої пучками первинної дифракції. Це приведе до посилення інтенсивності рефлексів первинної дифракції.

### **7.2.2. Двофазні плівки**

У випадку опромінення двофазних або подвійних плівок з'являються зайві рефлекси. При цьому зайві рефлекси з'являються й поблизу первинного пучка на малій відстані від вузла 000, що може свідчити про появу в об'єкті, що опромінюється, площин з більшою міжплощинною відстанню. На електронномікроскопічному знімку проявляються площини з більшою міжплощинною відстанню у вигляді так званої картини муару. Більш докладно про причини появи картини муару й так зване муарове збільшення мова йтиме в окремому розділі курсу.

### **7.3. Дифракція від тонкоплівкового монокристала із двійниками**

Якщо в монокристалічній плівці присутні двійники (двойникові прошарки), то у результаті дифракції від такого об'єкта на електронограмі крім рефлексів від матричного кристала з'являться зайві рефлекси від двійника, які не вписуються в електронограму від матричного монокристала.

Розглянемо кожну з перерахованих вище причин появи зайвих рефлексів окремо.

### **7.4. Зайві рефлекси через перетинання сферою Евальда вузлів ненульової Лауе зони**

Зайві рефлекси від ненульової Лауе – зони можна розпізнати, злегка погойдуючи плівку під час зйомки електронограми. Їхня кількість зростає або зменшується в одній або іншій частині знімка залежно від напрямку хитання. Схематично поява зайвих рефлексів показане на рис. 7.2.

При розгляді вузлів ненульових Лауе зон з'ясуємо, як індекси ненульових вузлів Лауе зон пов'язані з індексами осі зони. Для нульової Лауе зони вектор, що визначає положення будь-якого вузла в цій зоні, завжди перпендикулярний осі зони, тобто кут  $\varphi$  між векторами  $(hkl)$  і  $[uvw]$  рівний  $90^\circ$ , а  $\cos \varphi = 0$ . Тоді для нульової Лауе зони відповідає співвідношення

$$hu + kv + lw = 0$$

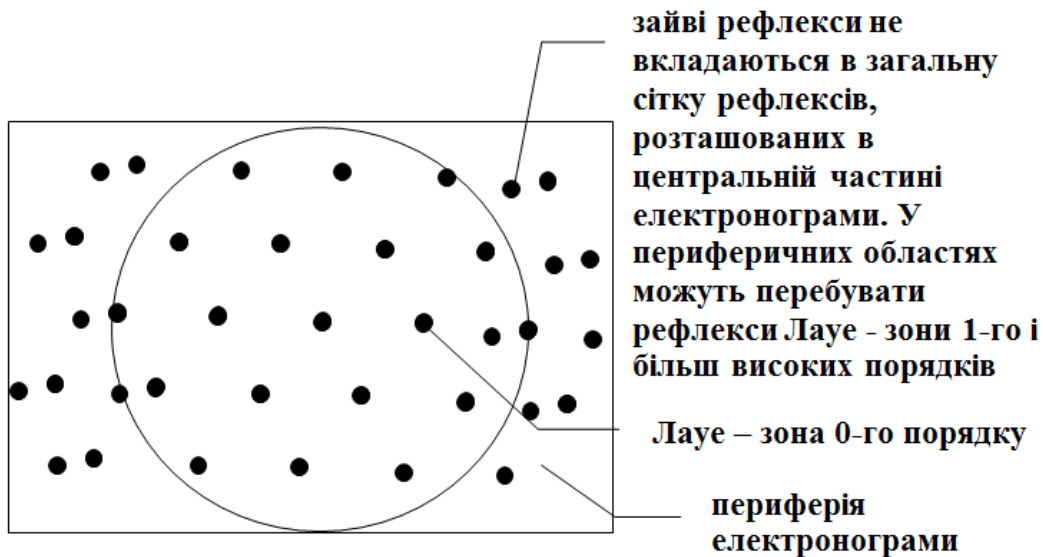


Рис 7.2 - Схема розташування зайвих рефлексів на електронограмі

#### 7.4.1. Рівняння ненульової Лауе зони

Знайдемо аналогічне співвідношення для ненульових Лауе зон. Проекція будь-якого вектора  $\Gamma_{hkl}$ , що визначає положення рефлексу стосовно початку координат 000, у кожній ненульовій Лауе зоні на напрямок  $[uvw]$  постійна, як показано на рис. 7.3.

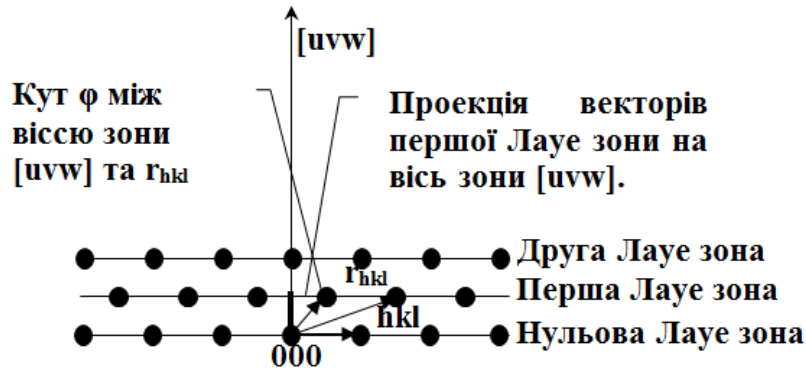


Рис. 7.3 - До визначення Лауе зон і зайвих рефлексів

Отже, оскільки

$$\cos \varphi = \frac{(hu + kv + lw)}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

то для проекції на напрямок  $[uvw]$  будь-якого вектора  $\Gamma_{hkl}$  довжиною  $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  ненульової Лауе зони будемо мати:

$$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cos \varphi = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} (hu + kv + lw)}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = \frac{(hu + kv + lw)}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = \text{const} = \begin{cases} 0, 1, 2, 3, \dots \\ 0, 2, 4, 6, \dots \end{cases}$$

Наприклад, для ГЦК решітки для осі зони [111] константа для ненульової зони може дозволяти непарні значення: 1,2,3,... а, наприклад, для осі зони [211] – тільки парні 2,4,6,..., оскільки для першої (найближчої до нульової) Лауе зони, рівняння якої має вигляд

$$2h + k + l = 1,$$

ми не зможемо підібрати індекси hkl для цієї осі зони відповідно до закону загасання для ГЦК решітки, а тільки для наступної – другої Лауе зони, рівняння якої має вигляд

$$2h + k + l = 2.$$

У загальному випадку рівняння зони буде мати вигляд

$$hu + kv + lw = \begin{cases} 0 & \text{– для нульової Лауе зони} \\ N = \begin{cases} 1, 2, 3, \dots \\ 2, 4, 6, \dots \end{cases} & \text{– для ненульової Лауе зони} \end{cases} \quad (7.1)$$

#### 7.4.2. Ідентифікування зайвих рефлексів ненульової Лауе зони

Друге питання, яке виникає при розгляді електроннограми із зайвими рефlekсами через перетинання сферою Евальда вузлів зворотної решітки найближчої ненульової Лауе зони, полягає в тому, як ідентифікувати ці зайві рефлекси в координатах вже проідентифікованої нульової Лауе зони.

Розглянемо появу зайвих рефлексів на прикладі ГЦК решітки для зони площин [111]. Рівняння для зон площин, якщо вісь зони має індекси [111], будуть мати вигляд

$$h + k + l = 0 \rightarrow 0 \text{ зона}$$

$$h + k + l = 1 \rightarrow 1 \text{ зона}$$

##### 7.4.2.1. Побудова для нульової Лауе зони

Електроннограма для нульової зони [111] навколо вузла 000 у цьому випадку буде виглядати так, як показано на рис. 7.4.

Конфігурація розташування вузлів у всіх Лауе зонах для заданого напрямку [uvw] однакова й визначається тільки індексами осі зони й періодом ідентичності уздовж осі зони. Від зони до зони ця конфігурація зміщена на певну величину в межах періоду ідентичності, а потім знову повторюється.

##### 7.4.2.2. Побудова для першої Лауе зони

Використовуючи рівняння для першої Лауе зони ( $N = 1$ ) підбираємо мінімальні індекси (hkl) з урахуванням закону загасання, що задовольняють цьому рівнянню. Наприклад, для розглянутого прикладу ГЦК решітки й зони площин [111], легко знайти індекси вузла ( $\bar{1}11$ ), що лежить у першій Лауе зоні, однак положення цього рефлексу на електроннограмі поки невідомо.



У силу того, що всі рефлекси першої Лауе зони зміщені щодо рефлексів нульової Лауе зони на цілком певний вектор, та, знаючи положення рефлексів нульової Лауе зони відносно 000, можна визначити індекси рефлексів першої Лауе зони щодо рефлексу  $(\bar{1}11)$ , який розташований у першій Лауе зоні. Для цього необхідно будувати векторні паралелограми, для кожного рефлексу навколо  $(\bar{1}11)$  таким чином, щоб складовими кожного такого паралелограма були завжди вектор обумовленого рефлексу, вектор відомого рефлексу нульової зони й вектор спочатку знайденого рефлексу  $(\bar{1}11)$  першої Лауе зони, що схематично показано на рис.7.5. Знаючи всі рефлекси відносно 000 нульової Лауе зони, можна визначити індекси всіх рефлексів першої Лауе зони навколо рефлексу  $(\bar{1}11)$ .

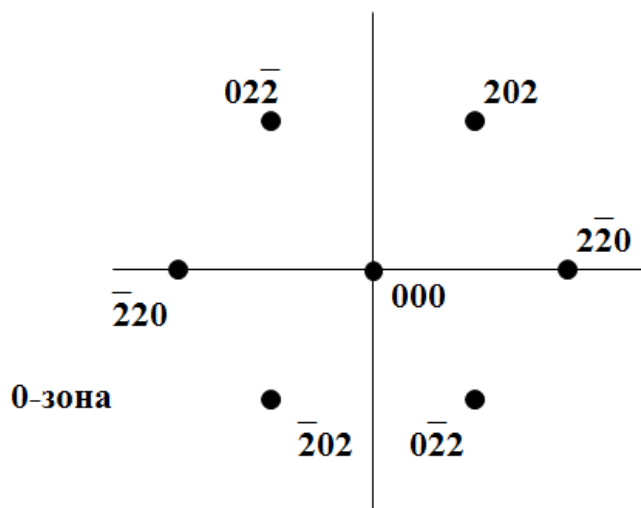


Рис 7.4 - Схема нульової Лауе зони

У результаті одержимо картину, що описує розташування рефлексів першої Лауе зони навколо вузла  $(\bar{1}11)$ , наведену на рис 7.6.

#### 7.4.2.3. Наближене визначення положення рефлексу ненульової зони

Отже, маючи повністю проідентифіковану нульову зону, можна проідентифікувати усі вузли першої зони, але не навколо вузла (000), а навколо вузла  $(\bar{1}11)$ , що лежить у першій Лауе зоні. При цьому усе ще невідомо, де розташовані ці рефлекси щодо вузлів 0-ої зони. Вузол або рефлекс  $(\bar{1}11)$  розташується на електронограмі (тобто на нульовій площині) по напрямкові продифрагованого променя, що проходить через вузол  $(\bar{1}11)$  зворотної решітки. У першому наближенні через малість кутів дифракції в електронографії положення цього вузла на нульовій площині можна визначити по напрямковій нормалі до площини першої зони, як показано на рис.7.7. Як визначити точне

положення вузла  $(\bar{1}\bar{1}1)$  на нульовій площині (тобто по напрямкові продифрагованого променя) розглянемо дещо пізніше.

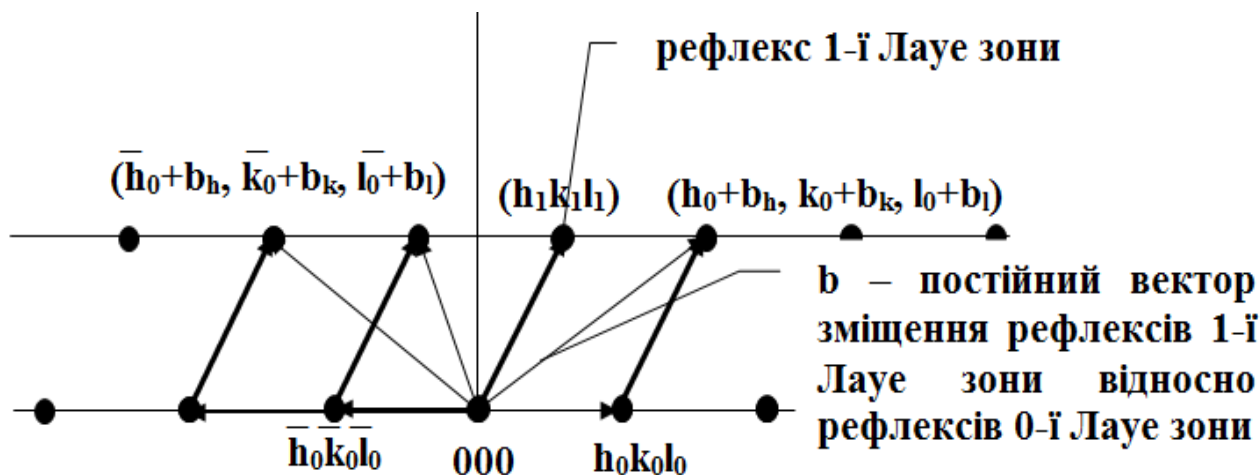


Рис 7.5 - Схема ідентифікування першої Лауе зони:

будь-який рефлекс 1-ої Лауе зони  $(h_0 + b_h, k_0 + b_k, l_0 + b_l)$  дорівнює відповідному рефлексу 0-ї Лауе зони  $(h_0 k_0 l_0)$  плюс  $b$  – постійний вектор зсуву рефлексів 1-ої Лауе зони щодо рефлексів 0-ї Лауе зони:  $(h_0 + b_h, k_0 + b_k, l_0 + b_l) = (h_0 k_0 l_0) + b$ .

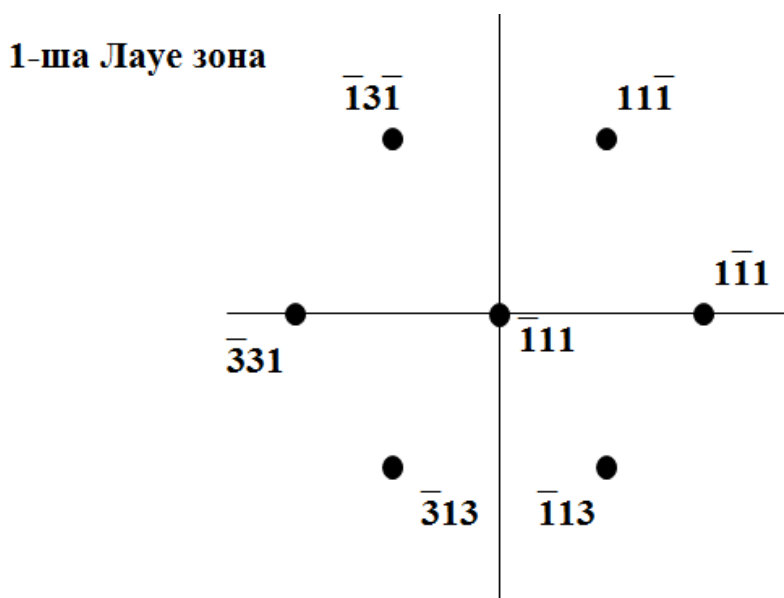


Рис 7.6 - Схема першої Лауе зони

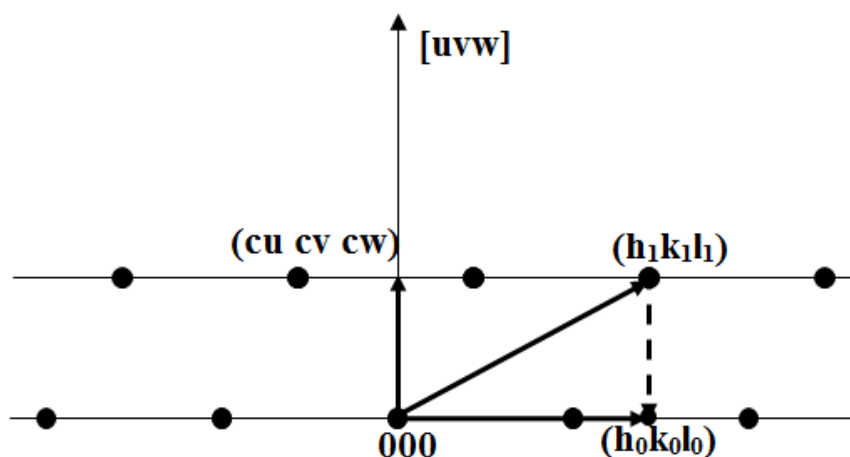


Рис 7.7 - До визначення положення рефлексу  $(h_1 k_1 l_1)$  з першої Лауе зони в першому наближенні (по нормалі) на нульовій площині  $(h_{10} k_{10} l_{10})$

Визначимо положення рефлексу  $(\bar{1}11)$  на площині 0-ої зони в першому наближенні, тобто по нормалі. Знайдемо вектор  $(cu, cv, cw)$ , що виходить із  $000$  по напрямковій осі зони до точки перетинання осі зони із площиною першої Лауе зони. Цей вектор становить частину вектора  $[uvw]$ , тобто точка  $(cu, cv, cw)$  належить площині першої Лауе зони (див. рис.7.7) і повинна задовольняти рівнянню першої Лауе зони. Підставляючи координати цієї точки  $(cu, cv, cw)$  у рівняння першої Лауе зони одержуємо  $cu + cv + cw = 1$ . Отже,

$$c = \frac{1}{u^2 + v^2 + w^2}, \quad (7.2)$$

Тоді для векторного прямокутника в самому загальному випадку (див. рис. 7.7) можна записати:  $[cu \ cv \ cw] + [h_0 k_0 l_0] = [h_1 k_1 l_1]$ , звідки проекція рефлексу  $(h_1 k_1 l_1)$  першої Лауе зони на площину нульової Лауе зони, тобто на електронограму, у першому наближенні (по нормалі) буде мати індекси  $(h_0 k_0 l_0)$

$$[h_0 k_0 l_0] = [h_1 k_1 l_1] - [cu \ cv \ cw]. \quad (7.3)$$

При цьому координати проекції рефлексу  $(h_1 k_1 l_1)$  на площину нульової зони  $h_0 k_0 l_0$  будуть рівні:

$$\begin{cases} h_0 = h_1 - cu \\ k_0 = k_1 - cv \\ l_0 = l_1 - cw \end{cases}.$$

Для розглянутого прикладу ГЦК решітки знайдемо значення константи  $c$  для першої Лауе зони  $c = \frac{1}{1+1+1} = \frac{1}{3}$ . Тоді

$$\begin{cases} h_0 = h_1 - cu = \bar{1} - \frac{1}{3} = \frac{\bar{4}}{3} \\ k_0 = k_1 - cv = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} \\ l_0 = l_1 - cw = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} \end{cases}$$

Отже, для прикладу ГЦК решітки з віссю зони площин  $[111]$  положення рефлексу  $(\bar{1}11)$  першої Лауе зони в першому наближенні (по нормалі) у координатах нульової Лауе зони (на електронограмі) запишемо у вигляді:

$(h_0k_0l_0) = \frac{1}{3}[\bar{4}22]$ . Схематично сполучення рефлексів показано на рис. 7.8.

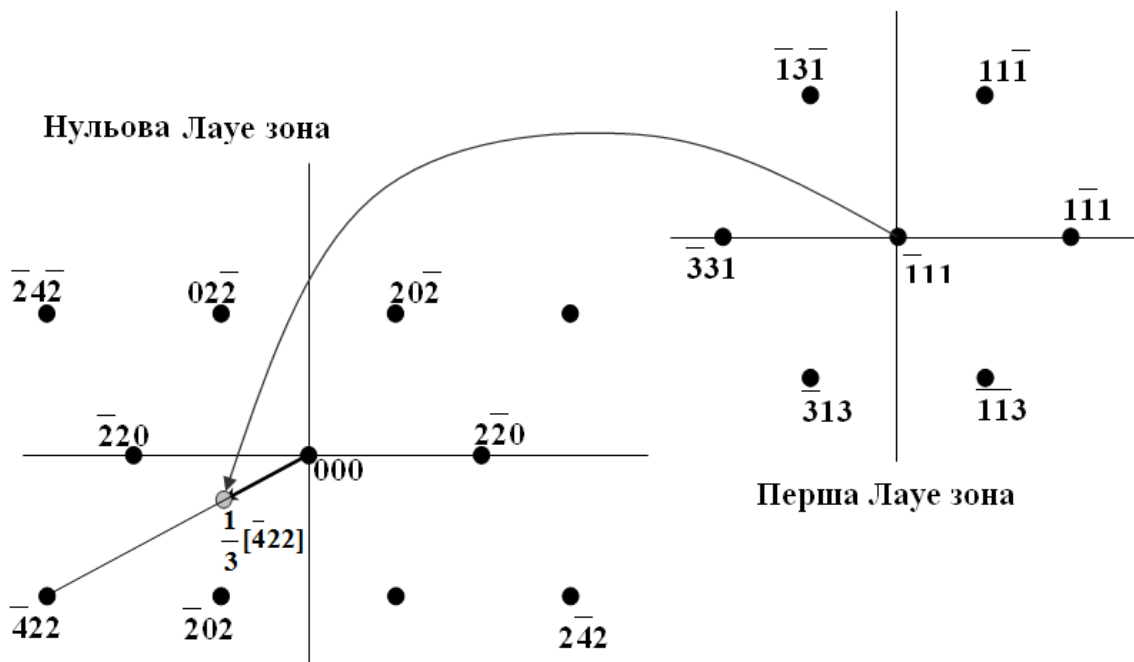


Рис. 7.8 - Сполучення першої Лауе зони з нульової Лауе зоною. Вузол  $(\bar{1}11)$  і всі навколишні вузли першої Лауе зони сполучаються з його

положенням на нульовій зоні, тобто  $(h_0k_0l_0) = \frac{1}{3}[\bar{4}22]$

#### 7.4.2.4. Точне положення рефлексу ненульової зони

На рис. 7.9 показано розташування рефлексів ненульової Лауе зони і їх проекція на нульову Лауе зону. Міткою відзначене положення рефлексу, отримане проектуванням по нормалі до площини ненульової Лауе зони, також міткою позначено положення рефлексу, отриманого проектуванням по дифракційному променю при зйомці електронограми.

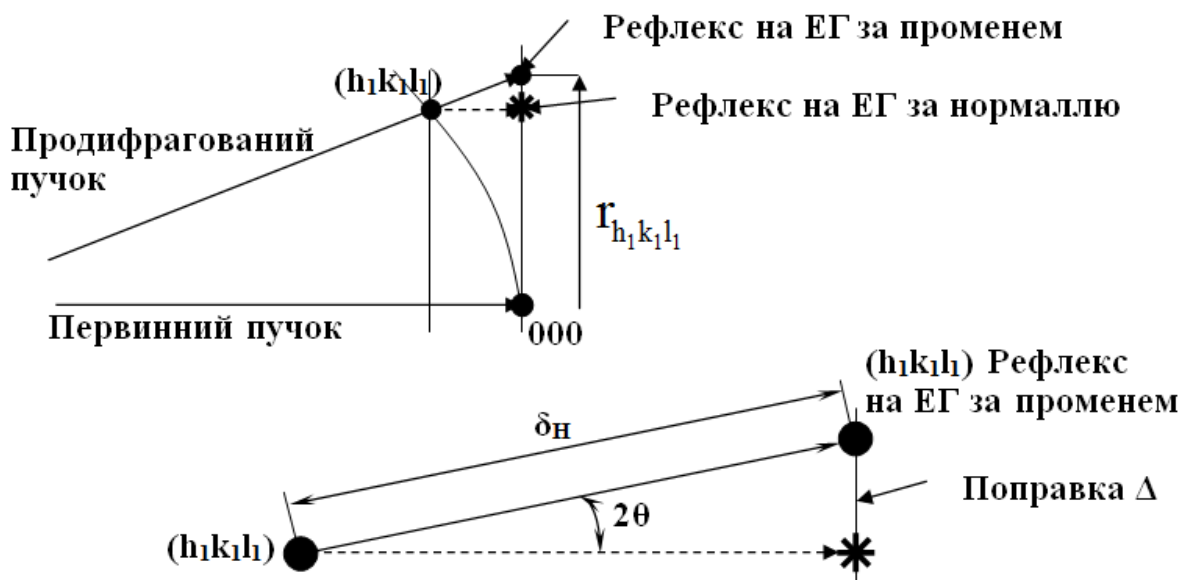


Рис. 7.9 - Поправки  $\Delta$  на точне розташування рефлексу ненульової Лауе зони по напрямкові дифракційного променя

Виникаючу внаслідок цього похибку в точному визначенні положення рефлексу, для розглянутого прикладу  $(\bar{1}11)$ , на площині нульової Лауе зони, тобто на електронограмі, можна виправити за допомогою поправки до  $r$ , яку позначимо як  $\Delta$ . Цю поправку легко можна знайти, використовуючи рівняння Вульфа – Брегга в електронографії  $r_{eg}d = L\lambda$ . Знаючи міжплощинну відстань  $d$  рефлексу, наприклад  $(\bar{1}11)$ , визначаємо величину радіуса  $r_{eg}$  від центру  $000$ , тобто відстань, на якій повинен перебувати рефлекс. Таким чином знайдений рефлекс у положенні  $r$ , треба змістити в положення  $r_{eg}$  на величину поправки  $\Delta = r_{eg} - r$  від центру електронограми, тобто від положення рефлексу на електронограмі, яке було визначено за допомогою співвідношень для проектування по нормалі до площин зворотної решітки.

#### 7.4.3. Відстань від центру електронограми, за межами якої можлива поява зайвих рефлексів від ненульової Лауе зони

Розглянемо питання про визначення величини радіуса в масштабі електронограми, за межею якого можна чекати поява на електронограмі “зайвих” рефлексів через перетинання сферою Евальда ненульової Лауе зони зворотної решітки. При цьому, зазвичай, необхідно знати постійну електронограми  $L\lambda$  і параметри монокристалічної плівки, що знімається, з її орієнтацією стосовно первинного пучка.

Нехай  $r_H$  – шуканий радіус у масштабі зворотного простору, за межами якого можна чекати поява “зайвих” рефлексів через перетинання сферою Евальда ненульової Лауе зони зворотної решітки, що схематично показане на рис. 7.10. На електронограмі усередині окружності радіуса  $r_H$ , наведеного у

масштабі електронограми, зайвих рефлексів бути не повинне. Розглянемо визначення  $r_H$  у масштабі зворотного простору.

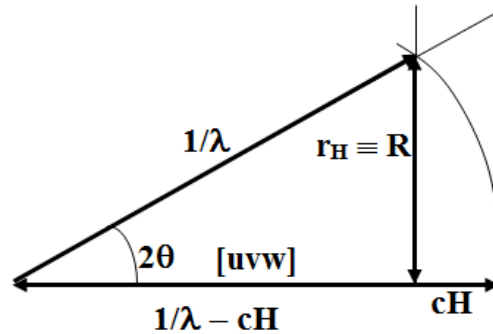


Рис 7.10 - Схема утворення зайвих рефлексів від ненульової Лауе зони

При зйомці кубічного монокристала, орієнтованого таким чином, що напрямок первинного пучка збігається з напрямком  $[uvw]$ , період ідентичності уздовж цього напрямку  $H = 1/d$ , де  $d$  визначимо зі співвідношення для квадратичної форми  $\frac{1}{d_{uvw}^2} = \frac{u^2 + v^2 + w^2}{a^2}$ .

Тоді, із прямокутного трикутника, наведеного на рис 7.10, одержимо:

$$r_H = \sqrt{\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{1}{\lambda} - cH\right)^2} = \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda^2} + \frac{2cH}{\lambda} - c^2H^2} = \sqrt{\frac{2cH}{\lambda} \left(1 - \frac{cH\lambda}{2}\right)}, \quad (7.4)$$

де  $c$  для першої Лауе зони ( $N = 1$ ) напрямку  $[uvw]$  буде дорівнювати  $c = \frac{1}{u^2 + v^2 + w^2}$ . Співвідношення (7.4) можна спростити, враховуючи, що вектор зворотної решітки  $H \sim (0,1-1) \text{ \AA}^{-1}$ , довжина хвилі в електронографії швидких електронів  $\lambda \approx 0,05 \text{ \AA}$ ,  $c < 1$ . У підсумку маємо  $cH\lambda/2 \ll 1$  і, отже, співвідношення для  $r_H$  у зворотному просторі може бути спрощене до

$$r_H = \sqrt{\frac{2cH}{\lambda}} \quad (7.5)$$

Зв'язок між прямим і зворотним простором визначається співвідношенням  $r_{er} = HL\lambda$ , тоді:

$$r_{er} = r_H L\lambda = L\lambda \left(\frac{2cH}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} = L\lambda \left[\frac{2N(u^2 + v^2 + w^2)^{\frac{1}{2}}}{(u^2 + v^2 + w^2)a\lambda}\right]^{\frac{1}{2}} = L\lambda \left[\frac{2N}{a\lambda(u^2 + v^2 + w^2)^{\frac{1}{2}}}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.6)$$

або остаточно

$$r_{er} = L\lambda \left[ \frac{2N}{a\lambda(u^2 + v^2 + w^2)^{\frac{1}{2}}} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7.7)$$

Приклад.

При зйомці золота Au уздовж осі [111] за умови, що  $a = 4,05 \text{ \AA}$ ,  $L = 700 \text{ мм}$ ,  $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$  можна чекати на периферії електронограми (при  $r > r_{er}$ ) появи зайвих рефлексів. Якщо зйомка ведеться на фотопластинку розмірами (9x12см), то максимальний радіус рефлексу на електронограмі,  $r_{max} = 75 \text{ мм}$ , а

$$r_{er} = 700 \cdot 0,05 \left( \frac{2}{\sqrt{3} \cdot 4,05 \cdot 0,05} \right)^{\frac{1}{2}} = 83,6 \text{ мм}.$$

Отже, можна чекати появи зайвих рефлексів при  $r > 83,6 \text{ мм}$ , а ця відстань більше розмірів фотопластинки.

## 8. Зайві рефлекси на електронограмах від монокристалічних плівок із двійниковими прошарками

Коли кристал складається із частин, які орієнтовані друг щодо друга відповідно до якого-небудь закону симетрії, говорять, що кристал двійникований. Закон симетрії, що найбільше часто зустрічається, полягає в тому, що кристалічна структура однієї із частин кристала є дзеркальним відбиттям іншої частини. Кристалографічна площина, яка служить площиною дзеркального відбиття, називається площиною двійнування або двійниковою площиною, а площина контакту між двома частинами двійника називається композиційною площиною; композиційна площина, як правило, збігається із двійниковою площиною. Двійникову орієнтацію в монокристалі також можна одержати, обертаючи матричний кристал навколо деякої кристалографічної осі (осі двійнування) на  $180^\circ$ . У цьому випадку площина, перпендикулярна осі двійнування, називається площиною двійнування, як показано на рис.8.1.

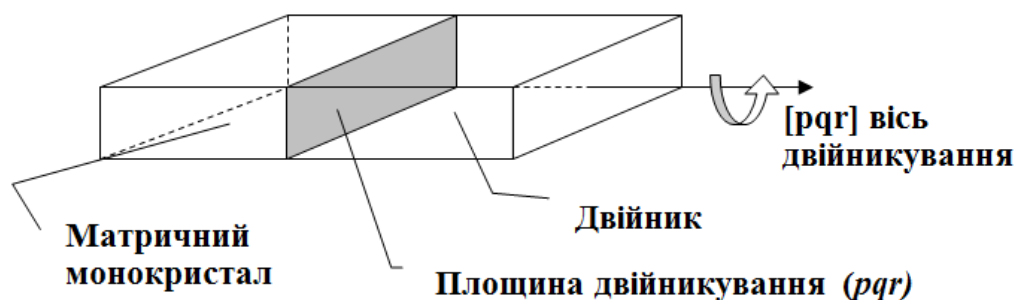


Рис. 8.1 - Схема двійнування

При розгляді питання появи й ідентифікування зайвих рефлексів від двійників можна виділити два випадки: вісь двійнування лежить у площині електронограми й вісь двійнування не лежить у площині електронограми. Розглянемо обидва випадки.

### 8.1. Вісь двійнування лежить у площині електронограми

Розглянемо електронограму від монокристалічної плівки із двійником. На такій електронограмі присутні рефлекси від матричного кристала й від двійника. У кубічних ГЦК кристалах віссю двійнування найчастіше є вісь  $[111]$ , площиною двійнування площина  $(111)$ . Необхідно вміти відрізнити рефлекси матричного кристала від рефлексів двійника.

Найбільш простий варіант при вивченні двійників виникає в тому випадку, коли напрямок первинного пучка паралельний площині двійнування. При цьому вісь двійнування лежить у площині електронограми. У цьому випадку,



щоб знайти рефлекси від двійника, досить побудувати електронограму від матричного кристала, і повернути її на  $180^\circ$  щодо осі двійникування.

Розглянемо ГЦК кристал, орієнтований площиною (110) до поверхні підкладки. Первинний пучок при зйомці електронограми лежить у площині двійникування. На електронограмі, наведеній на рис. 8.2, легко виділити два напрямки  $[1\bar{1}1]$  і  $[1\bar{1}\bar{1}]$ , які можуть бути віссю двійникування. Якщо в якості осі двійникування вибрати, наприклад, напрямок  $[1\bar{1}1]$ , то для знаходження двійникових рефлексів досить повернути всі рефлекси матричного кристала на  $180^\circ$  відносно осі двійникування.

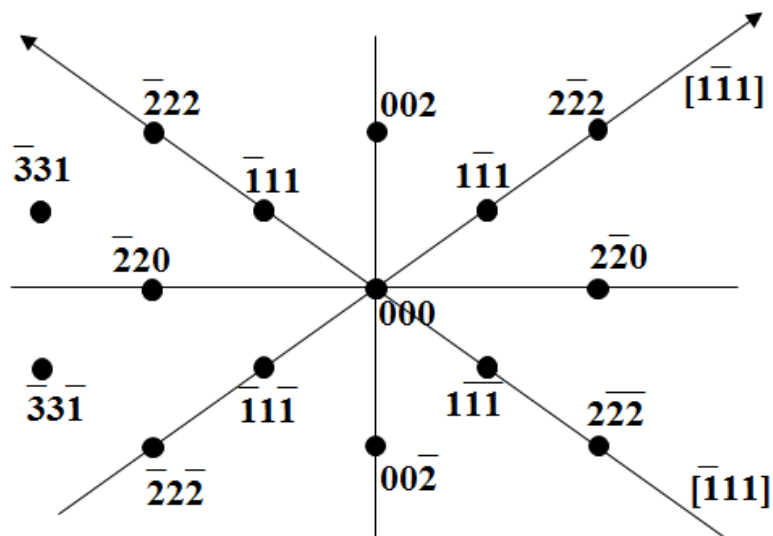


Рис. 8.2 - Матричний ГЦК кристал, орієнтований площиною (110) до поверхні підкладки (показані можливі напрямки двійникування)

Розглянемо в самому загальному випадку завдання знаходження положення (індекси) двійникового рефлексу  $h'k'l'$ , знаючи положення (індекси) відповідного рефлексу матричного кристала  $hkl$  і індекси осі двійникування  $[pqr]$  для кубічних кристалів.

Як було сказано раніше, у розглянутому випадку двійникова орієнтація утворюється шляхом повороту матричного кристала на  $180^\circ$  щодо осі двійникування. Аналогічну операцію проводимо зі зворотною решіткою матричного кристала для знаходження положення (індексів) рефлексів двійника щодо положення (індексів) рефлексів матричного кристала й осі двійникування, що схематично показано на рис. 8.3.

Зв'яжемо  $h'k'l'$  з  $hkl$  і  $[pqr]$ . З векторного трикутника, показаного на рис. 8.3 випливає, що

$$[hkl] + [h'k'l'] = n [pqr].$$

### Обернений простір

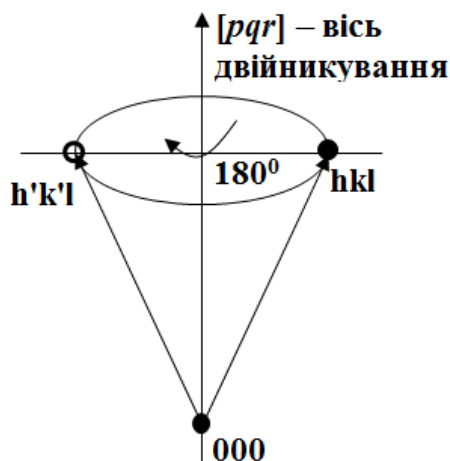


Рис. 8.3 - Взаємне розташування вузла матричного кристала  $hkl$ , двійникового рефлексу  $h'k'l'$  і осі двійникування  $[pqr]$

Знайшовши  $n$  (частина вектора)  $[pqr]$ , можна знайти індекси двійникового рефлексу:

$$\begin{cases} h' = np - h \\ k' = nq - k \\ l' = nr - l \end{cases} \quad (8.1)$$

Виразимо індекси двійникових рефлексів  $h'k'l'$  через індекси матричного кристала  $hkl$  і індекси осі двійникування  $[pqr]$ .

У кубічних кристалах напрямку в прямому й зворотному просторах збігаються, крім того, у двійниковому і матричному кристалах відповідні міжплощинні відстані однакові. Тому, використовуючи співвідношення (8.1), можна записати співвідношення для квадрата зворотної величини міжплощинної відстані

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{h'^2 + k'^2 + l'^2}{a^2} = \frac{(np - h)^2 + (nq - k)^2 + (nr - l)^2}{a^2}. \quad (8.2)$$

Дорівнюючи відповідні чисельники, одержимо

$$h^2 + k^2 + l^2 = (np - h)^2 + (nq - k)^2 + (nr - l)^2, \quad (8.3)$$

або, розкриваючи круглі дужки в правій частині рівності (8.3), після скорочення  $h^2, k^2, l^2$ , одержуємо

$$n^2 (p^2 + q^2 + r^2) - 2n(ph + qk + rl) = 0, \quad (8.4)$$

звідки

$$n = \frac{2(ph + qk + rl)}{p^2 + q^2 + r^2}. \quad (8.5)$$

Підстановка співвідношення (8.5) у співвідношення (8.1) дозволяє знайти індекси рефлексів двійникового кристала. Після ряду нескладних спрощень одержимо

$$\begin{cases} h' = \frac{2p(ph + qk + rl) - h(p^2 + q^2 + r^2)}{p^2 + q^2 + r^2} = \frac{p(ph + 2qk + 2rl) - h(q^2 + r^2)}{p^2 + q^2 + r^2}; \\ k' = \frac{q(2ph + qk + 2rl) - k(p^2 + r^2)}{p^2 + q^2 + r^2}; \\ l' = \frac{r(2ph + 2qk + rl) - l(p^2 + q^2)}{p^2 + q^2 + r^2}. \end{cases} \quad (8.6)$$

Приклад.

Розглянемо наведену на рис. 8.2 електронограму від ГЦК монокристалічної плівки, площина (110) якої паралельна підкладці. Визначимо положення матричного рефлексу (002) у двійниковому положенні, використовуючи співвідношення (8.6). Нехай вісь двійникування буде  $[1\bar{1}1]$ .

Тоді маємо:  $(hkl) = (002)$  – матричний рефлекс.

$[pqr] = [1\bar{1}1]$  – вісь двійникування.

Обчислимо координати двійникового рефлексу й побудуємо його як показано на рис. 8.4.

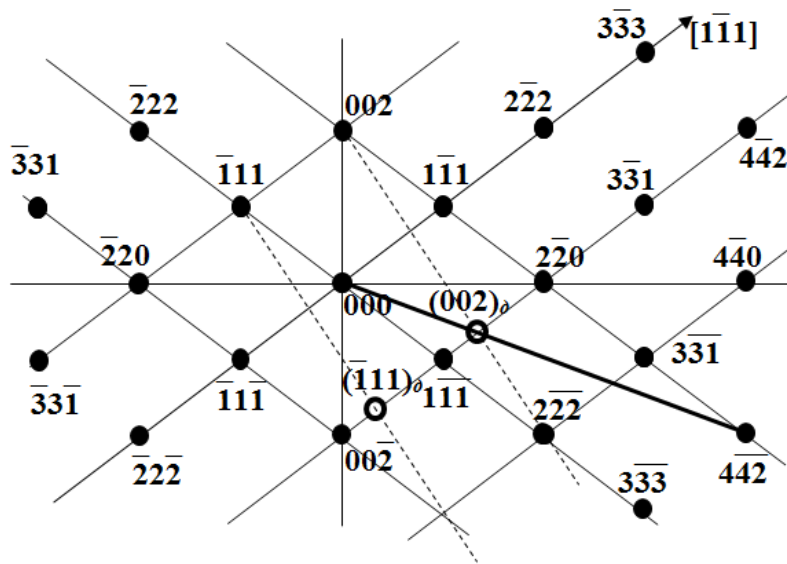


Рис. 8.4 - Матричний ГЦК кристал, орієнтований площиною (110) до поверхні підкладки й двійникові рефлекси. Вісь двійникування – напрямок  $[1\bar{1}1]$

Двійниковий рефлекс  $(002)_d$  перебуває на відстані  $\frac{1}{3}(442)$  від початку 000.

Вісь двійникування перпендикулярна відрізку  $[(\bar{1}11), (\bar{1}11)_d]$  і ділить його навпіл (аналогічно відрізок  $[(002), (002)_d]$ ).

При обчисленнях запишемо систему (8.6), яка для розглянутого випадку прийме вид

$$h' = \frac{1(0+0+4)}{3} = \frac{1}{3} \cdot 4;$$

$$k' = \frac{-1(0+0+4)}{3} = \frac{1}{3} \cdot \bar{4};$$

$$l' = \frac{1(0+0+2) - 2(1+1)}{3} = \frac{1}{3} \cdot \bar{2}.$$

Звідки

$$(h'k'l')_d = \frac{1}{3} (4\bar{4}\bar{2}).$$

Побудуємо знайдений рефлекс на електронограмі (110) ГЦК (див. рис. 8.4). Для цього знайдемо рефлекс  $(4\bar{4}\bar{2})$  і відкладемо на відрізку, що з'єднує цей рефлекс і (000), одну третину ( $\frac{1}{3}$ ) цієї відстані від первинного пучка – початку (000). У цій крапці й буде розташований двійниковий рефлекс  $(002)_d$ , що показано на рис. 8.4 (Індекс  $_d$  на малюнку 8.4 ставиться двійниковим рефлексам. На рис. 8.4 рефлекси матричного кристала залиті чорним, а рефлекси від двійника – не зафарбовані).

Як видно з рис 8.4, пряма, що з'єднує однойменні рефлекси матричного кристала  $hkl$  і двійника  $h'k'l'$ , перпендикулярна осі двійникування  $[pqr]$ , а сама вісь двійникування ділить цей відрізок навпіл. Тому й на електронограмі ці геометричні співвідношення будуть зберігатися. Таким чином вісь двійникування  $[pqr]$  на електронограмі буде перпендикулярна відрізку, що з'єднує однойменні рефлекси матричного кристала  $hkl$  і двійника  $h'k'l'$ , і буде ділити цей відрізок навпіл. Це показано на рис. 8.4 стосовно до рефлексів  $(\bar{1}11)$  і  $(\bar{1}11)_d$ .

Отже, якщо існують на електронограмі рефлекси, симетрично розташовані щодо деякої осі, що належить площині електронограми, те це означає, що в досліджуваному об'єкті є двійники, а вісь симетрії є віссю двійникування.

## 8.2. Вісь двійникування не лежить у площині електронограми

### 8.2.1. Постановка завдання

Нехай відомо, що вісь двійникування  $[pqr]$  не лежить у площині електронограми. У цьому випадку слід надходити в такий спосіб:

- Необхідно знайти вісь зони площин, що відбивають, для кристала у двійниковому положенні  $[uvw]$  двійник;

- Знайти потім які-небудь двійникові рефлекси;
- Визначити їхнє положення на електронограмі матричного кристала.

Будемо розглядати спосіб ідентифікування зайвих рефлексів для випадку, коли вісь двійникування не лежить у площині електронограми, на прикладі ГЦК структури з віссю зони площин, що відбивають,  $[123]$ , електронограма якої наведена на рис. 8.5.

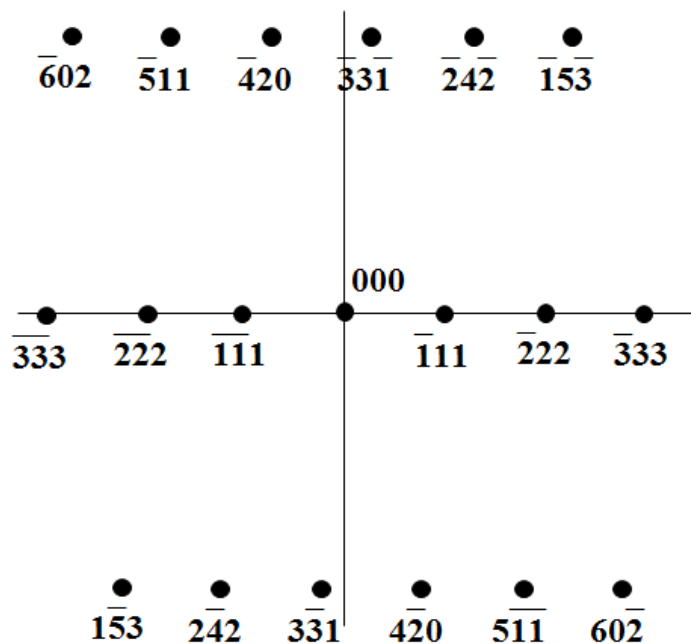


Рис. 8.5 - Теоретична електронограма матричного кристала (структура ГЦК, вісь зони  $[123]$ )

У загальному випадку невідомі індекси осі двійникування. Тому довільно задамося індексами  $[pqr]$  для осі двійникування. Для розглянутого прикладу приймемо  $[pqr] = [111]$ .

Скориставшись співвідношеннями (8.6), у які замість індексів рефлексу  $(hkl)$  підставляємо індекси осі зони площин, що відбивають,  $[uvw]$  матричного кристала, знаходимо індекси зони площин, що відбивають, кристала у двійниковому положенні  $[uvw]$  двійник. У розглянутому прикладі це буде:  $[uvw]_{\text{двійник}} = [321]$ .

Побудуємо теоретичну електронограму з віссю  $[uvw]_{\text{двійник}}$ . Для розглянутого прикладу ця електронограма наведена на рис. 8.6.

Виберемо на побудованій електронограмі два яких-небудь рефлекси  $(hkl)$ , не лежачі на одній прямій, що проходить через центр електронограми, і, за допомогою співвідношень (7.6), знайдемо їхнє положення  $h'k'l'$  у матричному кристалі.

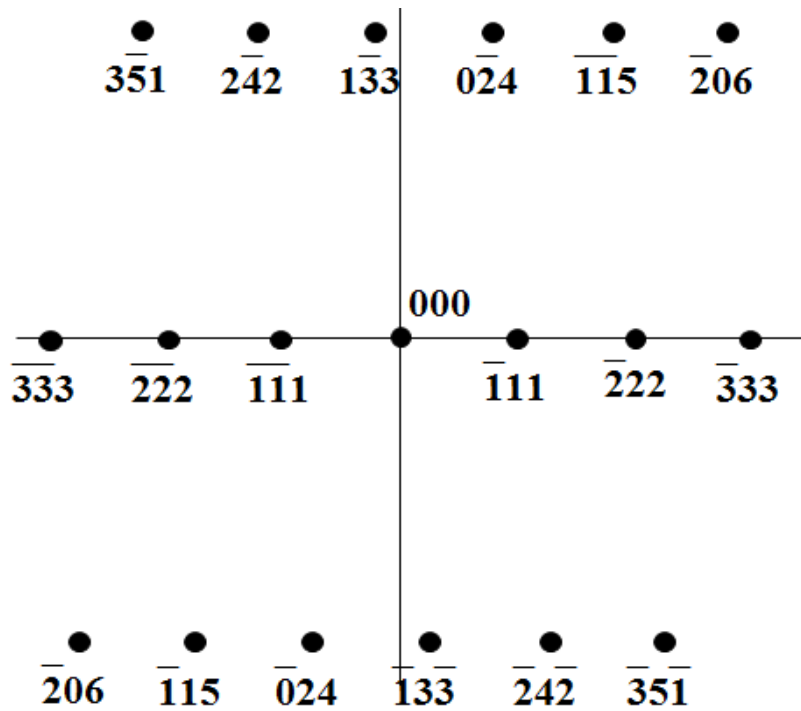


Рис. 8.6 - Теоретична електронограма двійникового кристала (структура ГЦК, вісь зони [321])

У розглянутому прикладі виберемо два рефлекси:  $(\bar{1}11)$  і  $(\bar{1}\bar{1}5)$  і знайдемо їхнє положення в матричному кристалі. Обчислення дають наступні їхні координати  $(h'k'l')$  у матричному кристалі:  $\frac{1}{3}(5\bar{1}\bar{1})$  і  $(3\bar{3}\bar{3})$ , відповідно. Положення отриманих рефлексів на електронограмі матричного кристала показано на рис. 8.7 (рефлекси синього кольору).

Далі, знаючи положення двох рефлексів  $(h'_1k'_1l'_1)$  і  $(h'_2k'_2l'_2)$ , можна побудувати всю електронограму двійникового кристала. При цьому індекси  $(h'k'l')$  рефлексів двійникового кристала визначаються за допомогою векторної алгебри

$$(h'k'l') = i \cdot (h'_1k'_1l'_1) + j \cdot (h'_2k'_2l'_2), \quad (8.7)$$

де  $i$  і  $j$  – цілі числа.

Для розглянутого прикладу електронограми із зайвими рефлексами від двійників на рис. 8.7 рефлекси двійникового кристала виділені червоним кольором на тлі чорних рефлексів матричного кристала.

Якщо положення побудованих рефлексів двійникового кристала на електронограмі матричного кристала не збігається з положенням зайвих рефлексів на експериментально отриманій електронограмі, то слід вибрати іншу вісь двійникування  $[pqr]$  і повторити побудову ще раз.

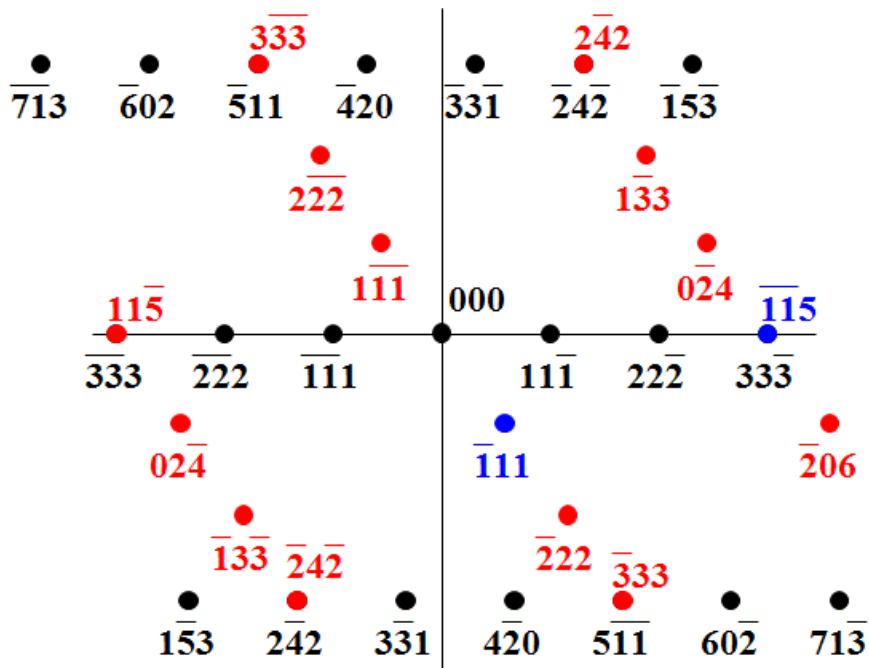


Рис. 8.7 - Теоретична електронограма матричного кристала (структура ГЦК, вісь зони [123]) і двійника з віссю двійникування  $[pqr] = [111]$ , що не лежить у площині електронограми

## 9. Подвійна дифракція. Муар

При аналізі електронограм від монокристалічних плівок обставиною, що ускладнює, може бути поява зайвих рефлексів внаслідок формування подвійної дифракції. Завдяки досить великій інтенсивності первинно дифрагированих пучків промінь, продифрагувавший від частини кристала стосовно первинного пучка, може виступати в якості первинного пучка для нижче лежачої частини кристала, що приводить до накладення практично однакових, але зміщених у межах розміру первинного пучка дифракційних картин, що схематично показане на рис. 9.1.

### 9.1. Подвійна дифракція

У силу малості кутів розсіювання в електронографії можна вважати, що сімейства площин, що відбивають,  $h_1k_1l_1$  і  $h_2k_2l_2$  з дозволеними законом загасання індексами практично паралельні первинному променю. Тоді цілком логічно вважати, що, як показано на рис. 9.2, вектор первинного відбиття (первинної дифракції) від  $h_2k_2l_2$  (а саме  $OP_2$ , кут відбиття  $2\theta_2$ ) буде рівний по величині й паралельний вектору подвійної дифракції  $P_1P_3$  (кут відбиття такий же, як і для первинного відбиття від тієї ж системи площин  $h_2k_2l_2$ , тобто  $2\theta_2$ ). Будемо розглядати формування подвійного відбиття в найпростішому випадку для кубічних кристалів (з решітками ГЦК або ОЦК).

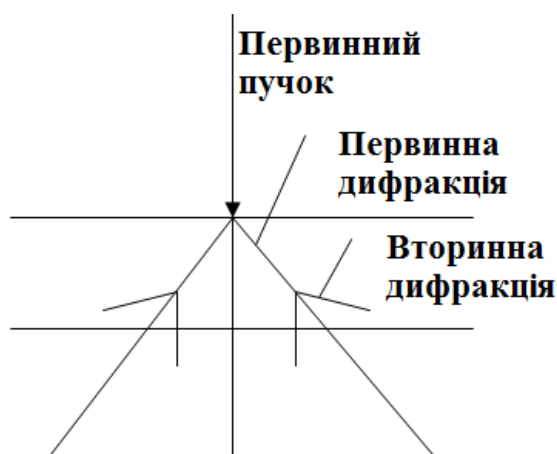


Рис. 9.1 - Формування рефлексів подвійної дифракції

#### 9.1.1. Виникнення подвійної дифракції

На рис. 9.2. схематично показане формування картини подвійної дифракції. Первинний пучок падає на досліджуваний об'єкт. Первинна дифракція відбувається на системі площин  $h_1k_1l_1$  під кутом  $2\theta_1$ ; продифрагувавший промінь попадає в точку  $P_1$  на електронограмі, так і на систему площин  $h_2k_2l_2$  під кутом  $2\theta_2$ ; продифрагувавший промінь попадає в точку  $P_2$  на електронограмі.



Продифрагувавши на системі площин  $h_1k_1l_1$  промінь може повторно продифрагувати на системі площин  $h_2k_2l_2$ , при цьому дифракція відбувається під кутом  $2\theta_2$  до променя, що падає в точку  $P_1$ , і під кутом  $2\theta_3$  до первинного пучка. Цей промінь попадає в точку  $P_3$  на електронограмі.

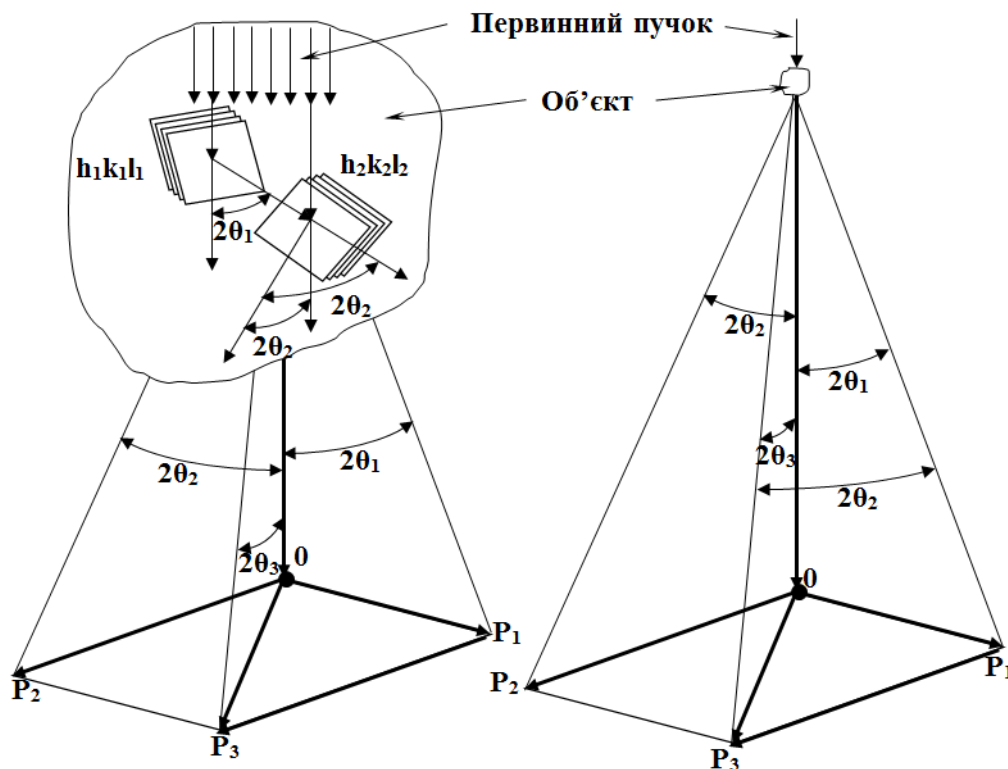


Рис. 9.2 - Формування картини подвійної дифракції при послідовному відбитті від системи площин  $h_1k_1l_1$  і  $h_2k_2l_2$

Таким чином, подвійне відбиття від системи площин  $h_2k_2l_2$  буде здійснюватися від уже одного разу відбитого (первинно відбитого) променя від системи площин  $h_1k_1l_1$  під тим же самим кутом  $2\theta_2$ , що й первинне відбиття (див. рис. 9.2). Тобто вектор  $OP_2$  рівний і паралельний  $P_1P_3$ , тобто  $OP_3 = OP_1 + P_1P_3$ . Звідси випливає, що  $OP_3 = OP_1 + OP_2$  і з додавання векторів видно, що подвійне відбиття має індекси  $h_1 + h_2$ ,  $k_1 + k_2$ ,  $l_1 + l_2$ .

### 9.1.2. Подвійна дифракція в однофазній плівці

Якщо кожний з рефлексів первинної дифракції породить вторинне відбиття, то результуючі екстра рефлекси (дифракційні картини) накладаються трансляцією без обертання на первинну дифракційну картину так, що їх центри по черзі збігаються з рефлексами первинної дифракції. Таким чином, у випадку однофазної структури для кубічних кристалів (ГЦК і ОЦК решіток), для яких усі  $hkl$  парні або непарні (ГЦК), а для (ОЦК) сума їх парна, буде спостерігатися наступна картина. Рефлекси подвійної дифракції, як це видно з вищесказаного,

теж будуть усі парні (непарні) або мати парну суму, тобто будуть збігатися з відбиттями первинної дифракції й збільшувати їхню інтенсивність. Додаткових рефлексів виникати не буде.

### **9.1.3. Подвійна дифракція у двофазних об'єктах**

Якщо ж система двофазна, то ефект подвійної дифракції чітко виявиться у вигляді появи додаткових рефлексів, особливо в тому випадку, коли дві фази мають симетричні кристалографічні орієнтації по відношенню друг до друга. Наприклад, у матричному монокристалі виділяється друга фаза, певним чином орієнтована стосовно матричного монокристала.

Цікавим образом ефект подвійної дифракції проявляється у двофазних монокристалічних плівках, коли подвійна дифракція приводить до появи на електроннограмі рефлексів подвійної дифракції в безпосередній близькості від первинного пучка. Тобто положення рефлексу визначається відносно малим значенням радіуса  $r$ . Це відповідно до рівняння Вульфа–Брега в електроннографії ( $rd = L\lambda$ ) свідчить про виникнення у двофазній плівці при опроміненні її первинним електронним пучком площин з відносно більшими значеннями міжплощинних відстаней. У реальності таких площин в плівці, що опромінюється, не існує. Їхня поява, як і поява рефлексів подвійної дифракції, обумовлене інтерференційними ефектами при взаємодії пучка, продифрагуваного на одній системі площин фази 1, з іншою системою площин фази 2 тієї ж самої плівки, що опромінюється, коли продифрагуваний пучок виступає якості первинного пучка при повторній дифракції.

Таким чином, в електроннографії ефект подвійної дифракції проявляється в появі на електроннограмі “зайвих” рефлексів. При цьому “зайві” рефлекси розташовуються й поблизу первинного пучка, що формально вказує на існування в плівці площин з більшими значеннями міжплощинних відстаней, яких у дійсності немає.

### **9.1.4. Виникнення муарової картини в електронній мікроскопії**

В електронному мікроскопі зображення формується первинним пучком, який виділяється апертурною діафрагмою об'єктивної лінзи мікроскопа. При наявності “зайвих” рефлексів, розташованих поблизу первинного пучка через цю діафрагму можуть проходити й “зайві” рефлекси, які й формують муарову картину – зображення атомних площин окремих ділянок двофазної плівки.

Тому що рефлекс подвійної дифракції несе інформацію про площину першої фази й площину другої фази, то при наявності дислокації в монокристалі однієї з фаз ця дислокація може виявитися на муаровій картині у вигляді екстраплощини. Саме це й дозволило вперше спостерігати крайові дислокації на електронномікроскопічних знімках.

### 9.1.5. Способи формування двофазної системи, що формує муарову картину в електронній мікроскопії

Двофазна система може формуватися або

а) на основі розпаду монокристалічного твердого розчину, наприклад, твердий розчин Al у системі Al-Mg-Si, у якому при розпаді виділяється орієнтована друга фаза  $Mg_2Si$ , або

б) її можна одержати, формуючи островковий конденсат випаром у вакуумі на монокристалічну підкладку, наприклад островковий конденсат Au на монокристалічній підкладці  $MoS_2$ .

Якщо друга фаза, що виділилася ( $Mg_2Si$  або Au) не може через свої розміри змінити міжплощинна відстань сполученої з нею монокристалічної матриці, то на електронномікроскопічному знімку можна визначити міжплощинні відстані фази, що виділилася, знаючи муарове збільшення.

### 9.2. Формування рефлексів подвійної дифракції при розпаді монокристалічного твердого розчину

Розглянемо формування рефлексів подвійної дифракції при розпаді монокристалічного твердого розчину на основі Al системі Al-Mg-Si з виділенням орієнтованої другої фази  $Mg_2Si$ . На рис. 9.3,а представлена електронограма твердого розчину на основі Al, де світлими кружечками зображені рефлекси Al.

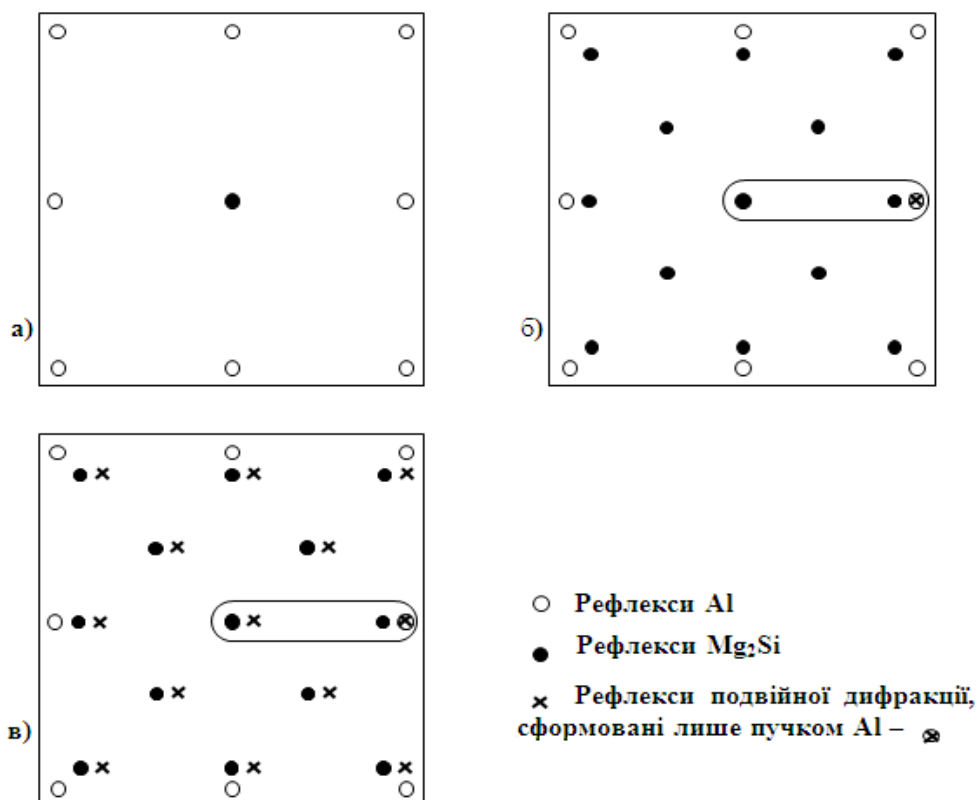


Рис. 9.3 - Формування рефлексів подвійної дифракції монокристалом системи Al – Mg – Si

На рис. 9.3,б представлена електроннограма твердого розчину, що розпався, де світлими кружечками зображені рефлекси Al, а темними кружечками зображені рефлекси фази, що виділилася, Mg<sub>2</sub>Si. На цьому ж рисунку виділена разом з первинним пучком пари прилеглих рефлексів Al і Mg<sub>2</sub>Si. Взаємне розташування цих двох рефлексів надалі разом з рефлексом подвійної дифракції, що розташовуються поблизу первинного пучка (а тільки такі рефлекси формують муарову картину), ми будемо розглядати при висновку співвідношення для величини “муарового збільшення”. На рис. 9.3,в представлена електроннограма твердого розчину, що розпався, на якій крім рефлексів Al і Mg<sub>2</sub>Si показані хрестиками рефлекси подвійної дифракції, сформовані вже продифрагувавшим пучком Al (також відзначеним хрестиком). Для формування цієї електроннограми ми, обравши за основу електроннограму, наведену на рис. 9.3,б, додатково розміщаємо електроннограму фази, що виділилася, Mg<sub>2</sub>Si, але із центром не в 0, а в рефлексі Al (із хрестиком), який уже один раз продифрагував, і який у даній ситуації служить первинним пучком і формує рефлекси подвійної дифракції, зображені хрестиками.

Коли всі продифрагувавши промені первинних рефлексів Al провзаємодіють з фазою, що виділилася при розпаді твердого розчину Mg<sub>2</sub>Si, у якості “первинних” пучків, буде сформована електроннограма твердого розчину, що розпався, системи Al-Mg-Si з повним набором рефлексів подвійної дифракції, яка показана на рис. 9.4 (рефлекси подвійної дифракції зображені хрестиками).

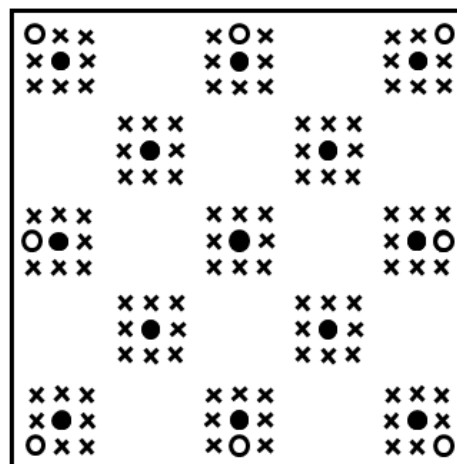


Рис. 9.4 - Електроннограма монокристала системи Al – Mg – Si з повним набором рефлексів подвійної дифракції

### 9.3. Формування муарової картини у двофазній системі

Як вказувалося вище, двофазну систему з рефlekсами подвійної дифракції, а, отже, з утвором муарової картини на електронномікроскопічному знімку, можна сформувати на монокристалічній підкладці молібденіту MoS<sub>2</sub>,

випаровуючи на таку підкладку, що орієнтує, золото (Au). У цьому випадку на молібденіті на початковій стадії росту плівки золота утворюється островковий конденсат монокристаликів золота з орієнтацією площини (111) паралельно підкладці. Електронно-мікроскопічний знімок двофазної системи  $\text{MoS}_2$  – Au наведений на рис. 9.5. У подібній двофазній системі формуються рефлекси подвійної дифракції, що відразу ж проявляються на електронномікроскопічному знімку. Якщо уважно подивитися на рис. 9.5, то в межах кожного монокристалика Au можна чітко бачити зображення атомних площин, які й формуються муаровою картиною двофазного об'єкта ( $\text{MoS}_2$  – Au).

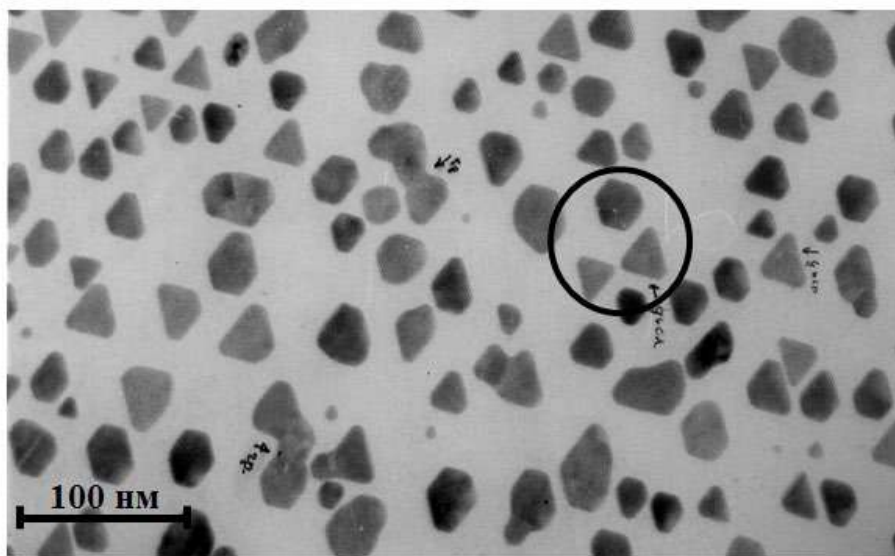


Рис. 9.5 - Островковий конденсат Au на монокристалічній підкладці  $\text{MoS}_2$ . Монокристалики Au орієнтовані площиною (111) паралельно площини підкладки

При цьому величина міжплощинної відстані зображених у межах кожного монокристалика золота (Au) площин дорівнює значенню міжплощинної відстані  $d$  відповідного рефлексу подвійної дифракції, розташованого поблизу первинного, що й пройшов через апертурну діафрагму об'єктивної лінзи електронного мікроскопа разом з первинним пучком (див. вище).

#### 9.4. Метод Муару – прояв подвійної дифракції

Рефлекс подвійної дифракції сформований двічі продифрагувавши пучком спочатку на одній з монокристалічних фаз двофазної монокристалічної системи, що й потім послужили в якості первинного пучка для другої монокристалічної фази тієї ж двофазної системи. Таким чином, рефлекс подвійної дифракції несе інформацію про монокристалічну структуру двох фаз, що опромінюються.

Муаровий контраст виникає в тому випадку, якщо крім первинного пучка через апертурну діафрагму проходять дифракційні пучки подвійної дифракції (рефлекси подвійної дифракції поблизу первинного пучка). Первинний і двічі продифрагуваний пучки, є когерентними, внаслідок їхньої інтерференції з'являється муарова картина, яка несе інформацію про дві системах площин одночасно.

Якщо в одній з монокристалічних фаз, що опромінюються, існує крайова дислокація, то вона обов'язково виявиться на мікроскопічному знімку. У монокристаликах Au можна спостерігати крайові дислокації, границі великих монокристаліків і ін. Так, на рис. 9.6 чітко спостерігається крайова дислокація. Метод муару вперше дозволив виявити в монокристалах такі дефекти, як дислокації задовго до розробки електронних мікроскопів високої роздільної здатності, що дозволяють спостерігати атомні площини в однофазних монокристалічних об'єктах.



Рис. 9.6 - Виділене на рис. 9.5 кружком місце збільшене, у монокристалику золота можна спостерігати крайову дислокацію

Формування муарової картини дозволяє виявляти атомні площини тільки за рахунок ефекту подвійної дифракції й виникнення, так званого муарового збільшення. Про те, як утворюється муарове збільшення, мова йтиме нижче.

### **9.5. Муарове збільшення**

Муаровий контраст виникає при подвійній дифракції у двофазній монокристалічній плівковій системі з формуванням муарової картини з муаровим збільшенням. Величину муарового збільшення можна в найпростіших випадках легко розрахувати, розглядаючи сукупність трьох рефлексів (рефлекс

однієї монокристалічної фази, рефлекс другої монокристалічної фази і рефлекс подвійної дифракції) і первинний пучок (див. рис. 9.3,б і рис. 9.3,в). Розглядаються дві монокристалічні плівки, що різняться періодом решітки й накладені одна на іншу. При цьому можливі три найпростіші варіанти розташування й структури плівок:

1. Плівки мають однакову (паралельну) орієнтацію по відношенню друг до друга й однакову орієнтацію стосовно первинного пучка (вісь зони та сама), але відрізняються тільки періоди решіток, тобто міжплощинні відстані площин, що відбивають, різні –  $d_1$  і  $d_2$ .
2. Плівки мають однакову орієнтацію стосовно первинного пучка (вісь зони та сама) але решітки повернені друг щодо друга на кут  $\alpha$ . Періоди решіток плівок однакові, тобто міжплощинні відстані площин, що відбивають, однакові й рівні  $d$ .
3. Плівки мають однакову орієнтацію стосовно первинного пучка (вісь зони та сама), решітки повернені друг щодо друга на кут  $\alpha$ . Періоди решіток плівок різні, тобто міжплощинні відстані площин, що відбивають, різні –  $d_1$  і  $d_2$ .

Для визначення муарового збільшення розглянемо для прикладу перераховані вище три найпростіші варіації взаємного розташування двох однотипних монокристалічних плівок у системі подвійної плівки.

#### **9.5.1. Відмінність у міжплощинних відстанях паралельних площин**

Дано:

Плівки мають однакову (паралельну) орієнтацію по відношенню друг до друга й однакову орієнтацію стосовно первинного пучка (вісь зони та сама), але відрізняються тільки періоди решіток, міжплощинні відстані площин, що відбивають, різні  $d_1$  і  $d_2$ . Схематично така двошарова структура показана на рис. 9.7.

Використовуючи рівняння Вульфа-Брегга для схематичної електронограми наведеної на правій частині рис. 9.7 можна записати

$$\left. \begin{aligned} RD &= L\lambda \\ r_1 d_1 &= L\lambda \\ r_2 d_2 &= L\lambda \end{aligned} \right\}, \quad (9.1)$$

де  $R$  визначає положення рефлексу подвійної дифракції з міжплощинною відстанню  $D$ . Зі схеми утвору рефлексів подвійної дифракції, описаної вище, випливає

$$R = r_1 - r_2. \quad (9.2)$$

Зі співвідношень (9.1) одержимо, що

$$\left. \begin{aligned} R &= L\lambda/D \\ r_1 &= L\lambda/d_1 \\ r_2 &= L\lambda/d_2 \end{aligned} \right\} \quad (9.3)$$

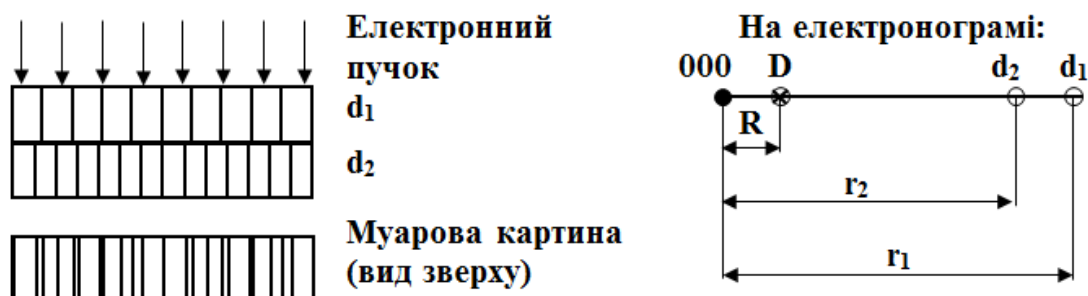


Рис. 9.7 - Двошарова плівка. Відображає площини в плівках з різними міжплоскостним відстанями  $d_1$  і  $d_2$  паралельними одна одній. Схематична електронограма (праворуч) показує рефлекси від обох площин  $d_1$  і  $d_2$ , що знаходяться на відстанях  $r_1$  і  $r_2$  від центру електронограми (000), D - рефлекс подвійної дифракції

Підставивши ці вираження в співвідношення (9.2), одержимо:

$$L\lambda / D = L\lambda / (1/d_1 - 1/d_2). \quad (9.4)$$

З вираження (9.4) після скорочення на  $L\lambda$  і невеликих перетворень одержуємо наступне співвідношення.

$$D = d_1 \frac{d_2}{d_2 - d_1}, \quad (9.5)$$

де D – відстань між муаровими площинами на електронномікроскопічному знімку;

$d_1, d_2$  – міжплощинні відстані плівок, що брали участь у формуванні муарової картини.

$\frac{d_2}{d_2 - d_1}$  – муарове збільшення.

У випадку формування двофазної структури, що представляє собою острівковий конденсат золота на монокристалічній підкладці молібденіту ( $\text{MoS}_2 - \text{Au}$ ), можна вважати, що відносно малі по розміру монокристалики золота (острівці) чи навряд зможуть змінити міжплощинну відстань монокристалічної підкладки молібденіту ( $\text{MoS}_2$ ). Тоді в першому наближенні зміни міжплощинної відстані острівців золота з урахуванням муарового збільшення можна приписати тільки малим розмірам монокристаликів золота, сполучених з молібденітом.



### 9.5.2. Решітки повернені друг щодо друга

Дано. Плівки мають однакову орієнтацію стосовно первинного пучка (вісь зони та сама) але решітки повернені друг щодо друга на кут  $\alpha$ . Періоди решіток плівок однакові, тобто міжплощинні відстані площин, що відбивають, однакові, та дорівнюють  $d$ . Схематично така двошарова структура показана на рис. 9.8.

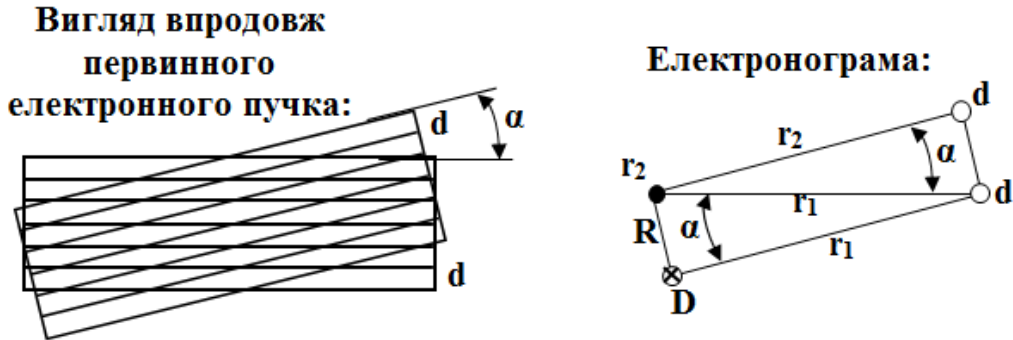


Рис. 9.8 - Двошарова плівка. Відображає площини в плівках з однаковими міжплощинним відстанями  $d$  розгорнуті одна щодо одної на кут  $\alpha$ . Схематична електроннограма (праворуч) показує рефлекси від обох площин  $d$ , що знаходяться на відстанях  $r_1 = r_2$  від центру електроннограми (000),  $D$  - рефлекс подвійної дифракції

Якщо  $\alpha$  – кут повороту решіток, що сполучаються, подвійної плівки (у радіанах), малий, то положення рефлексу подвійної дифракції щодо первинного пучка визначається (див. рис. 9.8) величиною

$$R = \alpha \cdot r. \quad (9.6)$$

Далі, оскільки діють ті ж співвідношення, що й у варіанті вище

$$\left. \begin{aligned} L\lambda/D &= R \\ L\lambda/d &= r \end{aligned} \right\}. \quad (9.7)$$

Підставивши в (9.6) вираження для  $R$  і  $r$ , одержимо

$$\frac{L\lambda}{D} = \alpha \frac{L\lambda}{d}. \quad (9.8)$$

Після скорочення правої й лівої частини вираження (9.8) на  $L\lambda$ , і невеликих перетворень одержуємо наступне співвідношення.

$$D = d \frac{1}{\alpha}, \quad (9.9)$$

де  $\frac{1}{\alpha}$  – муарове збільшення при повороті плівок друг щодо друга на кут  $\alpha$ .

### 9.5.3. Решітки з різними міжплощинними відстанями повернені

Дано. Плівки мають однакову орієнтацію стосовно первинного пучка (вісь зони та сама), решітки повернені друг щодо друга на малий кут  $\alpha$ . Періоди решіток плівок різні, а також різні міжплощинні відстані площин, що відбивають,  $d_1$  і  $d_2$ .

Таким чином, у розглянутому загальному випадку у двошаровій плівці плівки, що сполучаються, мають однакову орієнтацію стосовно первинного пучка, різні міжплощинні відстані площин, що відбивають, і розгорнуті друг щодо друга на кут  $\alpha$ , як показано на рис. 9.9.

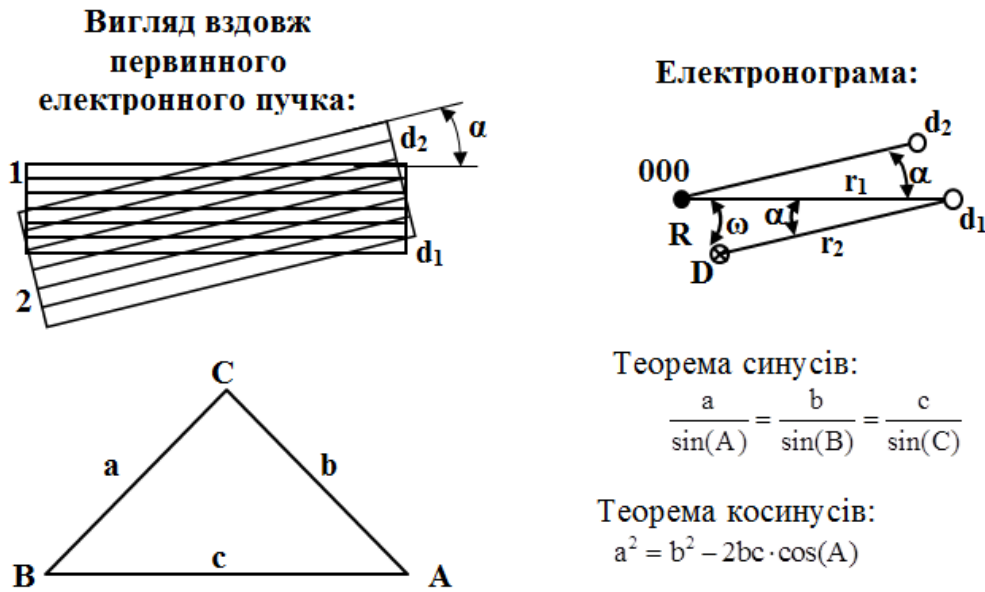


Рис. 9.9 - Двошарова плівка. Відображає площини в плівках з різними міжплощинними відстанями  $d_1$  і  $d_2$  розгорнуті одна щодо одної на кут  $\alpha$ . Схематична електронограма (праворуч) показує рефлекси від обох площин  $d_1$  і  $d_2$ , що знаходяться на відстанях  $r_1$  і  $r_2$  від центру електронограми (000), і розгорнуті на той же кут, D - рефлекс подвійної дифракції. У нижній частині малюнка наведено для нагадування співвідношення для вирішення трикутників: теорема синусів і теорема косинусів

На рис. 9.9 крім розглянутої двошарової плівки зображені співвідношення між кутами й сторонами трикутника, добре нам відомі зі шкільного курсу геометрії (теорема синусів і теорема косинусів). Наведеними співвідношеннями ми можемо скористатися при визначенні муарового збільшення в розглянутому випадку.

З теореми косинусів, стосовно до дифракційної картини (дифракційному трикутнику, утвореному векторами R,  $r_1$ , і  $r_2$ , а також кутами  $\alpha$  і  $\omega$  на рис. 9.9), маємо

$$R^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \alpha \quad (9.10)$$

Або, замінивши  $r_1$  і  $r_2$  відповідними вираженнями, одержимо:

$$\frac{1}{D^2} = \frac{1}{d_1^2} + \frac{1}{d_2^2} - \frac{2 \cos \alpha}{d_1 d_2} \quad (9.11)$$

Звідки:

$$D = \frac{d_1 d_2}{\sqrt{d_1^2 - 2d_1 d_2 \cos \alpha + d_2^2}} = d_1 \frac{d_2}{\sqrt{d_1^2 - 2d_1 d_2 \cos \alpha + d_2^2}}, \quad (9.12)$$

де:  $\frac{d_2}{\sqrt{d_1^2 - 2d_1 d_2 \cos \alpha + d_2^2}}$  – муарове збільшення.

Можна скористатися теоремою синусів для визначення муарового збільшення для кута обертання муарових смуг ( $\omega$ ), який суттєво більше кута повороту  $\alpha$  решіток, що сполучаються. Це дозволить простежити обертання монокристаликів золота в міру збільшення їх розмірів на монокристалічній підкладці молібденіту (див. рис. 9.5) і поліпшення їх взаємного орієнтування.

Дійсно, розглядаючи той же самий дифракційний трикутник, утворений векторами  $R$ ,  $r_1$ , і  $r_2$ , а також кутами  $\alpha$  і  $\omega$ , можемо записати, використовуючи теорему синусів,

$$\frac{r_1}{\sin(\omega + \alpha)} = \frac{r_2}{\sin \omega} \quad (9.13)$$

або, враховуючи малість кутів  $\omega$  і  $\alpha$

$$\frac{r_1}{\omega + \alpha} = \frac{r_2}{\omega} \quad (9.14)$$

Підставивши в (9.14) вираження для  $r_1$  і  $r_2$  зі співвідношень (9.3), і скорочуючи на  $L\lambda$ , одержимо наступне вираження

$$\frac{1}{d_1(\omega + \alpha)} = \frac{1}{d_2\omega}$$

Звідки, для кута повороту муарових площин  $\omega$ , одержимо:

$$\omega = \alpha \left( \frac{d_2 - d_1}{d_1} \right)^{-1} = \alpha \frac{d_1}{d_2 - d_1}, \quad (9.15)$$

де:  $\frac{d_1}{d_2 - d_1}$  – коефіцієнт збільшення кута.

## 10. Пластинчаста текстура.

### Визначення періоду решітки уздовж осі текстури

#### 10.1. Пластинчаста текстура

Між монокристалічними й полікристалічними плівками перебуває проміжний структурний тип – текстуровані плівки. Текстуровані плівки можуть мати або пластинчастий тип текстури, або голчастий.

Пластинчаста текстура формується при конденсації речовини, що випаровується у вакуумі, на плоску підкладку. При цьому на підкладці формується полікристалічна плівка з особливим образом орієнтованими стосовно підкладки зернами (монокристаликами) у сформованому полікристалічному об'єкті. Якщо в нормальній полікристалічній плівці кожне зерно-монокристалік орієнтоване стосовно монокристаликам, що сполучаються і стосовно підкладці зовсім довільно, то в пластинчастій полікристалічній текстурі кожний монокристалік завжди орієнтований цілком певною площиною паралельно підкладці, але з довільною азимутальною орієнтацією. Нормаль до цієї площини визначає вісь пластинчастої текстури, як показано на рис. 10.1.

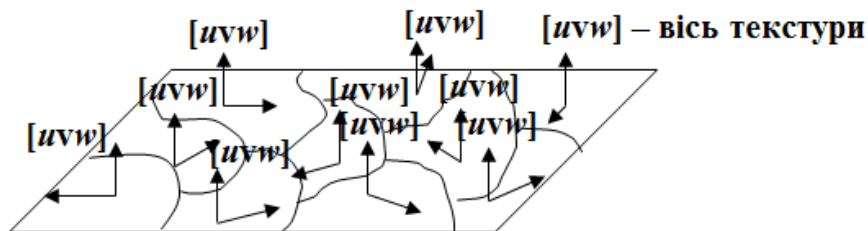


Рис. 10.1 - Пластинчаста текстура

Моделлю пластинчастої текстури може служити жменя кинутих на стіл монет. Усі монети розташовуються плоскою поверхнею паралельно площині стола; немає жодної монети, що стоїть на ребрі. Але кожна монета розгорнута довільно по азимуту.

#### 10.2. Зворотний простір пластинчастої текстури

Зворотний простір для такого об'єкта теж своєрідне. Якщо для полікристала це набір сфер, вставлених одна в іншу, то в текстурованому зразку для побудови зворотного простору ми обертаємо відповідну зворотну решітку монокристала навколо осі текстури. Нагадаємо, що вісь пластинчастої текстури – це напрямок, перпендикулярний кристалографічній площині, яка у всіх зернах-кристаликах полікристалічної плівки паралельна площині підкладки. У результаті кожний вузол зворотної решітки опише окружність радіусом рівним відстані від вузла до осі текстури. Вузли зворотної решітки, що перебувають на однаковій відстані від

осі текстури будуть описувати окружності, що розташовуються на коаксіальних циліндрах, віссю яких буде вісь текстури. Це особливо наочно видно, якщо віссю текстури в найпростішому випадку буде, наприклад, напрямок [001], як показано на рис. 10.2. Тоді вузли, для яких  $h^2 + k^2 = \text{const}$ , тобто величина, що визначає відстань від осі текстури до вузла, будуть на одному циліндрі при різних значеннях  $l$ . При  $l = \text{const}$ , але різних значеннях величини  $h^2 + k^2$  – відстані до осі текстури ми будемо мати одну систему концентричних окружностей на одній шаровій площині. У загальному випадку шарові площини будуть розташовуватися відповідно до періоду кристалічної решітки уздовж осі текстури.

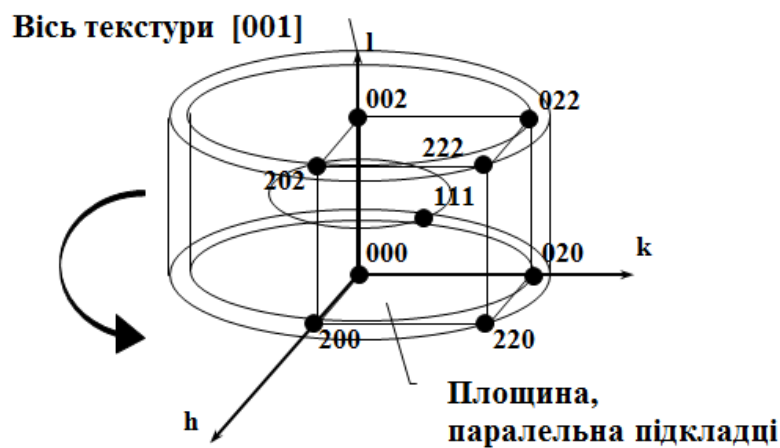


Рис. 10.2 - Утворення зворотного простору пластинчатої текстури ГЦК кристала з віссю текстури [001]

Таким чином, зворотний простір полікристалічної текстурованої плівки являє собою систему окружностей, розташованих на уявлених коаксіальних циліндрах і лежачих на шарових площинах, що схематично показано на рис. 10.3. При деякій прецесії осі текстури замість окружностей одержимо тороїдальні перетини, що лежать на тих же коаксіальних циліндрах.

### 10.3. Види електронограм при зйомці текстурованих плівок

Нагадаємо, що електронограма – це плоский перетин зворотного простору, перпендикулярний напрямку електронного пучка й минаючого через нульовий вузол.

При зйомці текстурованих плівок можливе одержання двох варіантів електронограм залежно від напрямку первинного електронного пучка стосовно осі текстури:

1. Електронний пучок, спрямований уздовж осі текстури, тобто перпендикулярно кристалографічним площинам плівки, паралельним поверхні підкладки (перпендикулярна зйомка).

2. Електронний пучок спрямований під кутом до осі текстури (похила зйомка). Розглянемо ці два варіанти зйомки текстурованих плівок.

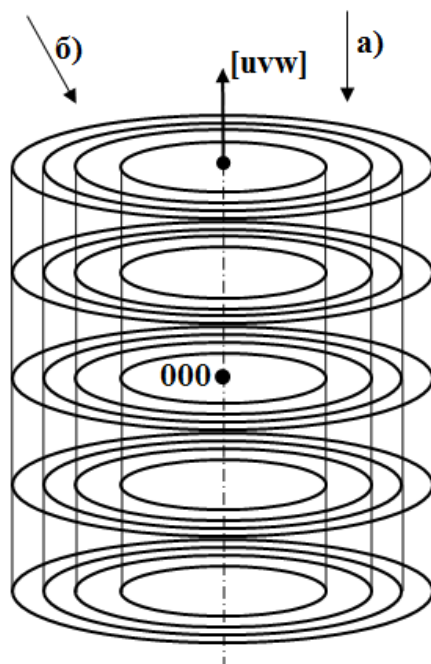


Рис. 10.3 - Зворотний простір текстурованої плівки,  $[uvw]$  - вісь текстури: напрямок електронного пучка при прямій зйомці електроннограми текстурованої плівки (а); напрямок електронного пучка при похилій зйомці (б)

### 10.3.1. Електронний пучок спрямований уздовж осі текстури $[uvw]$

У випадку прямої зйомки, коли первинний пучок паралельний осі текстури, на електроннограмі будуть перебувати кільця, як показано на рис 10.4. Перетин зворотного простору текстурованої плівки сферою Евальда в цьому випадку (прямий знімок) буде являти собою систему кілець (пластинчаста текстура). Електроннограма (див. рис. 10.4), буде являти собою систему окружностей, тобто буде виглядати так само, як електроннограма від полікристалічної плівки. При цьому необхідно відзначити, що електроннограма від полікристалічної плівки й електроннограма тієї ж речовини, але в текстурованій плівці, будуть відрізнятися тим, що на електроннограмі від текстурованої плівки буде менша кількість дифракційних кілець у силу того, що через текстуру частина площин з дозволеним структурним множителем не буде перебувати в положенні, що відбиває.

### 10.3.2. Електронний пучок спрямований під кутом до осі текстури $[uvw]$ – похила зйомка (похилий знімок)

У цьому випадку, кожний уявлюваний циліндр зворотного простору текстурованої плівки буде перетинатися похилої стосовно осі циліндра площиною (сферою Евальда). У результаті, як нам відомо, з нарисної геометрії,

ми одержимо в перетині систему еліпсів на системі циліндрів. У тих місцях, де еліпси будуть перетинатися з кільцями, розташованими на циліндрах зворотного простору утворюються рефлекси.

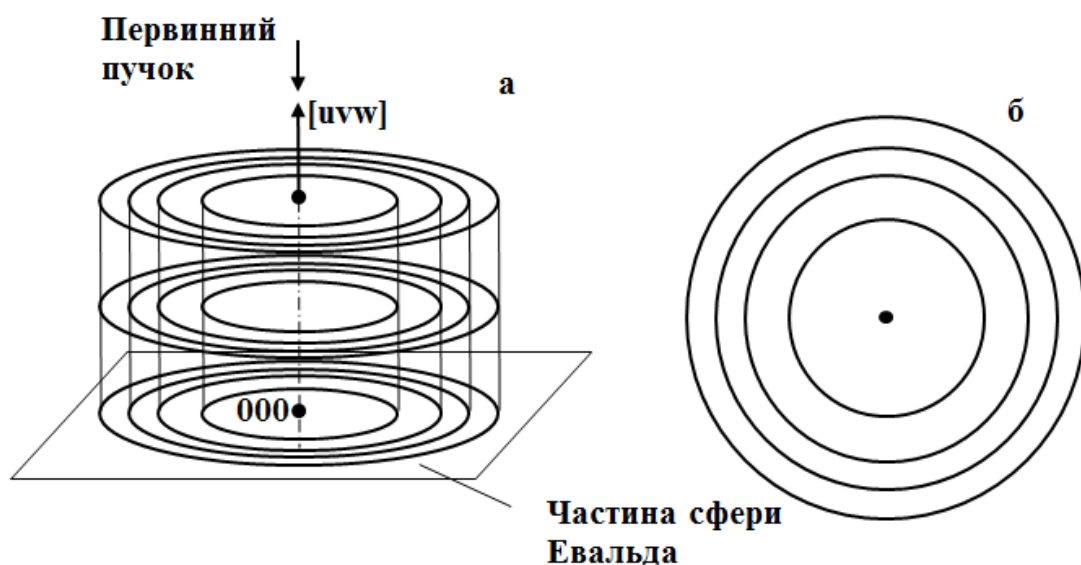


Рис. 10.4 - Отримання електронограми текстурованої плівки для первинного пучка, паралельного осі текстури: зворотний простір (а); електронограмма (б)

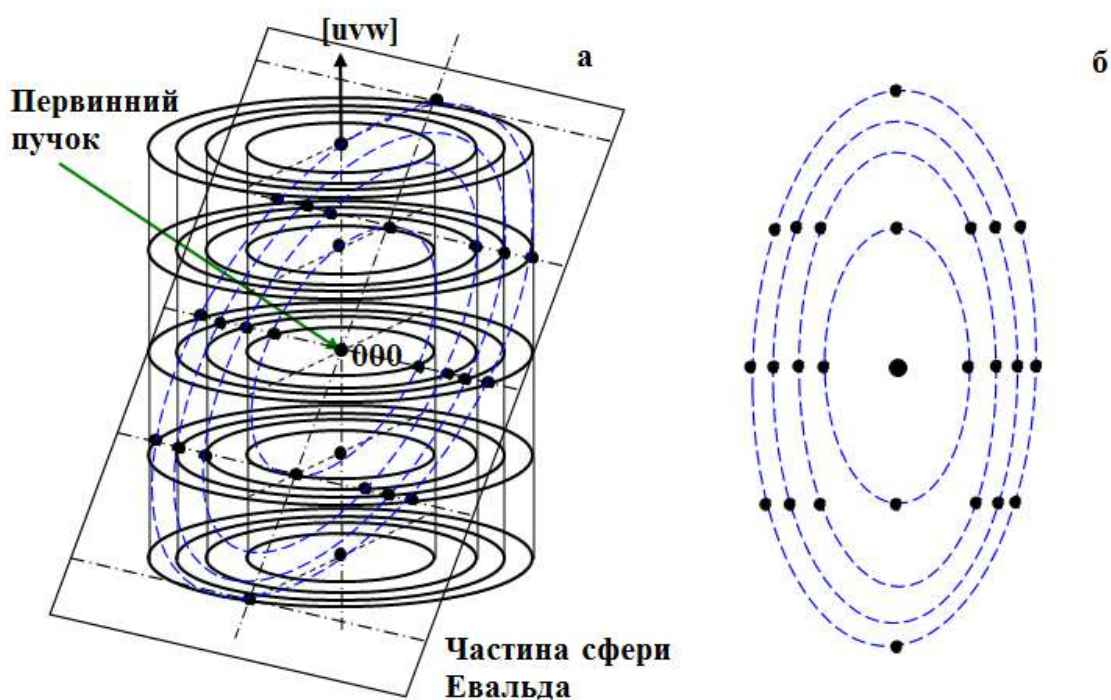


Рис. 10.5 - Отримання електронограми текстурованої плівки для первинного пучка, непаралельного осі текстури: зворотний простір (а); електронограмма (б)

Таким чином, замість кілець на електронограмах, отриманих при перпендикулярній зйомці, будуть спостерігатися рефлекси на електронограмах, що лежать на уявних проведених еліпсах, отриманих при похилій зйомці. Рефлекси розташовуються на шарових лініях перетину, що представляють собою еліпси, що схематично показане на рис. 10.5.

#### **10.4. Визначення осі текстури методами електронографії**

Для визначення осі текстури можна скористатися двома способами.

Перший спосіб полягає в тому, що проводиться зйомка прямого знімка й визначаються індекси дифракційних кілець  $(hkl)$  прямого знімка, по яких і визначаються індекси осі текстури  $[uvw]$ .

Другий спосіб полягає в тому, що проводиться зйомка похилого знімка й по похилому знімкові визначається період розташування шарових площин уздовж осі текстури. По цьому періоду уздовж осі текстури визначаються індекси осі текстури.

Розглянемо два способи визначення осі текстури в найпростішому випадку для кристалів кубічної сингонії (решітки ГЦК і ОЦК).

##### **10.4.1 Визначення осі текстури по прямому знімкові**

На електронограмі (прямий знімок), як уже вказувалося вище, буде спостерігатися система дифракційних кілець, як і у випадку зйомки електронограми від полікристалічної плівки. Число дифракційних кілець через текстуру буде суттєво менше, ніж у випадку зйомки полікристалічної плівки. Якби було відсутнє довільне азимутальне орієнтування всіх кристаликів, орієнтованих площиною  $(uvw)$  паралельно підкладці навколо осі текстури  $[uvw]$ , то ми б мали знімок монокристала, орієнтованого площиною  $(uvw)$ , паралельно підкладці. Саме через довільну азимутальну орієнтацію навколо напрямку  $[uvw]$  рефлекси монокристала перетворюються в дифракційні кільця. Така інтерпретація формування прямого знімка дозволяє легко визначити вісь текстури по прямому знімкові. Проілюструємо це на прикладі.

Допустимо, ми знімаємо полікристалічну ГЦК плівку. На електронограмі фіксуються відповідно до закону загасання (індекси площин, що відбивають, повинні бути однакової парності) наступні дифракційні кільця відповідно до зростання суми індексів:  $(111)$ ,  $(200)$ ,  $(220)$ ,  $(311)$ ,  $(222)$  і т.д.

Якщо ми маємо полікристалічну текстуровану плівку з віссю текстури  $[111]$ , то зворотний простір такої плівки ми одержимо, обертаючи ГЦК монокристал, орієнтований площиною  $(111)$  паралельно підкладці. Електронограма такої монокристалічної плівки наведена на рис. 10.6 для осі зони площин, що відбивають,  $[111]$ . Тоді прямий знімок текстурованої плівки утворюють рефлекси, показані на рис. 10.6, при їхнім обертанні навколо напрямку  $[111]$ .



Тоді на прямому знімку такої текстурованої плівки ми одержимо систему дифракційних кілець, аналогічну наведеній на рис. 10.3. Знаючи, що ми знімаємо плівку із ГЦК решіткою, можна легко визначити індекси кожного дифракційного кільця, скориставшись співвідношенням Вульфа – Брега для електроннографії  $rd = L\lambda$ . Вимірюючи радіуси дифракційних кілець, і знаючи постійну електроннограми  $L\lambda$ , легко визначаємо значення міжплощинних відстаней для кожного дифракційного кільця, що присутній на електроннограмі. Знаючи міжплощинні відстані, за квадратичною формою при відомому законі загасання для ГЦК решітки визначаємо форми площин для кожного дифракційного кільця. Для розглянутого випадку для трьох послідовно розташованих кілець одержимо наступні форми площин  $\{220\}$ ,  $\{422\}$ ,  $\{440\}$ .

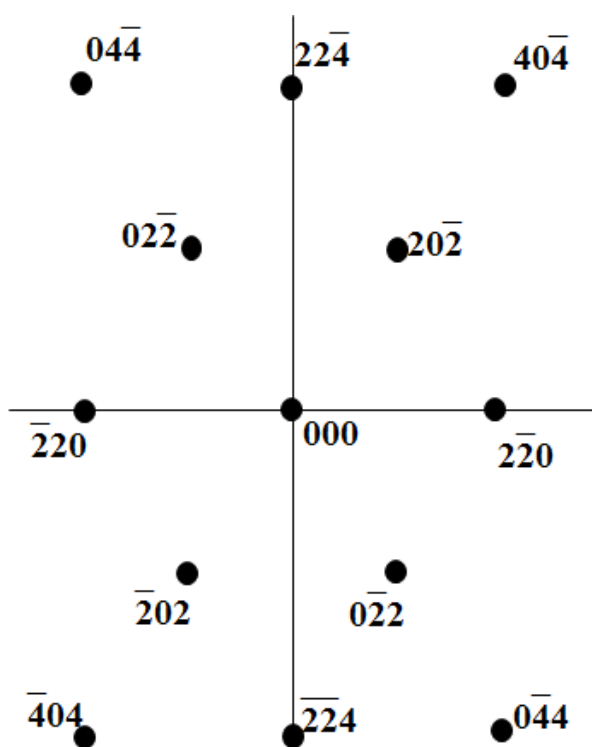


Рис. 10.6 - Електроннограма ГЦК монокристалу, орієнтованого площиною (111) паралельно підкладці. Напрямок  $[111]$  перпендикулярно площині плівки

Відсутні через наявність текстури характерні для полікристалічних ГЦК плівок дифракційні лінії (111), (200), (311), (222) і ін. Для знаходження осі текстури нам досить, використовуючи індекси трьох наведених вище форм площин, що сформували три перші дифракційні лінії на прямому знімку, побудувати будь-який векторний паралелограм або прямокутник, міняючи в межах кожної форми індекси місцями й знаки (+ на -). Наприклад, так, як показано на рис. 10.7.

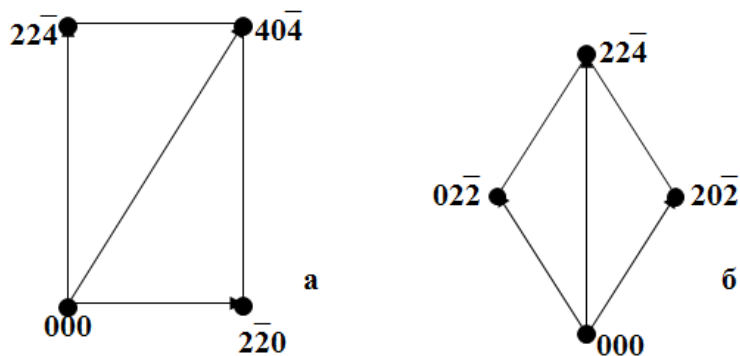


Рис. 10.7 - Векторні прямокутник (а) і паралелограм (б), побудовані на основі форм площин прямого знімка текстурованої ГЦК плівки з віссю текстури [111]

Далі на підставі векторного добутку будь-якої пари векторів, побудованих векторних паралелограмів, як це ми робили при визначенні орієнтації монокристалічних плівок, легко визначити вісь текстури, тобто вектор, перпендикулярний площини (111).

#### 10.4.2. Визначення періоду решітки уздовж осі текстури по похилому знімкові. Визначення осі текстури по періоду решітки уздовж осі текстури

Визначення періоду решітки уздовж осі текстури проводиться по похилому знімкові текстурованої плівки. Вид перетину зворотного простору текстурованої плівки похилою площиною – ділянкою сфери Евальда, представлений на рис. 10.8 із вказівкою характерних розмірів, як зворотного простору, так і його похилого перетину (електронограми), необхідних при розгляді визначення періоду решітки уздовж осі текстури.

На рисунку 10.9 наведено два перетини: а) перетин зворотного простору, що проходить через вісь текстури й первинний пучок і б) перетин зворотного простору похилою площиною, перпендикулярної первинному пучку (електронограма похилого або косоного знімка).

Положення рефлексу на похилій електронограмі в масштабі електронограми визначається вектором  $r_n$ , де  $n$  – номер шарової лінії. Зв'язок між прямим і зворотним простором визначається співвідношенням  $r = H L \lambda$ , де  $r$  – величина в прямому просторі,  $H$  – відповідна величина у зворотному просторі, а  $L \lambda$  – масштаб зв'язує прямий і зворотний простору.

Нехай похилу зйомку робили під кутом  $\delta$  (кут між шаровою площиною й сферою (площиною) Евальда) (див. рис. 10.8 і 10.9). Усі розрахунки будемо робити в масштабі електронограми. Як видно з наведеного рисунка

$$c_{\text{звор}} L \lambda = h \sin \delta, \quad (10.1)$$

де  $c_{\text{звор}}$  – період решітки уздовж осі текстури у зворотному просторі,  $h$  – міжслойова відстань на похилому знімку.

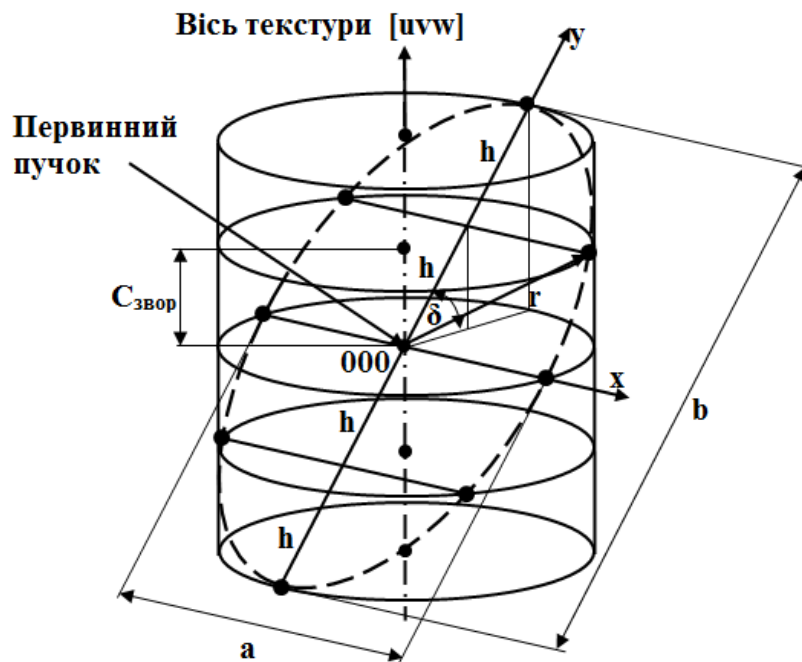


Рис. 10.8 - Зворотний простір текстурованої плівки і його перетин сферою Евальда при похилій зйомці електронограми

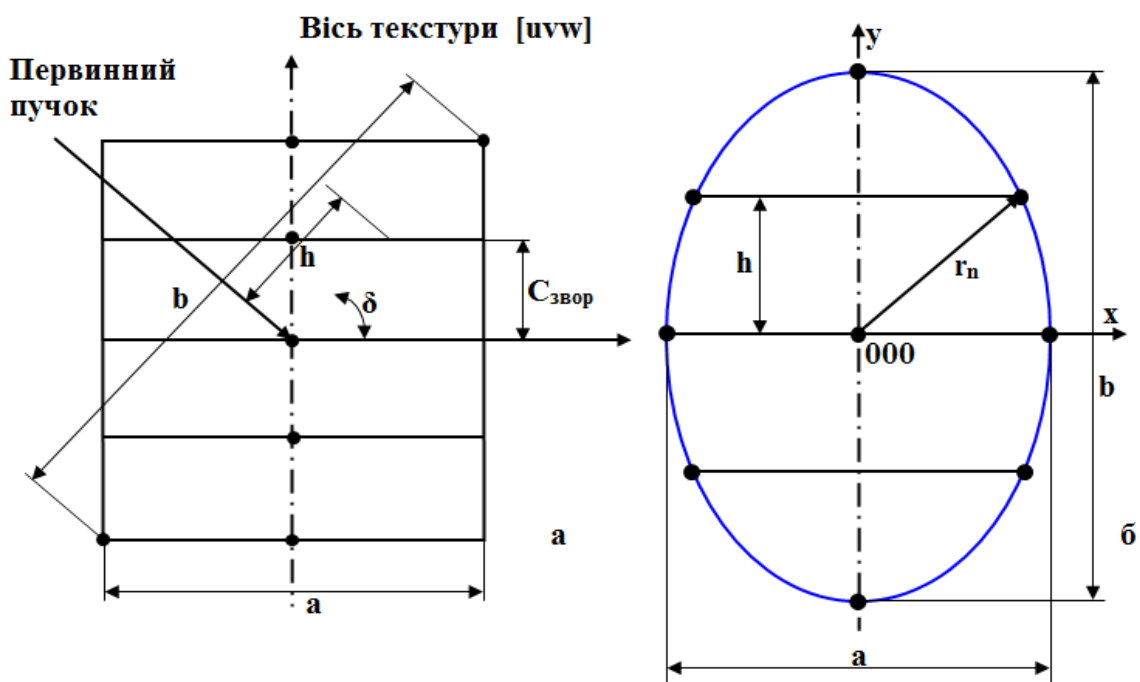


Рис. 10.9 - До визначення періоду решітки вздовж осі текстури

Кут  $\delta$  можна було б визначити по приладу, що визначає нахил об'єктотримача електронографа, однак через локальні мікронерівності плівки це значення може бути неточним. Із цієї причини кут  $\delta$  необхідно визначати по електронограмі. З похилого знімка, де рефлекси розташовуються на уявлюваному еліпсі видно що

$$\cos \delta = \frac{a}{b}. \quad (10.2)$$

Тут величини  $a$  і  $b$  – осі еліпса. Оскільки:

$$c_{\text{звор}} = \frac{1}{C}, \quad (10.3)$$

де  $C$  – період решітки в напрямку осі текстури в прямому просторі. І тоді зі співвідношення (10.1) одержимо

$$C = \frac{L\lambda}{h \sin \delta}. \quad (10.4)$$

У координатах  $x$  і  $y$ , зображених на рис. 10.9,б рівняння уявлюваного еліпса запишеться в наступному виді

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1; \quad (10.5)$$

де  $x$  і  $y$  – будь-які крапки на еліпсі.

Зі співвідношення (10.5) одержимо

$$b^2 = \frac{a^2 y^2}{a^2 - x^2}, \quad (10.6)$$

У випадку відсутності на похилому знімку зображення повного еліпса й величину осі еліпса  $b$  визначити на електронограмі не представиться можливим, тоді знаходимо координати  $x$  і  $y$  найближчого рефлексу, розташованого на тому ж еліпсі, обумовлені вектором  $r_n$ .

$$y = n h; \quad (10.7)$$

$$x = \sqrt{r_n^2 - n^2 h^2} \quad (10.8)$$

Підставляючи в співвідношення (10.6) вираження з (10.7) і (10.8) одержимо

$$b^2 = \frac{a^2 n^2 h^2}{a^2 - r_n^2 + n^2 h^2}; \quad (10.9)$$

Отже:

$$\cos \delta = \frac{a}{b} = \frac{\sqrt{a^2 - r_n^2 + n^2 h^2}}{nh}. \quad (10.10)$$

Далі, одержимо вираження для  $\sin \delta$ :

$$\sin \delta = \sqrt{1 - \cos^2 \delta} = \sqrt{\frac{n^2 h^2 - a^2 + r_n^2 - n^2 h^2}{n^2 h^2}} = \frac{\sqrt{r_n^2 - a^2}}{nh} \quad (10.11)$$

Остаточо, підставляючи в співвідношення (10.4) значення  $\sin \delta$ , одержимо  $C$ .

$$C = \frac{L\lambda nh}{h\sqrt{r_n^2 - a^2}} = \frac{nL\lambda}{\sqrt{r_n^2 - a^2}} \quad (10.12)$$

Знаючи  $L\lambda$ , вимірявши  $r_n$ , і на електронограмі також визначивши  $n$  (номер шару), визначаємо  $C$ .

Визначивши період решітки уздовж осі текстури, можна легко за квадратичною формою визначити індекси осі текстури.

## 11. Електронографія аморфних і рідких тіл

### 11.1. Визначення близького порядку в аморфних і рідких об'єктах

Методи, що викладаються тут, застосовні як в електронографії, так і в рентгенографії.

Аморфні або рідкі речовини відрізняються від кристалічних речовин відсутністю далекого порядку. Аморфні або рідкі речовини характеризуються наявністю тільки близького порядку.

Ідеальна кристалічна структура складається з набору шарів атомів, розташованих на певних відстанях  $r_i$  (радіус координаційної сфери) від центрального атома (деякий довільно обраний атом у нескінченному кристалі), що схематично показано на рис. 11.1. Кількість атомів  $n_i$  у шарі (координаційній сфері) строго визначене. На відміну від кристалів в аморфних тілах відсутній далекий порядок у розташуванні структурних елементів, а є тільки близький порядок. Тому в аморфній структурі шари атомів уже не будуть розташовані на строго певних відстанях від центрального атома, тобто координаційна сфера виявиться розмитою.

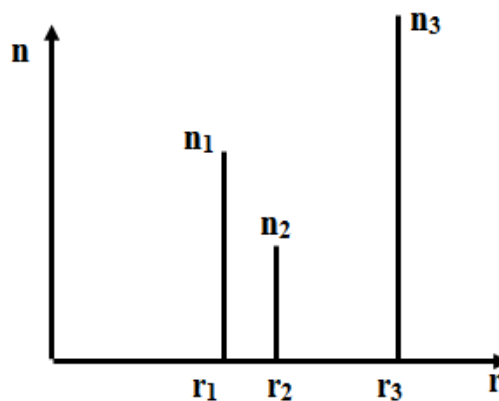


Рис. 11.1 - Визначення ближнього порядку

Кінцеве завдання цього розділу – побудова на підставі аналізу кривих інтенсивності когерентного розсіювання від аморфних об'єктів кривих радіальної атомної щільності  $4\pi r^2 \rho(r) dr$  у кульовому шарі товщиною  $dr$  залежно від  $r$ , де  $r$  – відстань від довільно обраного атома в аморфному об'єкті,  $\rho_0$  – середня атомна щільність,  $\rho(r)$  – радіальна атомна щільність розглянутого об'єкта. Побудова таких кривих дозволяє визначити близький порядок досліджуваного аморфного об'єкта, тобто визначити радіуси  $r_i$  (положення координаційних сфер) і кількості атомів  $n_i$ , визначених по площі під кривими, що визначають положення координаційних сфер. Графічна ілюстрація й визначення зазначених вище об'єктів показані на рис. 11.2.

При цьому, як це видно на рис. 11.2, криві графіків середньої й радіальної атомних щільностей, побудовані за експериментальними результатами, вже за межами двох – трьох координаційних сфер і практично зливаються одна з одною. Тому така координація атомів в аморфних об'єктах і називається близький порядок на відміну від координації атомів у кристалічних об'єктах при наявності далекого порядку, де чіткий розподіл атомів зберігається на як завгодно далекій відстані від довільно обраного атома в кристалічному об'єкті.

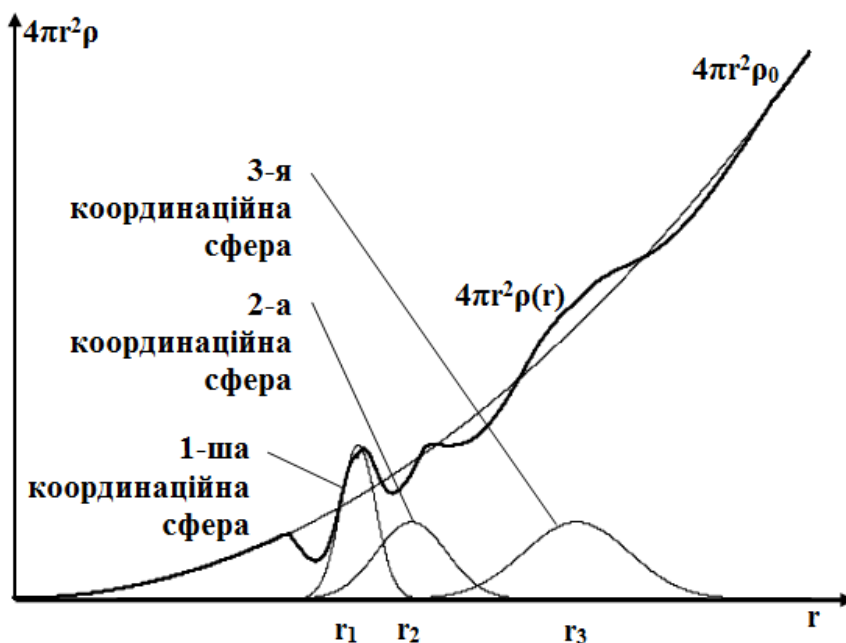


Рис. 11.2 - Криві середньої  $4\pi r^2 \rho_0$  і радіальної  $4\pi r^2 \rho(r)$  атомної щільності аморфного об'єкта і координаційних сфер. У разі аморфного об'єкта числа атомів  $n_i$  в координаційних сферах дорівнюють площі під відповідної кривою для  $i$ -ої координаційної сфери

При зйомці в монохроматичному випромінюванні об'єкта – плівки полікристалічної речовини, продифрагувавши промені утворюють сукупність конусів з кутом при вершині  $4\theta$  ( $2\theta$  – кут дифракції). Залежно від того або іншого порядку в розташуванні ОКР (областей когерентного розсіювання) полікристалічного об'єкта і їх розмірів буде спостерігатися більша або менша кількість таких конусів, більше або менше їх розміття відповідно до співвідношення Селякова – Шеррера. У міру зменшення розмірів ОКР полікристалічного об'єкта й збільшення розміття дифракційних максимумів зникають відбиття з більшими індексами ( $hkl$ ) і в граничному випадку (яким і є аморфна речовина) від дифракційної картини залишається 2 – 3 дифракційних гало, що схематично показано на рис. 11.3.

Інтенсивність розсіювання  $\epsilon$  в загальному випадку функцією довжини хвилі випромінювання й кута  $2\theta$  між первинним і розсіяним променями. Результат експерименту прийнято виражати кривою розсіювання або кривою інтенсивності  $I(2\theta)$  або  $I(\theta)$  при певній довжині хвилі  $\lambda$ . Інакше цю криву записують як  $I\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$  або як  $I(s)$ , де величина вектора розсіювання  $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ .

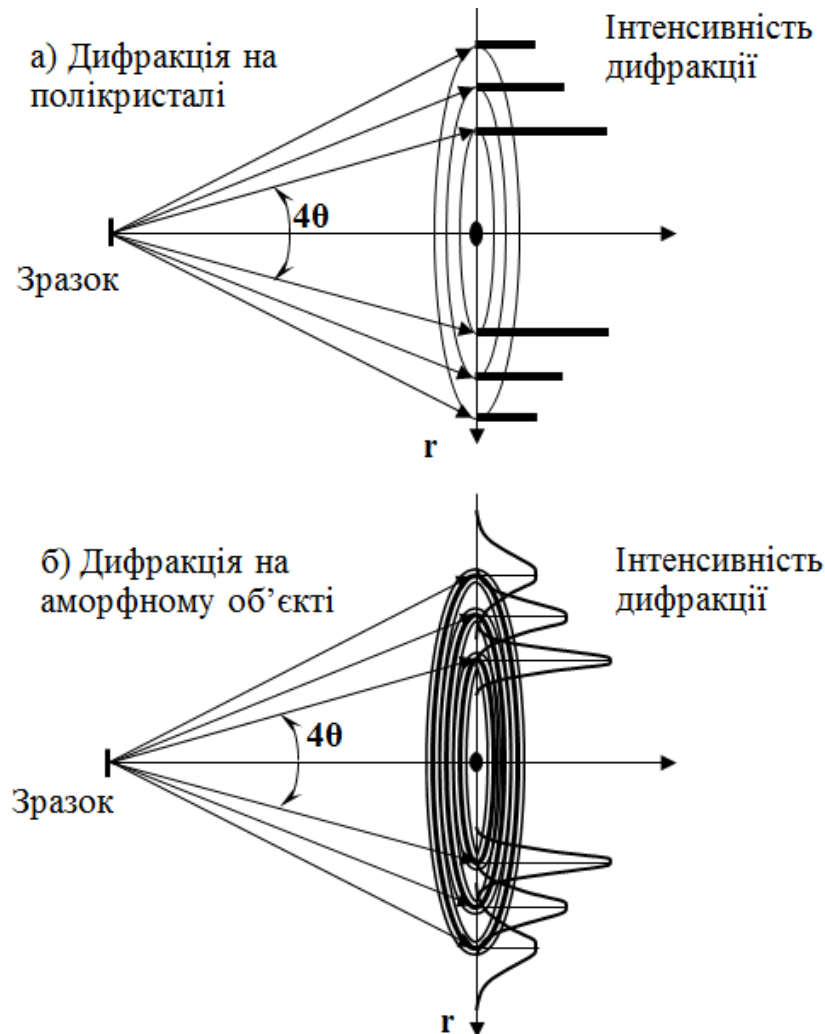


Рис. 11.3 - Дифракція на полікристалічній плівці дає тонкі інтенсивні кільця на електронограмі (а), дифракція на плівці аморфної речовини дає слабкі розмиті гало навколо первинного пучка (б)

Вектор розсіювання  $s$ .

Розглянемо два атоми, один з яких розташований на початку координат (у крапці 0), а другий – у крапці Р, обумовленій вектором  $r$ , що схематично показане на рис. 11.4.



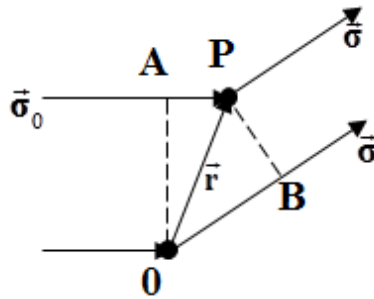


Рис.11.4 - Визначення різниці ходу і різниці фаз при розсіянні парою атомів падаючої плоскої хвилі в напрямку розсіяної хвилі

Нехай на цю пару атомів падає плоска хвиля, причому  $\vec{\sigma}_0$  - одиничний вектор у напрямку падаючої хвилі. Знайдемо геометричну різницю ходу  $\Delta$  і різницю фаз  $\delta$  хвиль, розсіяних цими атомами в напрямку одиничного вектора розсіяної хвилі –  $\vec{\sigma}$ .

Геометричну різницю ходу  $\Delta$  знайдемо у вигляді різниці відрізків  $\Delta = OB - AP$  або у векторній формі:

$$\vec{r}\vec{\sigma} - \vec{r}\vec{\sigma}_0 = \vec{r}(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_0)$$

Різниця фаз  $\delta$  ми одержимо, множачи різницю ходу  $\Delta$  на величину  $\frac{2\pi}{\lambda}$ :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \vec{r} \left( \frac{2\pi\vec{\sigma}}{\lambda} - \frac{2\pi\vec{\sigma}_0}{\lambda} \right) = \vec{r}(\vec{k} - \vec{k}_0), \quad (11.1)$$

де  $\vec{k}$ ,  $\vec{k}_0$  – хвильові вектора розсіяної й падаючої хвилі. У силу того, що  $\vec{\sigma}_0$  й  $\vec{\sigma}$  – одиничні вектори в напрямку падаючої й розсіяної хвилі, модулі хвильових векторів  $\vec{k}_0$  і  $\vec{k}$  будуть рівні  $\frac{2\pi}{\lambda}$ .

Розглянемо картину розсіювання падаючої хвилі із хвильовим вектором  $\vec{k}_0$  і відбитої хвилі із хвильовим вектором  $\vec{k}$  стосовно до атомної площини, що відбиває, схематично показано на рис. 11.5.

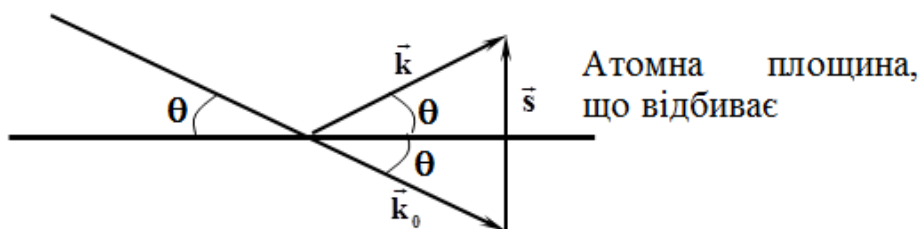


Рис. 11.5 - Розсіювання хвилі з хвильовим вектором  $\vec{k}_0$  атомної площиною, що відбиває

Кут падіння й кут відбиття рівні  $\theta$ . Тоді кут між падаючим і відбитим променями буде рівний  $2\theta$ . Позначимо через  $\vec{s}$  вектор, що з'єднує вектори  $\vec{k}_0$  й  $\vec{k}$ . Тоді, як видно з рис. 11.5 справедливо впливає співвідношення  $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{s}$ . Отже, з геометричних міркувань впливає, що вектор  $\vec{s}$  перпендикулярний площині, що відбиває, і дорівнює різниці хвильових  $\vec{k}$ ,  $\vec{k}_0$  векторів розсіяної й падаючої хвиль, тобто

$$\vec{s} = \vec{k} - \vec{k}_0. \quad (11.2)$$

Тоді різниця фаз  $\delta$  у напрямку розсіяної хвилі  $\vec{k}$  (див. вище) можна записати в загальному випадку в такий спосіб:

$$\delta = \vec{r} \cdot \vec{s}. \quad (11.3)$$

Тому що величини хвильових векторів  $\vec{k}$ ,  $\vec{k}_0$  по модулю рівні  $\frac{2\pi}{\lambda}$ , то, як впливає из розгляду рис. 11.5, значення вектора  $\vec{s}$  по модулю буде дорівнювати:

$$|\vec{s}| = 2k \sin\theta = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}. \quad (11.4)$$

## 11.2. Особливості електронографічного вивчення структури аморфних об'єктів

При вивченні аморфних (рідких) об'єктів становить інтерес визначення параметрів близького порядку в розташуванні атомів досліджуваного об'єкта. Робити висновки про атомну структуру досліджуваного об'єкта можна тільки на підставі картини розсіювання електронів або рентгенівських променів. Розглянемо розв'язок цього завдання в самому загальному випадку, при цьому одержимо спочатку вираження для інтенсивності розсіювання сукупністю атомів. Амплітуду розсіювання експериментально виміряти не можна, у силу того, що це комплексна величина. Стосовно до аморфних об'єктів, на основі отриманого вираження для інтенсивності розсіювання знайдемо параметри близького порядку для аморфних (рідких) тел.

Розглянемо деякі особливості вивчення структури аморфних (рідких) об'єктів електронографічним методом. Електронографічний метод вивчення структури аморфних (рідких) об'єктів має рядом переваг у порівнянні з рентгенографічним методом. Насамперед, в електронографії завдяки суттєво меншим експозиціям при зйомці, ніж у рентгенографії, можна дискретно стежити за процесом зміни близького порядку в процесі нагрівання або охолодження зразка. Крім того, тому що інформацію про структуру досліджуваного об'єкта несе тільки інтенсивність когерентно розсіяного випромінювання (без зміни  $\lambda$ ) в електронографії можна позбутися

експериментально від непружно розсіяних електронів (непружного фону) за допомогою спеціального фільтра в силу того, що електрони – заряджені частки. У рентгенографії забрати непружне розсіювання (комптонівське розсіювання) можливе тільки розрахунковим шляхом.

### 11.2.1. Атомна амплітуда розсіювання

Розглянемо довільну систему  $N$  атомів різного роду з атомними амплітудами  $f_1, f_2, \dots, f_n$ . Амплітуди розсіювання  $f$  для рентгенівських променів і електронів розраховані й протабульовані залежно від величини  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  й наведені в різних довідкових виданнях. Приклад такої залежності показаний на рис. 11.6.

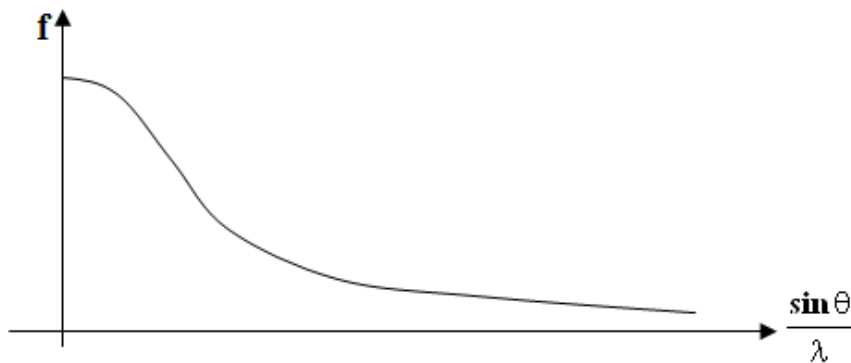


Рис. 11.6 - Атомна амплітуда розсіювання

У сукупності  $N$  атомів положення центрів атомів визначаються вектором  $\vec{r}_p$ . Амплітуда розсіяної хвилі  $A$  у напрямку  $\vec{s}$  запишеться як геометрична сума амплітуд розсіювання від кожного атома із сукупності  $N$

$$A(\vec{s}) = \sum_{p=1}^N f_p e^{i(\omega t - \vec{r}_p \cdot \vec{s})}. \quad (11.5)$$

### 11.2.2. Інтенсивність розсіювання

Інтенсивність випромінювання одержимо, як звичайно, множенням амплітуди (11.5) на комплексно сполучену величину

$$I(\vec{s}) = A \cdot A^*. \quad (11.6)$$

Схематично розташування атомів і згаданих нижче векторів показано на рис. 11.7. Підстановка амплітуди розсіяної хвилі (11.5) у визначення інтенсивності розсіювання (11.6) дає

$$I(\vec{s}) = A \cdot A^* = \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N f_p f_q e^{i\vec{s} \cdot (\vec{r}_p - \vec{r}_q)}. \quad (11.7)$$

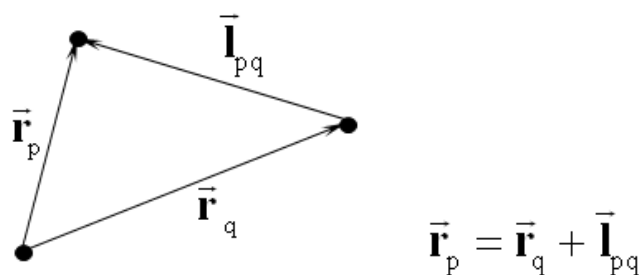


Рис. 11.7 - Вектор  $\vec{r}_{pq}$  вказує на відстань між двома атомами у сукупності  $N$  атомів, положення яких в цій сукупності визначається векторами  $\vec{r}_p$  и  $\vec{r}_q$ .

Підстановка в співвідношення (11.7) зв'язку між векторами, показаного на рис. 11.7 дозволяє одержати наступне вираження для інтенсивності розсіяного випромінювання:

$$I(\vec{s}) = \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N f_p f_q e^{i\vec{s}\vec{r}_{pq}} = \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N f_p f_q e^{is|\vec{r}_{pq}|\cos\alpha}, \quad (11.8)$$

де  $\alpha$  – кут між векторами  $\vec{s}$  й  $\vec{r}_{pq}$ .

При розгляді макроскопічно ізотропного тіла вектор  $\vec{r}_{pq}$  може займати в просторі всілякі положення й орієнтації, щодо вектора  $\vec{s}$ , отже, і кут  $\alpha$  приймає різні значення. Тоді усереднення  $I_{cp}(s)$  проводимо в усіх напрямках  $\vec{r}_{pq}$ , тобто інтегрування проводимо по тілесному куту ( $d\Omega$  – елемент тілесного кута)

$$I_{cp}(s) = \frac{\int_0^{4\pi} I(s) d\Omega}{\int_0^{4\pi} d\Omega}. \quad (11.9)$$

Якщо ми звернемося до сферичних координат, схематично показаних на рис 11.8, то з обліком записаних нижче співвідношень обчислити  $I_{cp}(s)$  нескладно.

При інтегруванні будемо враховувати, що (див. рис. 11.8) у сферичних координатах:

- кут  $\alpha = \theta$  належить інтервалу кутів від 0 до  $\pi$ , тобто ( $\alpha \in (0, \pi)$ );
- елемент об'єму  $dv = r^2 dr \sin\alpha d\alpha d\varphi$ ;
- кут  $\varphi$  належить інтервалу кутів від 0 до  $2\pi$ , тобто  $\varphi \in (0, 2\pi)$ ;
- елемент тілесного кута  $d\Omega = \sin\alpha d\alpha d\varphi$ .

Тоді знаменник вираження (11.9) для  $I_{cp}(s)$  буде рівний:

$$\int_0^{4\pi} d\Omega = 4\pi. \quad (11.10)$$

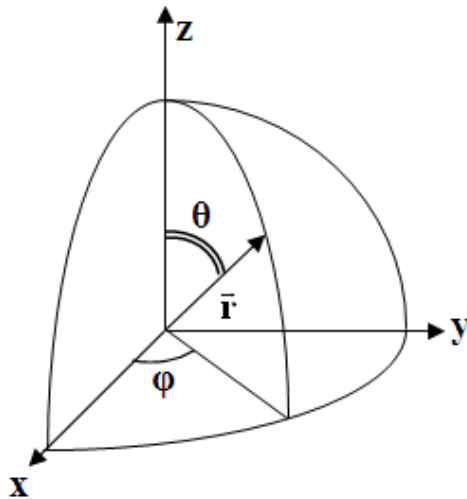


Рис. 11.8 - Сферичні координати. Перехід від декартових координат точки  $x, y, z$  до сферичних  $r, \varphi, \theta$  проводиться за формулами:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}; \quad \varphi = \operatorname{arctg}\left(\frac{y}{x}\right); \quad \theta = \arccos\left(\frac{z}{r}\right)$$

Для обчислення  $I_{\text{ср}}(s)$  розглянемо тепер чисельник вираження  $I_{\text{ср}}(s)$ . Підставивши в підінтегральне вираження (11.9) співвідношення (11.8) для  $I(s)$ , виражене через подвійну суму, і, враховуючи написані вище співвідношення для кутів  $\alpha$  і  $\varphi$ , одержимо:

$$\int_0^{4\pi} I(\vec{s}) d\Omega = \sum_p \sum_q f_p f_q \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{isl_{pq} \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha.$$

Виконуючи інтегрування по  $\varphi$ , одержимо:

$$\int_0^{4\pi} I(\vec{s}) d\Omega = 2\pi \sum_p \sum_q f_p f_q \int_0^\pi e^{isl_{pq} \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha.$$

Інтегрування по  $\alpha$  дає:

$$\int_0^{4\pi} I(\vec{s}) d\Omega = 2\pi \sum_p \sum_q f_p f_q \left( \frac{-e^{-isl_{pq} \cos \alpha}}{isl_{pq}} \right) \Bigg|_0^\pi.$$

Підстановка граничних умов дозволяє одержати співвідношення:

$$\int_0^{4\pi} I(\vec{s}) d\Omega = 2\pi \sum_p \sum_q f_p f_q \frac{-e^{-isl_{pq}} + e^{isl_{pq}}}{isl_{pq}}.$$

Після нескладних алгебраїчних перетворень одержимо:

$$\int_0^{4\pi} I(\vec{s}) d\Omega = 2\pi \sum_p \sum_q f_p f_q \frac{-e^{-isl_{pq}} + e^{isl_{pq}}}{2i} \frac{2}{sl_{pq}}.$$

Використовуючи наведені нижче формули Ейлера:

$$e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi; \quad e^{-i\varphi} = \cos\varphi - i\sin\varphi;$$

$$\sin\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}; \quad \cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2},$$

для чисельника усередненої інтенсивності одержимо

$$\int_0^{4\pi} I(\vec{s}) d\Omega = 2\pi \cdot 2 \sum_p \sum_q f_p f_q \frac{\sin s l_{pq}}{s l_{pq}}. \quad (11.11)$$

Підставляючи співвідношення (11.11) і (11.10) в (11.9) для усередненої інтенсивності одержимо наступне співвідношення

$$I_{cp}(s) = \frac{4\pi \sum_p \sum_q f_p f_q \frac{\sin s l_{pq}}{s l_{pq}}}{4\pi},$$

тобто одержуємо вираження, яке називається формулою Дебая

$$I_{cp}(s) = \sum_p \sum_q f_p f_q \frac{\sin s l_{pq}}{s l_{pq}}. \quad (11.12)$$

У загальному випадку формулу Дебая запишемо в наступному виді

$$I_{cp}(s) = I^* \sum_p^N \sum_q^N f_p f_q \frac{\sin s l_{pq}}{s l_{pq}}, \quad (11.13)$$

де  $I^*$  – інтенсивність розсіювання рентгенівського випромінювання одним електроном для рентгенографії, а для електронографії  $I^*$  – інтенсивність розсіювання електронів на потенціалі пари електрон – протон.

Якщо об'єкт складається з  $N_k$  однакових молекул, кристалів, то в силу статистичної незалежності розсіювання на різних об'єктах

$$I_{cp}(s) = N_k I^* \sum_p^N \sum_q^N f_p f_q \frac{\sin s l_{pq}}{s l_{pq}}, \quad (11.14)$$

де  $N$  – число атомів у молекулі або кристалі.

### 11.2.3. Радіальна атомна щільність і інтенсивність розсіювання

Написане співвідношення (11.14) є вихідним для розвитку будь-яких методів установлення структури тіл, що полягають із безладно розташованих молекул або кристалів. Найбільш простий спосіб – метод проб і помилок. Будується модель молекули або кристала й по вище написаному співвідношенню (11.14) розраховується  $I(s)$ , яка дорівнює експериментальній кривій інтенсивності. Якщо розрахункова й експериментальна криві збігаються, то була обрана правильна модель. Якщо не збігаються, то в модель вносяться зміни й процес повторюється.

### 11.3. Використання електронографії для визначення параметрів близького порядку

Написане співвідношення (11.13) можна використовувати для обчислення радіального розподілу атомів в аморфному (рідкому) об'єкті, використовуючи  $I_{cp}(s)$  (надалі індекси «ср» будемо опускати) і перетворення Фур'є, тобто вирішувати зворотне завдання: по інтенсивності розсіювання визначати близький порядок у розподілі атомів в аморфному об'єкті. Це єдиний об'єктивний (без яких-небудь умов) метод встановлення структури аморфних об'єктів.

Для визначення структури аморфних об'єктів необхідно знати розподіл інтенсивності когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання або електронів (тобто без тла непружного розсіювання) залежно від величини вектора розсіювання  $s$ .

#### 11.3.1. Зв'язок інтенсивності розсіювання й радіальної щільності

Метод визначення радіального розподілу атомів в аморфному об'єкті не вимагає яких-небудь допущень про структуру досліджуваного об'єкта. Ми одержуємо, щоправда, інформацію не про вектори, що вказують напрямку в розташуванні атомів, а тільки про їхні модулі, тобто про міжатомні відстані. У самому загальному випадку можна вивести співвідношення, що зв'язує інтенсивність розсіювання  $I(s)$  і функцію  $\rho(r)$ , обумовлену в такий спосіб: у кульовому шарі, розташованому на відстані  $r$  від початкового атома, між  $r$  і  $r + dr$  перебуває  $4\pi r^2 \rho(r) dr$  атомів ( $4\pi r^2 dr$  – об'єм кульового шару). Схематично кульовий шар показаний на рис. 11.9.

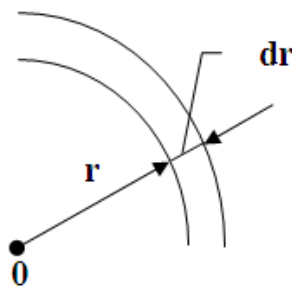


Рис. 11.9 - Визначення кульового шару

Виведемо співвідношення, що зв'язує інтенсивність розсіювання  $I(s)$  і функцію  $\rho(r)$ , – радіальну атомну щільність для аморфної речовини, що полягає з атомів одного сорту. Використовуємо для розв'язку поставленого завдання формулу Дебая (11.13). Нехай ми маємо сукупність атомів одного сорту, тоді  $f_p = f_q = f$ , і  $f_p \cdot f_q = f^2$ . Якщо  $p = q$ , тоді відстань між атомами  $p$  і  $q$  дорівнює  $l_{pq} = 0$ . При цьому подвійну суму у формулі Дебая можна розбити на дві частини.

### 11.3.2. Залежність інтенсивності від атомного фактора розсіювання

Для першої частини, де  $p = q$  і  $l_{pq} = 0$  (таких членів буде стільки, скільки атомів у розглянутій сукупності, тобто  $N$ ), спрацьовує перша визначна границя. У другій частині формули Дебая залишаються члени, для яких  $p \neq q$ . При такій розбивці на частини формула Дебая здобуває наступний вид:

$$I(s) = N f^2 + f^2 \sum_{p \neq q}^N \sum \frac{\sin sl_{pq}}{sl_{pq}}. \quad (11.15)$$

Проведемо підсумовування в другому доданку співвідношення (11.15) з подвійною сумою по всіх атомах  $p \neq q$ , ухвалюючи за початковий послідовно всі атоми один за іншим, тобто  $N$  раз. У нас, у підсумку, буде  $N$  однакових сум типу

$$f^2 \sum_{p \neq q}^N \frac{\sin sl_{pq}}{sl_{pq}}. \quad (11.16)$$

Вважаючи, що речовина розподіляється безупинно,  $N$  сум з  $p \neq q$  у співвідношенні (11.16) замінимо інтегруванням, використовуючи функцію радіальної атомної щільності, яка дає нам число атомів, розташованих на відстані  $r$  від початкового атома в сферичному шарі товщиною  $dr$ , а саме  $-4\pi r^2 \rho(r) dr$ . Тоді замість  $N$  подвійних сум в (11.15) одержимо, стільки ж інтегралів по просторі  $R$  – міжатомних відстаней

$$f^2 \sum_{p \neq q}^N \sum \frac{\sin sl_{pq}}{sl_{pq}} = N f^2 \sum_{p \neq q}^N \frac{\sin sl_{pq}}{sl_{pq}} \approx N f^2 \int_R 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin rs}{rs} dr. \quad (11.17)$$

### 11.3.3. Інтенсивність розсіяного випромінювання

Підстановка (11.17) в (11.15) дозволяє одержати наступне вираження для  $I(s)$ :

$$I(s) = N f^2 \left( 1 + 4\pi \int_R r^2 \rho(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \right). \quad (11.18)$$

Позначимо через  $\rho_0$  – середню щільність атомів досліджуваного речовини, яка визначається через середню густину речовини в грамах на кубічний ангстрем, ділену на величину, рівну атомній вазі речовини, помноженому на масу атома водню. Величина  $\rho_0$  виражає число атомів досліджуваного речовини в кубічному ангстремі.

У вище написане вираження (11.18) для  $I(s)$  додамо й віднімемо наступний інтеграл:

$$4\pi \rho_0 \int_R r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (11.19)$$

І тоді ми одержимо після нескладних угруповань наступне вираження



$$I(s) = Nf^2 \left( 1 + 4\pi \int_R r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin sr}{sr} dr \right) + Nf^2 4\pi \rho_0 \int_R r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (11.20)$$

Представлене вище вираження (11.20) містить два інтеграли. У першому інтегралі зі збільшенням  $\rho(r)$  прагне до  $\rho_0$ , тому інтегрування можна здійснювати в нескінченних межах (від 0 до  $\infty$ ). Другий інтеграл можна брати окремо ( $\int u dv = uv - \int v du$ ). Виявляється, що при розмірах області інтегрування  $R \gg \lambda$  (довжини хвилі електронів) цей інтеграл має сенс тільки при  $S \rightarrow 0$  (тобто при обліку розсіювання поблизу первинного пучка), тому цей інтеграл не враховують при розгляді структури аморфних тіл, тому що ми працюємо з інтенсивностями розсіювання при  $S > 0$ . Таким чином, для розгляду інтенсивності розсіювання аморфних тіл нам досить вираження інтенсивності у вигляді

$$I(s) = Nf^2 \left( 1 + 4\pi \int_0^\infty r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin sr}{sr} dr \right). \quad (11.21)$$

#### 11.3.4. Фур'є перетворення

Застосуємо до написаного вираження (11.21) для  $I(s)$  перетворення Фур'є, що полягає в наступному: вираження для Фур'є образу  $f(s)$  функції координат  $\varphi(r)$  можна побудувати у вигляді

$$f(s) = 4\pi \int_0^\infty \varphi(r) \sin sr dr, \quad (11.22)$$

тоді можна одержати вираження, що дозволяє по Фур'є образу  $f(s)$  побудувати вираження для вихідної функції  $\varphi(r)$ :

$$4\pi\varphi(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty f(s) \sin sr ds \quad (11.23)$$

Для застосування перетворення Фур'є до функції  $I(s)$  (11.21) перегрупуємо функції у вираженні для  $I(s)$ , і запишемо функції  $f(s)$  і  $\varphi(r)$  у зручному для перетворення Фур'є виді

$$f(s) = s \left( \frac{I(s)}{Nf^2} - 1 \right) \text{ и. } \varphi(r) = (\rho(r) - \rho_0)r \quad (11.24)$$

#### 11.3.5. Фур'є перетворення радіальної атомної щільності

Тоді в адаптованому для перетворення Фур'є виді вираження (11.21) з функцією  $I(s)$  буде мати вигляд

$$s \left( \frac{I(s)}{Nf^2} - 1 \right) = 4\pi \int_0^\infty (\rho(r) - \rho_0) r \sin sr dr. \quad (11.25)$$

Застосуємо перетворення Фур'є до написаного вище вираження (11.25)

$$4\pi(\rho(r)-\rho_0)r = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} s \left( \frac{I(s)}{Nf^2} - 1 \right) \sin sr ds. \quad (11.26)$$

Помноживши ліву й праву частину (11.26) на  $r$ , одержимо

$$4\pi(\rho(r)-\rho_0)r^2 = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s \left( \frac{I(s)}{Nf^2} - 1 \right) \sin sr ds. \quad (11.27)$$

### 11.3.6. Радіальна атомна щільність

І остаточно одержимо вираження для радіальної атомної щільності досліджуваної речовини  $\rho(r)$  у наступному виді:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s \left( \frac{I(s)}{Nf^2} - 1 \right) \sin sr ds \quad (11.28)$$

### 11.4. Визначення близького порядку аморфних об'єктів

Вихідними даними для побудови кривих радіальної атомної щільності є крива інтенсивності розсіювання електронів з відсіяним тлом непружного розсіювання  $I(s)$ , яка наведена на рис 11.9, і атомна амплітуда розсіювання. Таким чином, для визначення близького порядку аморфних об'єктів необхідно мати експериментальну криву інтенсивності розсіювання електронів без тла непружного розсіювання електронів, а також табличні значення квадрата атомної амплітуди досліджуваного речовини  $f^2$ , показані на тому ж рис. 11.9, і середня атомна густина досліджуваної речовини  $\rho_0$ .

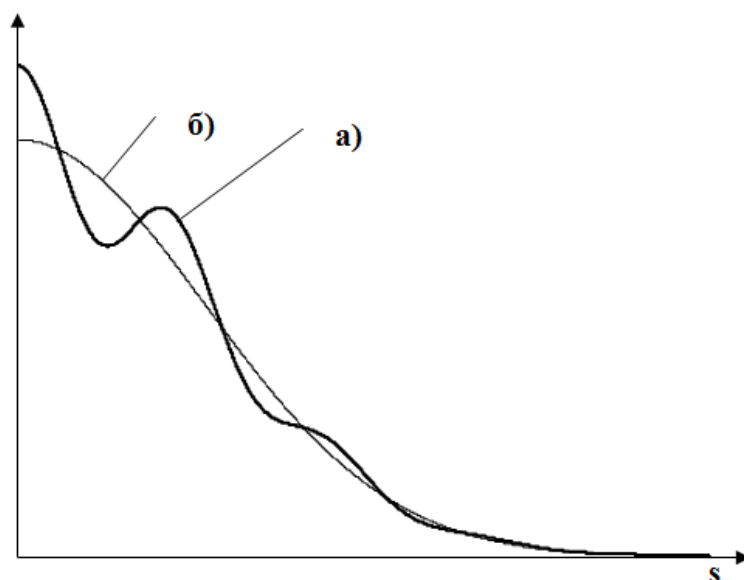


Рис. 11.9 - Вихідні дані для визначення близького порядку аморфних об'єктів: крива інтенсивності розсіювання без тла непружного розсіювання (а); значення квадрата атомної амплітуди розсіювання досліджуваної речовини (б)

### 11.4.1. Визначення кількості атомів, що розсіюють

Для визначення  $N$  – кількості атомів, що розсіюють, входить у співвідношення (11.28), можна скористатися одним із двох способів.

У першому, будується залежність  $I(s)$  і на неї накладається графік  $Nf^2(s)$ . Причому,  $N$  підбирається таким чином, щоб значення двох функцій практично збігалися при більших значеннях  $s$ . Це значення  $N$  і використовується в подальших розрахунках. З фізичної точки зору величина  $N$ , визначена цим способом, характеризує кількість атомів, що розсіюють на більші кути. Недоліком методу є порівняно невисока точність, оскільки при більших  $s$  (більших кутах розсіювання) інтенсивність розсіювання невелика.

Другий спосіб припускає побудову графіків залежностей  $I(s)s^2$  і  $Nf^2s^2$ , схематично показаних на рис. 11.10, причому  $N$  підбирається таким чином, щоб значення площ під кривими були б рівні. З фізичної точки зору величина  $N$ , отримана цим способом, характеризує повну кількість атомів, що розсіюють.

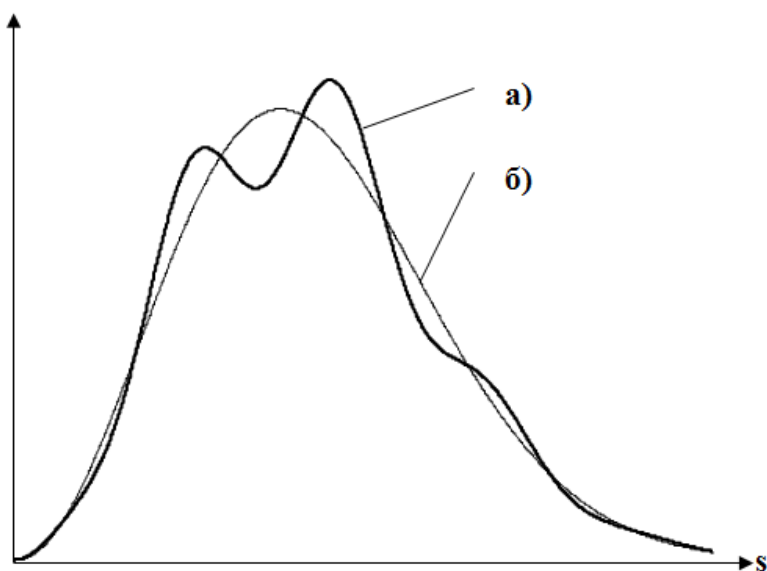


Рис. 11.10 - Зіставлення площ під кривими  $I(s)s^2$  і  $f^2s^2$  для визначення нормувального коефіцієнта  $N$ : крива інтенсивності розсіювання  $I(s)s^2$  (а); значення квадрата атомної амплітуди розсіювання  $f^2s^2$  (б)

### 11.4.2. Фур'є перетворення

Після визначення  $N$  виконується Фур'є перетворення за допомогою співвідношення (11.28). У результаті цього перетворення виходять значення радіальної атомної щільності (як показано на рис. 11.1).

### 11.4.3. Визначення параметрів близького порядку

Для визначення параметрів близького порядку – радіусів  $r_i$  координаційних сфер і кількості атомів  $n_i$  у них, необхідно задатися профілем розподілу атомів

усередині координаційної сфери. Припустимо, що усередині координаційної сфери атоми уздовж радіуса розподілені відповідно до нормального розподілу (можна використовувати будь-який інший швидко збіжний розподіл)

$$\xi_i(\mathbf{r}) = A_i e^{-\left(\frac{r-r_i}{\sigma_i}\right)^2} \quad (11.29)$$

#### 11.4.4. Параметри розподілу координаційної сфери

Підбираючи значення параметрів розподілу  $r_i$ ,  $\sigma_i$  і  $A_i$  домагаються збігу кривих розподілу з піками на кривій атомній радіальній щільності.

Як правило, перший пік на кривій атомній радіальній щільності спостерігається чітко (див. рис. 11.1), тому виділення цього піка й добір відповідних параметрів розподілу не викликає проблем. При цьому, вважаємо  $r_1$  – радіусом першої координаційної сфери, а інтегрування  $\xi_1(r)$  у нескінченних межах (з незначною погрешністю) дає  $n_1$  – кількість атомів у першій координаційній сфері, тобто

$$n_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \xi_1(r) dr \quad (11.30)$$

## 12. Взаємодія електронного пучка з досліджуваним об'єктом

### 12.1. Утворення дефектів під дією електронного пучка

В електронографії ми маємо справу з потоком заряджених часток (електронів), прискорених електричним полем до 100 кВ, тобто з енергією до 100000 еВ. Виникає питання, чи може такий потік вносити якісь або зміни в досліджуваний об'єкт. Спочатку з'ясуємо, можливо чи під дією такого потоку поява в об'єкті пар Френкеля.

Якщо розглядати взаємодію електрона в пучку з атомами досліджуваного об'єкта в наближенні удару пружних куль, то зміна енергії електрона знайдемо зі співвідношення

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2mM}{(m+M)^2} (1 - \cos 2\theta). \quad (12.1)$$

Маса атома  $M \gg m$  маси електрона, при лобовому ударі кут розсіювання  $2\theta = 180^\circ$ , а значить

$$1 - \cos 2\theta = 2. \quad (12.2)$$

Тоді, урахувавши  $(m+M)^2 \gg M^2$ , одержимо:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{4m}{M}, \quad (12.3)$$

звідки:

$$\Delta E_{\max} = E \frac{4m}{M}. \quad (12.4)$$

Енергія зв'язку атомів порядку 10-20 еВ. Виходить, якщо передана при зіткненні електрона з атомом енергія перевищує цю величину, можливий зсув атома з положення рівноваги й утворення дефекту у вигляді пари Френкеля.

У наведених співвідношеннях  $E$  – енергія електрона, яка може досягати при прискорювальній напрузі 100 кВ величини  $E = 10^5$  еВ,  $M$  – атомна маса речовини, що опромінюється електронами (тобто число протонів і нейтронів у ядрі атома). Маса електрона  $m_e$  становить величину порядку  $1/2000$  маси протона  $m_p$ , тобто  $m_e \approx m_p/2000$ . Оцінимо величину максимальної енергії  $\Delta E_{\max}$ , яку електрон може передати атомам плівки, що опромінюється електронами.

$$\Delta E_{\max} = \frac{10^5 \cdot 4}{2000M} = \frac{200}{M} \text{ еВ.}$$

Для різних елементів значення  $\Delta E_{\max}$  наведено в таблиці 12.1.

Таблиця 12.1 - Максимальна енергія, передана електроном з енергією 100 кеВ атому

Елемент	М	$\Delta E_{\max}$ , eВ
Н	1	200
С	12	17
О	16	13
Al	27	3
Ni	59	2
Au	197	<1

Як видно з таблиці, молекули, що складаються із атомів водню й вуглецю, можуть бути зруйновані потоком електронів з енергією  $10^5$  eВ. У принципі, енергії  $E$  електронів у пучку недостатньо для розриву міжатомного зв'язку в металевих плівках з утвором великої кількості крапкових дефектів. Якщо вони й утворюються, то тільки за рахунок прискорення негативних іонів залишкових газів у міжелектродному проміжку електронографа або електронного мікроскопа.

### 12.2. Утворення вуглецевої плівки

Оскільки електронограф і електронний мікроскоп є вакуумними приладами, вакуум у яких порядку  $10^{-6}$  мм.рт.ст. створюється за рахунок роботи паромасляних насосів з тиском парів масла при кімнатній температурі того ж порядку, тому взаємодія електронного пучка з парами масла, як правило, приводить до утвору на поверхні досліджуваної плівки за рахунок розкладання молекул дифузійного масла (руйнування зв'язків Н – С и видалення водню) вуглецевої плівки.

Енергії електронів  $E$  досить для розриву водневого зв'язку в маслі. Водень (Н) – летить, а вуглець (С) – залишається й осідає на поверхні плівки.

На поверхні об'єкта в електронному мікроскопі можна спостерігати виникнення аморфної плівки вуглецю, товщина якої

$$h \approx p \frac{j}{T} \tau, \quad (12.5)$$

де  $h$  – товщина плівки вуглецю, що осаджується,  $p$  – тиск пару дифузійного масла,  $j$  – щільність електронного струму,  $T$  – температура досліджуваної плівки,  $\tau$  – час опромінення досліджуваної плівки електронним пучком.

Для усунення цього явища необхідно:

- Простір навколо досліджуваного об'єкта оточувати екраном, охолоджуваним рідким азотом, що знижує тиск пару масла  $p$ ;

- Зменшувати щільність струму пучка електронів  $j$ ;
- Підвищувати температуру  $T$  об'єкта (зменшує час життя атомів масла на поверхні);
- Зменшувати час знаходження об'єкта під пучком  $\tau$ .

### 12.3. Нагрівання плівки під пучком

#### 12.3.1. Плівкова термопара

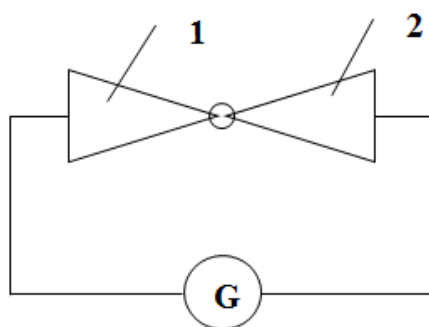
Визначення впливу деяких факторів на підвищення температури плівки, що опромінюється електронами в електроннографі, можливо при використанні для цих цілей плівкової термопари, схематично показано на рис.12.1.

#### 12.3.2. Фактори, що впливають на температуру плівки під пучком

Було встановлено, що температура плівки зростає:

- зі збільшенням щільності струму електронного пучка  $j$  (нормальна щільність струму первинного електронного пучка в електроннографі становить величину  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>);
- зі збільшенням товщини плівки  $h$ , що опромінюється;
- зі зменшенням величини прискорювальної напруги;
- зі збільшенням атомного номера досліджуваної плівки.

Визначити температуру нагрівання досліджуваних плівок можна й по температурі плавлення деяких легкоплавких речовин. Наприклад, плівок таких металів як In( $107^{\circ}\text{C}$ ), Sn( $230^{\circ}\text{C}$ ), Pb( $320^{\circ}\text{C}$ ), але при цьому треба мати на увазі, що температура плавлення плівок звичайно знижена в порівнянні з температурою плавлення масивних об'єктів.



- 1, 2 - плівки трикутної форми, круглі контактні площадки яких розташовані одна над іншою, з різних речовин (металів) утворюють термопару;  
 G - гальванометр для вимірювання термо-ЕРС.

Рис. 12.1 - Плівкова термопара

В електроннографі (як і в електронному мікроскопі) нагрівання досліджуваної плівки під електронним пучком здійснюється за рахунок втрат

енергії електронами. До цих втрат ставляться так звані характеристичні втрати (порушення плазмонів), специфічні для кожного елемента, величина енергії цих втрат незначна. Основний механізм нагрівання досліджуваної плівки під електронним пучком відбувається за рахунок втрат енергії електронів, що йде на порушення й іонізацію атомів плівки.

Рівняння теплового балансу для плівки, що опромінюється електронами, дозволяє оцінити температуру плівки залежно від параметрів зйомки електроннограми. Розглянемо кільцеву ділянку плівки шириною  $dr$  на відстані  $r$  від центру плівки товщиною  $h$ . Плівка опромінюється первинним електронним пучком, що мають колоколоподібну форму розподілу щільності струму  $j$ , як показано на рис. 12.2.

#### 12.4. Вивід рівняння теплового балансу

Розглянемо потоки тепла, що проводяться до кільцевої ділянки первинним електронним пучком плівки, тобто складемо для цієї ділянки рівняння теплового балансу. Схематично теплові потоки показані на рис. 12.3. Через колоколообразний розподіл щільності струму в первинному пучку центральні ділянки плівки, що опромінюється, будуть нагріватися сильніше. Розглянемо по черзі всі теплові потоки.

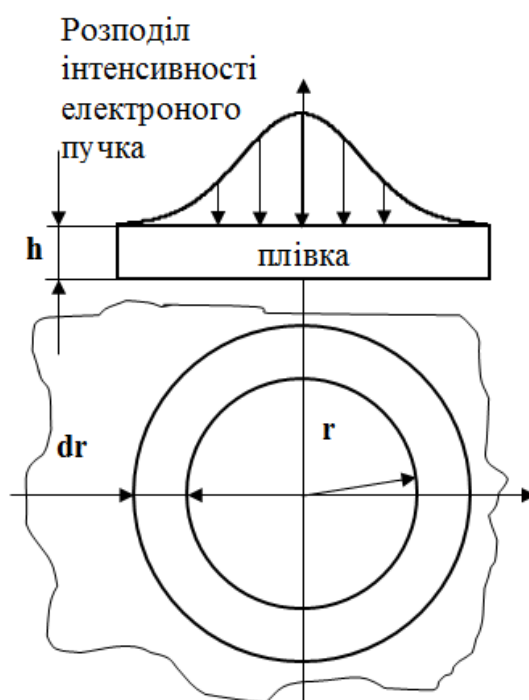


Рис. 12.2 - До виводу рівняння теплового балансу для досліджуваної плівки, опромінюваної первинним електронним пучком (показано колоколоподібний розподіл щільності струму в первинному пучку)



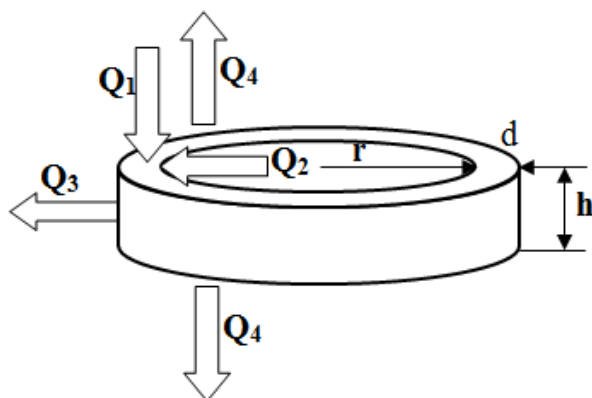


Рис. 12.3 - Схема теплових потоків при взаємодії первинного пучка з кільцевою ділянкою плівки

$Q_1$  – енергія, передана первинним пучком кільцевій ділянці плівки радіуса  $r$  і шириною  $dr$

$$Q_1 = 2\pi r dr \times j(r) \times \Delta U. \quad (12.5)$$

Тут  $2\pi r dr$  – площа кільця,  $j(r)$  – щільність струму первинного пука,  $\Delta U$  – енергія, передана плівці первинним пуком (в В).

$Q_2$  – прихід теплової енергії в кільце через бічну поверхню  $2\pi r h$  від більш нагрітих частин плівки усередині кільця

$$Q_2 = -2\pi r \times h \times \lambda \times \left. \frac{dT}{dr} \right|_r. \quad (12.6)$$

У рівняння теплопровідності (12.6) входять:  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності плівки,  $h$  – товщина плівки,  $-\left. \frac{dT}{dr} \right|_r$  – градієнт температури в точці  $r$ , знак « $\rightarrow$ » відповідає тому, що потік тепла спрямований проти градієнта температури.

$Q_3$  – відхід теплової енергії через поверхню  $-2\pi h(r + dr)$  у менш нагріті області

$$Q_3 = -2\pi r h \times \lambda \times (r + dr) \times \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r+dr}. \quad (12.7)$$

Тут  $\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r+dr}$  – градієнт температури в точці  $r+dr$ .

$Q_4$  – теплове випромінювання по обидві сторони кільцевої ділянки плівки площею  $S = 2 \cdot 2\pi r dr$  відповідно до закону Стефана-Больцмана ( $R$  – енергетична світність)  $Q = SR = S\sigma\varepsilon(T^4(r) - T_0^4)$  при температурі плівки  $T(r)$ , температурі навколишнього середовища –  $T_0$ ;  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-12}$  Вт/(см<sup>2</sup>·град<sup>4</sup>) – постійна Стефана-Больцмана;  $\varepsilon$  – інтегральна випромінювальна здатність плівки (коефіцієнт сірості)

$$Q_4 = 2 \times 2\pi r dr \times \sigma \times \varepsilon \times (T^4(r) - T_{04}) \quad (12.8)$$

Складемо рівняння теплового балансу для кільцевої ділянки плівки (див. рис.12.3). У кільцеву ділянку плівки шириною  $dr$  приходить тепла енергія

$$Q_1 + Q_2 = 2\pi r dr j \Delta u - 2\pi r h \lambda \left. \frac{dT}{dr} \right|_r. \quad (12.9)$$

З кільцевої ділянки плівки шириною  $dr$  іде тепла енергія

$$Q_3 + Q_4 = -2\pi r h \lambda (r + dr) \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r+dr} + 4\pi r dr \sigma \varepsilon (T^4(r) - T_{04}). \quad (12.10)$$

Тоді рівняння теплового балансу  $Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4$  буде мати такий вигляд:

$$2\pi r dr j \Delta u - 2\pi r h \lambda \left. \frac{dT}{dr} \right|_r = -2\pi r h \lambda (r + dr) \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r+dr} + 4\pi r dr \sigma \varepsilon (T^4(r) - T_{04}). \quad (12.11)$$

Перетворимо співвідношення (12.11)

$$2\pi r dr \times j \Delta u = -2\pi h \times \lambda \times \left[ -(r + dr) \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r+dr} + r \left. \frac{dT}{dr} \right|_r \right] + 4\pi r dr \times \sigma \varepsilon (T^4(r) - T_{04}). \quad (12.12)$$

Для цього визначимо, чому рівний градієнт температури в точці  $r + dr$  –  $\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r+dr}$ . Як видно з рис. 12.4

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r+dr} = \left. \frac{dT}{dr} \right|_r + \frac{d^2T}{dr^2} dr$$

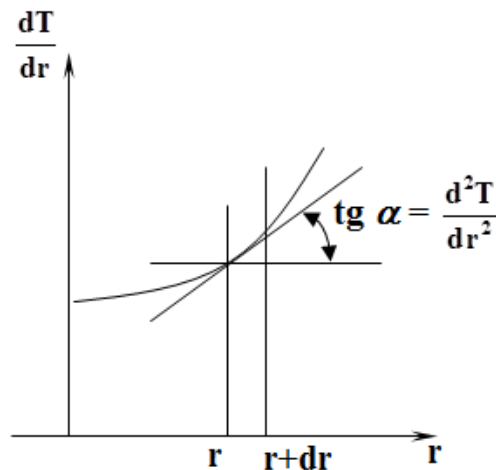


Рис. 12.4 - До визначення градієнта температури в точці  $r + dr$ , тобто  $\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r+dr}$

Тоді після нескладних перетворень одержимо наступне вираження для рівняння теплового балансу

$$2\pi r dr \times j \Delta u = 2\pi h \times \lambda \left[ (r + dr) \left( \frac{dT}{dr} + \frac{d^2T}{dr^2} dr \right) - r \frac{dT}{dr} \right] + 4\pi r dr \times \sigma \varepsilon (T^4(r) - T_{04}). \quad (12.13)$$

Розглянемо вираження у квадратних дужках, що входить у співвідношення (12.13)

$$[...] = \left[ r \frac{dT}{dr} + r \frac{d^2T}{dr^2} dr + \frac{dT}{dr} dr + \frac{d^2T}{dr^2} dr^2 - r \frac{dT}{dr} \right]$$

Будемо вважати доданок  $\frac{d^2T}{dr^2} dr^2$  величиною другого порядку малості, тоді, зневажаючи їм, вираження у квадратних дужках буде повним диференціалом

$$[...] = \left[ r \frac{d^2T}{dr^2} + \frac{dT}{dr} \right] dr,$$

або

$$[...] = d \left( r \frac{dT}{dr} \right).$$

Тоді

$$2\pi r dr \times j \Delta u = 2\pi h \times \lambda d \left( r \frac{dT}{dr} \right) + 4\pi r dr \times \sigma \varepsilon (T^4(r) - T_{04}), \quad (12.14)$$

розділивши ліву й праву частину вираження (12.14) на  $dr$ , одержимо

$$2\pi r \times j \Delta u = 2\pi h \times \lambda \frac{d}{dr} \left( r \frac{dT}{dr} \right) + 4\pi r \times \sigma \varepsilon (T^4(r) - T_{04}). \quad (12.15)$$

Фізичний зміст окремих доданків, які входять у співвідношення (12.15) наступний:

1.  $2\pi r \times j \Delta u$  – тепло, що надходить від первинного електронного пучка;
2.  $2\pi h \times \lambda \frac{d}{dr} \left( r \frac{dT}{dr} \right)$  – розсіювання отриманого плівкою тепла за рахунок теплопровідності (мала площа опромінення плівки електронами);
3.  $4\pi r \times \sigma \varepsilon (T^4(r) - T_{04})$  – розсіювання отриманого плівкою тепла за рахунок випромінювання відповідно до закону Стефана-Больцмана (більша площа опромінення плівки електронами).

У випадку електроннографії (ЕГ) пучок електронів фокусується на екран, тоді як у випадку електронної мікроскопії (ЕМ) пучок фокусується на зразок. Це впливає зі схематичного зображення опромінення об'єкта електронним пучком в електроннографії й в електронному мікроскопі, наведеного на рис. 12.5

$$S_{\text{опромінення ЕГ}} \gg S_{\text{опромінення ЕМ}}. \quad (12.16)$$

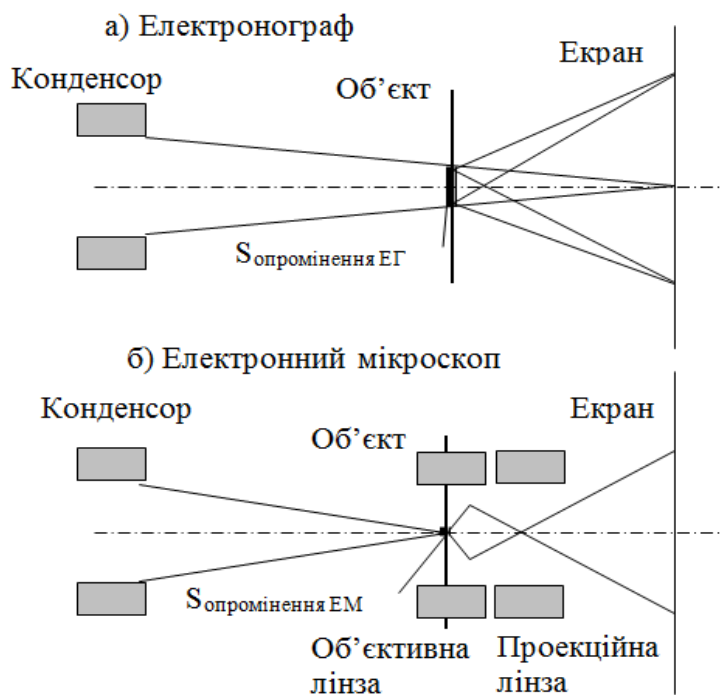


Рис. 12.5 - Опромінення об'єкту у режимі ЕГ та ЕМ

Тоді для випадку ЕГ оберемо, що розсіювання теплової енергії відбувається в основному за рахунок випромінювання, тобто рівняння теплового балансу запишеться у вигляді

$$2\pi r \times j \Delta u = 4\pi r \times \sigma \varepsilon (T^4(r) - T_0^4). \quad (12.17)$$

Звідки

$$T = \sqrt[4]{T_0^4 + \frac{j \Delta U}{2\sigma \varepsilon}} \quad (12.18)$$

Зі співвідношення (12.18) видно, що температура плівки, яка опромінюється електронами, може бути помітно вище температури  $T_0$  навколишнього середовища. Залежність температури плівки  $T$  від щільності струму  $j$  наведено на рис 12.6.

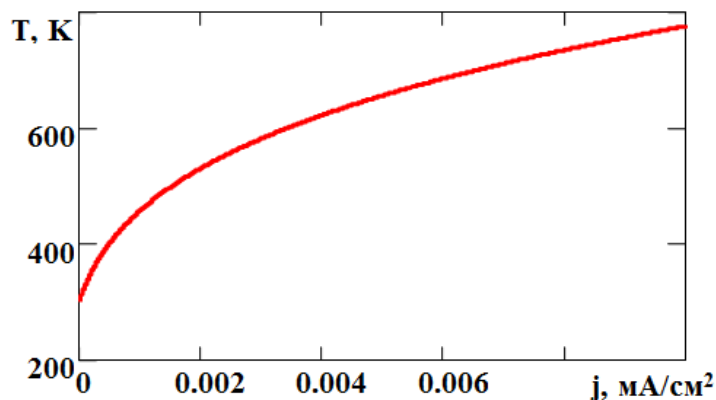


Рис. 12.6 - Залежність температури об'єктів від щільності току первинного пучка (співвідношення (11.18))

## 13. Теплові характеристики тонких плівок

### 13.1. Вивчення швидких процесів методом кінематичної зйомки

В електронографії експозиція при зйомці електронограми може становити частки секунди, тому, виділяючи шторками вузьку частину електронограми (порядку 1мм), можна вести зйомку на фотопластинку, що рухається з певною постійною швидкістю  $V$ , з одночасним підвищенням температури досліджуваної плівки. Схема кінематичної зйомки наведена на рис. 13.1. Знаючи залежність зміни температури від часу (або, що те ж саме, від відстані  $r$  на електронограмі), можна по появі (зникненню) нових ліній на електронограмі, що схематично показано на рис. 13.2, визначити температуру фазового переходу або температуру плавлення плівки.

Оскільки цілий ряд характеристик тонких плівок таких, наприклад, як температура плавлення, температура фазового переходу й ряд інших відрізняються від відповідних характеристик масивних об'єктів, то в деяких випадках виникає необхідність у їхнім визначенні. Кінематичний метод зйомки в електронографії дозволяє вивчати динаміку таких процесів у тонких плівках.

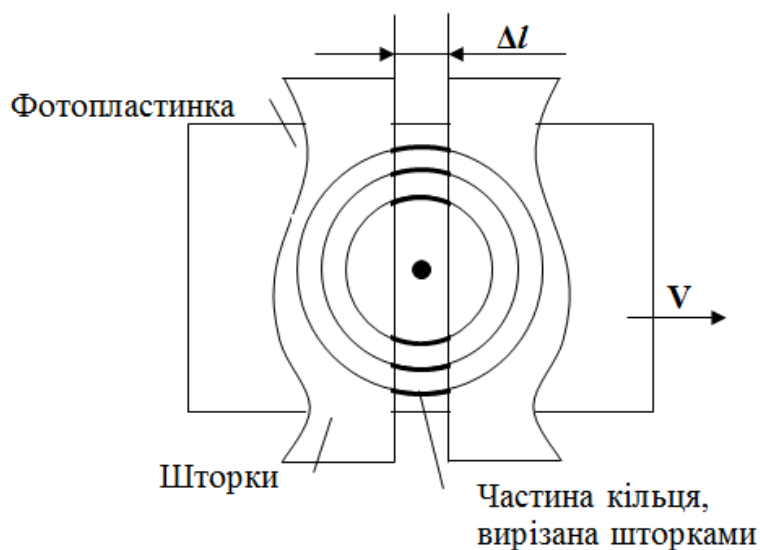


Рис. 13.1 - Схема кінематичної зйомки електронограм. Шторки вирізують частини дифракційних кілець, що потрапляють через зазор шириною  $\Delta l$  на фотопластинку, що рухається зі швидкістю  $V$

При нагріванні плівки рух фотопластинки здійснюється з постійною швидкістю

$$V = \frac{\Delta l}{\tau},$$

де  $\tau$  – час експозиції ділянки електронограми шириною  $\Delta l$ . По положенню  $r$  на пластинці (початку появи нових ліній) знаючи швидкість  $V$ , і час  $\tau$ , можна визначити температуру  $T$  – фазового переходу (див. рис. 13.2).

### 13.2. Метод визначення коефіцієнта теплового розширення

Коефіцієнт теплового розширення  $\alpha$  для кубічного кристала визначається співвідношенням

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{\Delta a}{\Delta T} \quad (13.1)$$

де:  $a$  – період решітки,  $\frac{\Delta a}{a}$  – відносна зміна періоду решітки, обумовлена тільки тепловим розширенням за рахунок підвищенням температури на  $\Delta T$  градусів.

Перш, ніж визначати коефіцієнт теплового розширення, необхідно провести попередній експеримент і переконатися, що при нагріванні й охолодженні півки значення міжплощинних відстаней  $d$ , а, отже, і період решітки  $a$  змінюються тільки за рахунок зміни температури, тобто гістерезис у зміні  $\Delta d$  відсутній. Результати такого експерименту показані на рис. 13.3.



- 1 - напрям первинного пучка;
- 2 - основна фаза;
- 3 – фаза, що виділилася при нагріванні.

Рис. 13.2 - Поява нових ліній на електронограмі при кінематичній зйомці. Координата  $r$  уздовж ліній на електронограмі лінійно залежить від часу  $\tau$  протягання зі швидкістю  $V$

Методика зйомки досліджуваної півки для визначення коефіцієнта теплового розширення схематично зображена на рис. 13.4 і здійснюється в такий спосіб. Система із двох півок: досліджуваний зразок і еталон розташовуються на відстані  $\Delta l$  один над іншим. Гріється тільки досліджувана півка, а еталон

залишається при кімнатній температурі. При відомій і постійній відстані  $\Delta l$  між досліджуваною плівкою, що нагрівається, та еталоном, що не нагрівається, можна в одному експерименті, здійснивши серію знімків і переконавшись у відсутності гістерезису в зміні  $\Delta d$  при нагріванні й охолодженні досліджуваної плівки (див. рис. 13.3), використовувати знімки плівки, що нагрівається, для визначення коефіцієнта теплового розширення.

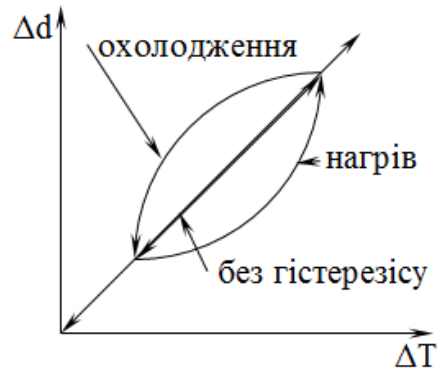


Рис. 13.3 - Результати дослідження плівки для перевірки наявності або відсутності гістерезису в зміні  $\Delta d$  при нагріві та охолодженні

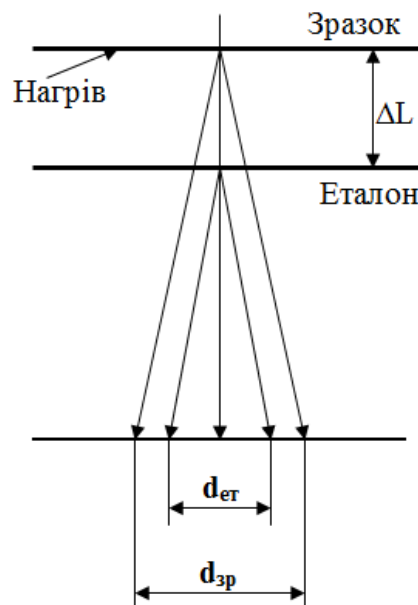


Рис. 13.4 - Схема з'ясування досліджуваного зразка та еталона для визначення теплового коефіцієнту розширення

### 13.2.1. Кубічний кристал

Квадратична форма для кубічного кристала записується у вигляді

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (13.2)$$

Вважаючи, що при нагріванні  $d = d(T)$ ,  $a = a(T)$ , продиференціюємо (13.2) у кінцевих різницях по температурі

$$-\frac{2\Delta d}{d^3\Delta T} = -\frac{2\Delta a}{a^3\Delta T}(h^2 + k^2 + l^2), \quad (13.3)$$

Або після скорочення лівої й правої частини на -2 одержимо:

$$\frac{1}{d^2} \frac{\Delta d}{\Delta T} = \frac{\Delta a}{a\Delta T} \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}. \quad (13.4)$$

Враховуючи, що  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$  одержимо

$$\frac{1}{d_{hkl}} \frac{\Delta d}{\Delta T} = \frac{1}{a} \frac{\Delta a}{\Delta T} = \alpha_a. \quad (13.5)$$

Отже, для кубічних кристалів

$$\alpha_{hkl} = \alpha_a, \quad (13.6)$$

тобто  $\alpha$  можна визначати по  $\alpha_{hkl}$ , або по зміні  $d_{hkl}$ . Можна записати співвідношення для визначення коефіцієнта теплового розширення для кубічного кристала через зміну величини міжплощинної відстані будь-якого дифракційного кільця при нагріванні плівки, як показано на рис. 13.5,

$$\Delta d_{hkl} = \alpha d_{hkl} \text{ або } \alpha = \frac{\Delta d}{d_{hkl} \Delta T}. \quad (13.7)$$

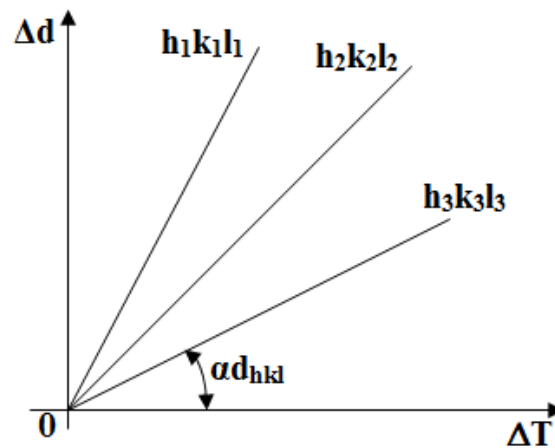


Рис. 13.5 - Визначення коефіцієнта теплового розширення кубічного кристала через зміну величини міжплощинної відстані будь-якого дифракційного кільця при нагріванні плівки

### 13.2.2. Тетрагональна решітка

Квадратична форма для тетрагонального кристала записується у вигляді



$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (13.8)$$

Вважаючи, що при нагріванні  $d = d(T)$ ,  $a = a(T)$ ,  $c = c(T)$  Після диференціювання: у кінцевих різницях співвідношення (13.8) і скорочення на - 2 лівої і правої частині одержимо

$$\frac{1}{d^2} \frac{\Delta d}{d\Delta T} = \frac{1}{a^2} \frac{\Delta a}{a\Delta T} (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \frac{\Delta c}{c\Delta T}. \quad (13.9)$$

По визначенню

$$\alpha_a = \frac{\Delta a}{a\Delta T}; \quad \alpha_c = \frac{\Delta c}{c\Delta T}; \quad \alpha_{hkl} = \frac{\Delta d}{d\Delta T}. \quad (13.10)$$

Тоді

$$\frac{\Delta d}{d\Delta T} = \frac{\Delta a}{a\Delta T} \frac{(h^2 + k^2)d^2}{a^2} + \frac{\Delta c}{c\Delta T} \frac{l^2 d^2}{c^2} = \frac{\Delta a}{a\Delta T} A_{hkl} + \frac{\Delta c}{c\Delta T} C_{hkl}, \quad (13.11)$$

де  $A_{hkl} = \frac{(h^2 + k^2)d^2}{a^2}$ ,  $C_{hkl} = \frac{l^2 d^2}{c^2}$ . У цьому випадку для  $\alpha_{hkl}$  одержимо

наступне вираження

$$\alpha_{hkl} = A_{hkl}\alpha_a + C_{hkl}\alpha_c. \quad (13.12)$$

Використовуючи дифракційні кільця типу  $(hk0)$  або  $(00l)$  можна визначити окремо  $\alpha_a = \alpha_{hk0}$  і  $\alpha_c = \alpha_{00l}$ .

У загальному випадку коефіцієнти теплового розширення  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$  можна порахувати за допомогою МНК (методу найменших квадратів), використовуючи всі дифракційні кільця. Дійсно, для всіх вимірюваних дифракційних ліній тетрагонального кристала можна записати наступні рівняння

$$\sum_n \left( A_{h_n k_n l_n} \alpha_a + C_{h_n k_n l_n} \alpha_c - \alpha_{h_n k_n l_n} \right)^2 = \sum_n \varepsilon_n^2, \quad (13.13).$$

де  $n$  – число дифракційних кілець,  $\varepsilon_n$  – похибки вимірів по кожному дифракційному кільцю  $h_n k_n l_n$ . У лівій частині (13.13) усі складові або відомі, або вимірювані з деякою погрішністю крім невідомих коефіцієнтів теплопровідності  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$  Тоді можна ввести функцію  $\Psi(\alpha_a, \alpha_c)$ , що залежить від шуканих змінних  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$

$$\Psi(\alpha_a, \alpha_c) = \sum_n \left( A_{h_n k_n l_n} \alpha_a + C_{h_n k_n l_n} \alpha_c - \alpha_{h_n k_n l_n} \right)^2 \quad (13.14)$$

Знайдемо такі значення  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$ , щоб права частина (13.14) була мінімальною

(мінімізуємо функцію  $\Psi$ ), тобто зажадаємо, щоб  $\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_a} = 0$ ,  $\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_c} = 0$  (умови

мінімуму функції  $\Psi$  дають систему двох рівнянь із двома невідомими, вирішуючи яку знайдемо шукані значення  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$ .) – у цьому й полягає основа методу найменших квадратів.

Отже, одержуємо перше рівняння системи двох рівнянь

$$\frac{d\Psi}{d\alpha_a} : \sum_n 2A_{h_n k_n l_n} (A_{h_n k_n l_n} \alpha_a + C_{h_n k_n l_n} \alpha_c - \alpha_{h_n k_n l_n}) = 0,$$

або після скорочення на 2, розкриття круглих дужок і перетворень одержимо остаточне вираження першого рівняння із системи двох рівнянь

$$\frac{d\Psi}{d\alpha_a} : \alpha_a \sum_n A_{h_n k_n l_n}^2 + \alpha_c \sum_n A_{h_n k_n l_n} C_{h_n k_n l_n} = \alpha_{h_n k_n l_n} \sum_n A_{h_n k_n l_n}. \quad (13.15)$$

Аналогічним образом одержимо друге рівняння системи

$$\frac{d\Psi}{d\alpha_c} : \sum_n 2C_{h_n k_n l_n} (A_{h_n k_n l_n} \alpha_a + C_{h_n k_n l_n} \alpha_c - \alpha_{h_n k_n l_n}) = 0$$

Або, повторюючи описані вище перетворення, одержимо остаточне вираження для другого рівняння шуканої системи рівнянь

$$\frac{d\Psi}{d\alpha_c} : \alpha_c \sum_n C_{h_n k_n l_n}^2 + \alpha_a \sum_n A_{h_n k_n l_n} C_{h_n k_n l_n} = \alpha_{h_n k_n l_n} \sum_n C_{h_n k_n l_n}. \quad (13.16)$$

У результаті одержимо систему двох лінійних алгебраїчних рівнянь із двома невідомими:  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$

$$\begin{cases} \alpha_a \sum_n A_{h_n k_n l_n}^2 + \alpha_c \sum_n A_{h_n k_n l_n} C_{h_n k_n l_n} = \alpha_{h_n k_n l_n} \sum_n A_{h_n k_n l_n} \\ \alpha_a \sum_n A_{h_n k_n l_n} C_{h_n k_n l_n} + \alpha_c \sum_n C_{h_n k_n l_n}^2 = \alpha_{h_n k_n l_n} \sum_n C_{h_n k_n l_n} \end{cases}. \quad (13.17)$$

Знайдені коефіцієнти теплопровідності  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$  при розв'язку системи рівнянь (13.17) дають мінімальну сумарну похибку.

Коефіцієнти  $A$  і  $C$  можна розрахувати теоретично до початку експерименту;  $\alpha_{hkl}$  – обмірювані експериментально. Тоді розв'язок системи (13.17) дає значення  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$ .

Експерименти показали, що в електронографії з погрішністю визначення  $\frac{\Delta d}{d} \gg 10^{-2}\%$ , коефіцієнти теплового розширення, певні для тонких плівок, не відрізняються від відповідних значень для масивних матеріалів.

## 14. Визначення теплофізичних параметрів тонких плівок електронографічними методами

У попередніх розділах було показано, що коефіцієнт теплового розширення тонких плівок, у межах помилки виміру, не відрізняється від коефіцієнта теплового розширення масивних об'єктів. Тому, знаючи коефіцієнт теплового розширення  $\alpha$  досліджуваної плівки, можна визначати температурне поле вільної від підкладки тонкої плівки, що нагрівається, й визначати деякі теплофізичні параметри таких плівок, наприклад,  $\varepsilon$  – коефіцієнт випромінювальної здатності (сірості);  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності й ін.

Створюючи неоднорідне температурне поле уздовж вільної плівки, можна визначити розподіл температури уздовж плівки, вимірюючи  $\Delta d$  – зміна міжплощинної відстані в кожній крапці плівки й використовуючи  $\alpha$  – коефіцієнт теплового розширення (його значення для масивних речовин можна одержати з довідкових даних).

### 14.1. Вимір температури плівки

Спосіб виміру температури методом електронографії полягає в наступному: вимірюють прецизійно міжплощинну відстань  $d_0$  і її значення  $d(T)$  при деякій температурі  $T$ . Тоді, визначивши  $\Delta d = d(T) - d_0$ , і скориставшись значенням коефіцієнта теплового розширення  $\alpha$ , знаходимо зі співвідношення (14.1) температуру в конкретній крапці неоднорідно нагрітої тонкої плівки

$$\Delta T = \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta d}{d_0}. \quad (14.1)$$

### 14.2. Визначення теплофізичних параметрів плівки

Нагрівання досліджуваної плівки, схематично зображеної на рис. 14.1, може здійснюватися або за рахунок нагрівання тримачів плівки, що нагрівають її кінці до різних (однакових) температур, або за рахунок пропущення через плівку струму, як показано на рис 14.2.

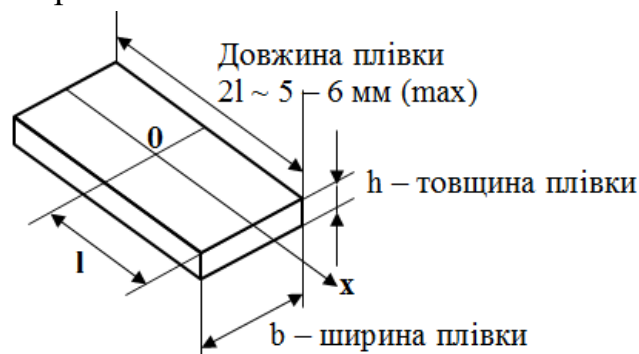
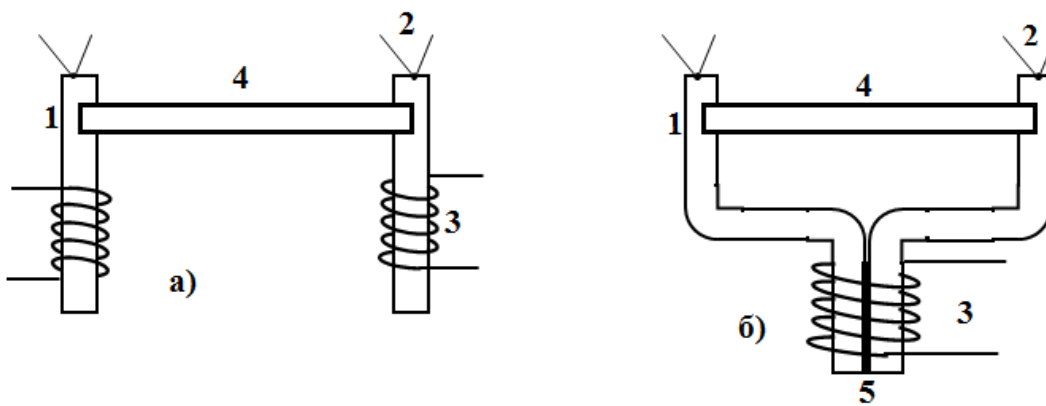


Рис. 14.1 - Геометричні розміри плівки без підкладки, для якої проводяться теплофізичні вимірювання методами електронографії

### 14.3. Теоретичне обґрунтування експерименту

Розподіл температури уздовж плівки, що нагрівається, забезпечується відповідно до рівняння теплового балансу. Нагрівання плівки здійснюється або за рахунок пропускання струму через плівку, або через контакти – тримачі, а охолодження плівки здійснюється за рахунок випромінювання відповідно до закону Стефана-Больцмана (див. співвідношення (12.8)), або через ті ж контакти – тримачі. Рівняння теплового балансу (див. співвідношення (12.15)) для нагрівання вільної від підкладки тонкої плівки виглядає в такий спосіб

$$I^2R = -2bh\lambda \left. \frac{dT(x)}{dx} \right|_{x=\pm l} + 4b\sigma \int_0^l \varepsilon(T)(T^4(x) - T_0^4) dx. \quad (14.2)$$



1 – тримачі; 2 – термопари; 3 – нагрівачі; 4 – плівка; 5 – ізоляція.

Рис. 14.2 - Конструкції тримача плівки: для підтримання різниці температур на кінцях плівки (а); для підтримання однакової температури на кінцях плівки (б)

Температурна залежність  $\varepsilon = \varepsilon(T)$ , як правило, у малому температурному інтервалі, у якому проводяться дослідження, носить лінійний характер, тобто  $\varepsilon(T) = \varepsilon_0 T$ , а від координат залежить температура плівки  $T = T(x)$ . Тоді перепишемо співвідношення (14.2) у наступному виді

$$I^2R = -2bh\lambda \left. \frac{dT(x)}{dx} \right|_{x=\pm l} + 4b\sigma\varepsilon_0 \int_0^l T(T^4 - T_0^4) dx. \quad (14.3)$$

Розглянемо окремі випадки, розподіл температури в плівці для яких показано на рис. 14.3.

- Нехай плівка нагрівається тільки за рахунок нагрівання обох тримачів до однакової температури  $T(l)$ , струм через плівку не пропускається, тобто  $I^2R = 0$ . Розподіл температури уздовж плівки буде описуватися кривою з опуклістю вниз (крива 1 на рис. 14.3). Співвідношення (14.3) при цьому перепишеться в наступному виді:

$$2bh\lambda \left. \frac{dT(x)}{dx} \right|_{x=\pm l} = 4b\sigma\varepsilon_0 \int_0^l T(T^4 - T_0^4) dx. \quad (14.4)$$

Співвідношення (14.4) дозволяє знайти відношення величин  $\frac{\varepsilon_0}{\lambda}$ , де  $\varepsilon = \varepsilon_0 T$  – коефіцієнт випромінювальної здатності (сірості);  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності.

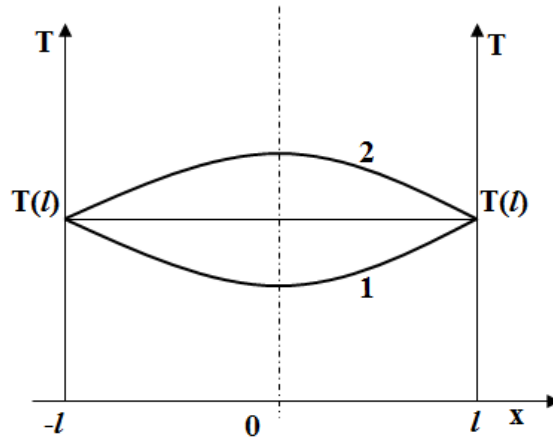


Рис. 13.3 - Розподіл температури вздовж плівки при нагріванні її від тримачів (крива 1) і при її нагріванні пропусканням через неї струму I (крива 2)

- Нехай плівка нагрівається за рахунок пропускання через неї струму I. Розподіл температури уздовж плівки буде описуватися кривою з опуклістю нагору (крива 2 на рис. 14.3) і описуватися співвідношенням (14.3).

Експеримент показує, що з великим ступенем точності температура уздовж плівок розподілена за параболічним законом

$$T(x) = ax^2 + c. \quad (14.5)$$

Визначивши значення температури в центрі плівки й на її границі, тобто в крапках  $x = 0$  і  $x = l$ , тобто  $T(0)$  і  $T(l)$  можна знайти коефіцієнти  $a$  й  $c$  у співвідношенні (14.5)

$$c = T(0); \quad T(l) = al^2 + T(0); \quad a = \frac{T(l) - T(0)}{l^2} = \frac{\Delta T}{l^2}.$$

Тоді для координатної залежності температури плівки одержимо співвідношення:

$$T(x) = \frac{\Delta T}{l^2} x^2 + T(0). \quad (14.6)$$

#### 14.3.1. Одночасне визначення двох теплофізичних параметрів плівки

Якщо виміряти параметри  $\Delta T_{1,2}$  і  $T_{1,2}(0)$  для плівки при пропусканні через неї різних струмів  $I_1, I_2$  для її нагрівання, то по двом кривим  $T_{1,2}(x)$  можна визначити обидва теплофізичних параметра  $\lambda$  і  $\varepsilon_0$ , якщо розв'язати наступну систему

рівнянь, у якій диференціювання й інтегрування параболічних функцій (14.6) виконується легко

$$I_1^2 R = -2bh\lambda \left. \frac{dT_1(x)}{dx} \right|_{x=\pm l} + 4b\sigma\epsilon_0 \int_0^l T_1(x)(T_1^4(x) - T_{10}^4) dx$$

$$I_2^2 R = -2bh\lambda \left. \frac{dT_2(x)}{dx} \right|_{x=\pm l} + 4b\sigma\epsilon_0 \int_0^l T_2(x)(T_2^4(x) - T_{20}^4) dx \quad (14.7)$$

### 14.3.2. Роздільне визначення теплофізичних параметрів плівки

Для роздільного визначення коефіцієнтів  $\lambda$  і  $\epsilon_0$  проводяться різні експерименти, схематичне зображення яких показано на рис. 14.4.

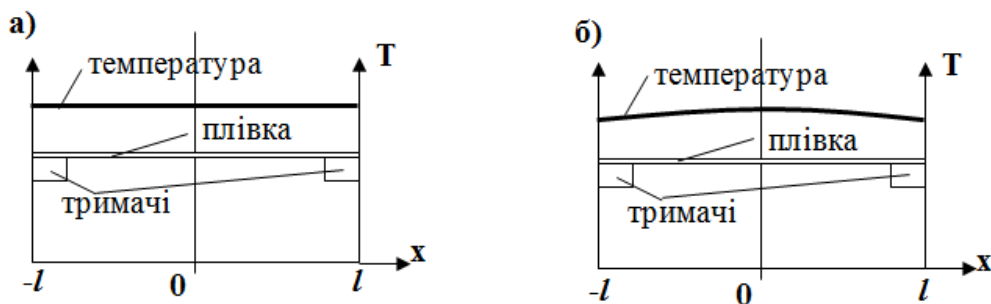


Рис. 14.4 - Схеми експериментів для роздільного визначення теплофізичних параметрів: постійна температура уздовж плівки (а); незначний перепад температур на краях і в центрі плівки (б)

Визначення коефіцієнта сірості у вузькому температурному інтервалі поблизу  $T$  здійснюється при нагріванні тримачів і пропущенні струму через плівку таким чином, щоб добитися рівномірного розподілу температури по плівці (у кожній крапці плівки та сама температура див. рис. 14.4а).

У цьому випадку

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=\pm l} = 0,$$

і рівняння теплового балансу (14.3) прийме вид

$$I^2 R = 4b\sigma\epsilon_0 \int_0^l T(T^4 - T_0^4) dx, \quad (14.8)$$

звідки легко визначити  $\epsilon_0$ .

Для визначення коефіцієнта теплопровідності в плівці створюється малий перепад температур такий, щоб  $T(0) - T(l) \ll T(l)$  (малий вигин кривій  $T(x)$  див. рис.14.4б). Тоді

$$\Delta T = T(l) - T(0).$$

Якщо  $T(l) > T(0)$ , то тепло йде до плівки від контактів, тобто  $\Delta T > 0$ . Якщо  $T(l) < T(0)$ , то тепло йде від плівки до контактів і  $\Delta T < 0$ . При проведенні такого експерименту плівка із тримачами розміщується у термостаті, який потім розміщується в електронографі. Температура термостата й контактів однакова –  $T(0)$ . При цих умовах можна зневажити втратами енергії на випромінювання плівкою. У цьому випадку для рівняння теплового балансу одержимо, зневажаючи випромінюванням співвідношення

$$I^2 R = -2bh\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=\pm l}, \quad (14.9)$$

звідки можна визначити коефіцієнт теплопровідності речовини плівки  $\lambda$ .

## РОЗДІЛ II. Методи скануючої зондової мікроскопії та спектроскопії

### 15. Техніка скануючої зондової мікроскопії

Скануюча зондова мікроскопія (СЗМ) - один з потужних сучасних методів дослідження морфології й локальних властивостей поверхні твердого тіла з високою просторовою роздільною здатністю. За останні 10 років скануюча зондова мікроскопія перетворилася з екзотичної методики, доступної лише обмеженому числу дослідницьких груп, у широко розповсюджений і успішно застосовуваний інструмент для дослідження властивостей поверхні. У цей час практично жодне дослідження в області фізики поверхні й тонкоплівкових технологій не обходиться без застосування методів СЗМ. Розвиток скануючої зондової мікроскопії послужив також основою для розвитку нових методів у нанотехнології – технології створення структур з нанометровими масштабами.

Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) – перший із сімейства зондових мікроскопів - був винайдений в 1981 році швейцарськими вченими Гердом Біннігом і Генріхом Рорером. У своїх роботах вони показали, що це досить простий і досить ефективний спосіб дослідження поверхні із просторовою роздільною здатністю аж до атомарної. Справжнє визнання дана методика одержала після візуалізації атомарної структури поверхні ряду матеріалів і, зокрема, реконструйованій поверхні кремнію. В 1986 році за створення тунельного мікроскопа Г. Біннігу й Г. Рореру була присуджена Нобелівська премія з фізики.

Слідом за тунельним мікроскопом протягом короткого часу були створені атомно-силовий мікроскоп (АСМ), магнітно-силовий мікроскоп (МСМ), електросиловий мікроскоп (ЕСМ), ближньопольний оптичний мікроскоп (БОМ) і багато інших приладів, що мають подібні принципи роботи й називаються скануючими зондовими мікроскопами. У цей час зондова мікроскопія бурхливо розвивається як область техніки й прикладних наукових досліджень.

#### 15.1. Принципи роботи скануючих зондових мікроскопів

У скануючих зондових мікроскопах дослідження мікрорельєфу поверхні і її локальних властивостей проводиться за допомогою спеціальним образом приготовлених зондів у вигляді голок. Робоча частина таких зондів (вістря) має розміри порядку десяти нанометрів. Характерна відстань між зондом і поверхнею зразків у зондових мікроскопах становить 0,1 – 10 нм. В основі роботи зондових мікроскопів лежать різні типи взаємодії зонда з поверхнею. Так, робота тунельного мікроскопа заснована на явищі протікання тунельного струму між металевою голкою й провідним зразком; різні типи силової взаємодії лежать



в основі роботи атомно-силового, магніто-силового й електросилового мікроскопів. Розглянемо загальні риси, властиві різним зондовим мікроскопам. Нехай взаємодія зонда з поверхнею характеризується деяким параметром  $P$ . Якщо існує досить різка й взаємно однозначна залежність параметра  $P$  від відстані зонд – зразок  $P = P(z)$ , то даний параметр може бути використаний для організації системи зворотного зв'язку (ЗЗ), що контролює відстань між зондом і зразком. На рис. 15.1 схематично показаний загальний принцип організації зворотного зв'язку скануючого зондового мікроскопа.

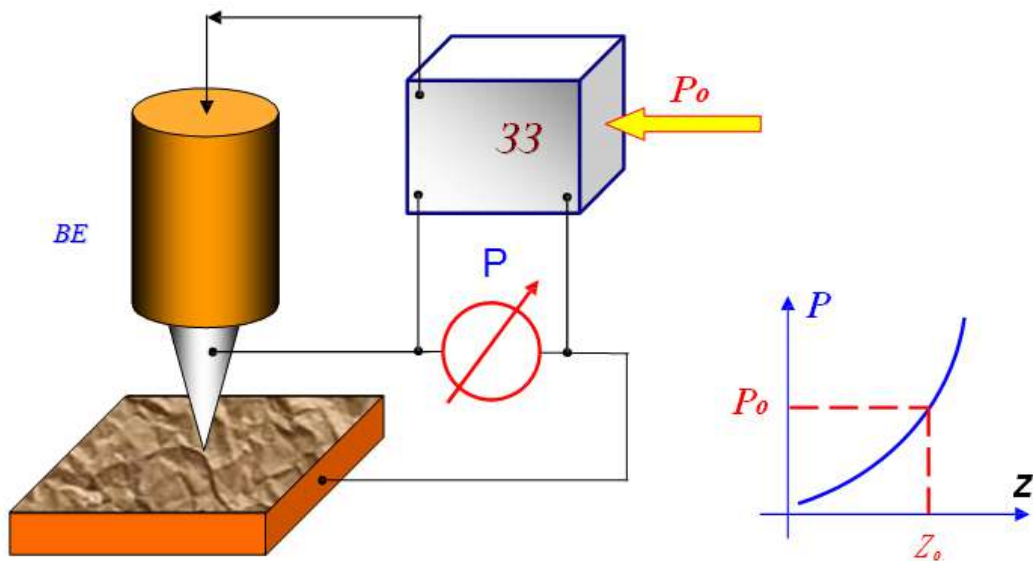


Рис. 15.1 - Схема організації системи зворотного зв'язку зондового мікроскопа

Система зворотного зв'язку підтримує значення параметра  $P$  постійним, рівним величині  $P_0$ , що задається оператором. Якщо відстань зонд – поверхня змінюється (наприклад, збільшується), то відбувається зміна (збільшення) параметра  $P$ . У системі ЗЗ формується різницевий сигнал, пропорційний величині  $\Delta P = P - P_0$ , яка підсилюється до потрібної величини й подається на виконавчий елемент ВЕ. Виконавчий елемент відпрацьовує даний різницевий сигнал, наближаючи зонд до поверхні або відсуваючи його доти, поки різницевий сигнал не стане рівним нулю. Таким чином, можна підтримувати відстань зонд-зразок з високою точністю. В існуючих зондових мікроскопах точність утримання відстані зонд-поверхня досягає величини  $\sim 0,01 \text{ \AA}$ . При переміщенні зонда уздовж поверхні зразка відбувається зміна параметра взаємодії  $P$ , обумовлена рельєфом поверхні. Система ЗЗ відпрацьовує ці зміни, так що при переміщенні зонда в площині  $X, Y$  сигнал на виконавчому елементі виявляється пропорційним рельєфу поверхні. Для одержання СЗМ зображення здійснюють спеціальним образом організований процес сканування зразка. При

скануванні зонд спочатку рухається над зразком уздовж певної лінії (рядкова розгортка), при цьому величина сигналу на виконавчому елементі, котра пропорційна рельєфу поверхні, записується у пам'ять комп'ютера. Потім зонд вертається у вихідну точку й переходить на наступний рядок сканування (кадрова розгортка), і процес повторюється знову. Записаний у такий спосіб при скануванні сигнал зворотного зв'язка обробляється комп'ютером, і потім СЗМ зображення рельєфу поверхні  $Z = f(x,y)$  будується за допомогою засобів комп'ютерної графіки. Поряд з дослідженням рельєфу поверхні, зондові мікроскопи дозволяють вивчати різні властивості поверхні: механічні, електричні, магнітні, оптичні й багато інші.

### 15.2. Скануючі елементи (сканери) зондових мікроскопів

Для роботи зондових мікроскопів необхідно контролювати робочу відстань зонд-зразок і здійснювати переміщення зонда в площині зразка з високою точністю (на рівні часток ангстрема). Це завдання вирішується за допомогою спеціальних маніпуляторів - скануючих елементів (сканерів). Скануючі елементи зондових мікроскопів виготовляються з п'єзоелектриків – матеріалів, що володіють п'єзоелектричними властивостями. П'єзоелектрики змінюють свої розміри в зовнішньому електричному полі. Рівняння зворотного п'єзо ефекту для кристалів записується у вигляді

$$u_{ij} = d_{ijk} \cdot E_k,$$

де  $u_{ij}$  – тензор деформацій;  $E_k$  – компоненти електричного поля;  $d_{ijk}$  - компоненти тензора п'єзоелектричних коефіцієнтів. Вид тензора п'єзоелектричних коефіцієнтів визначається типом симетрії кристалів.

У різних технічних додатках широке поширення одержали перетворювачі з п'єзокерамічних матеріалів. П'єзокераміка являє собою поляризований полікристалічний матеріал, одержуваний методами спікання порошків із кристалічних сегнетоелектриків. Поляризація кераміки проводиться в такий спосіб. Кераміку нагрівають вище температури Кюрі (для більшості п'єзокерамік ця температура менш  $300^{\circ}\text{C}$ ), а потім повільно прохолоджують у сильному (порядку 3 кВ/см) електричному полі. Після остигання п'єзокераміка має наведену поляризацію й здобуває здатність змінювати свої розміри (збільшувати або зменшувати залежно від взаємного напрямку вектора поляризації й вектора зовнішнього електричного поля). П'єзокераміки являють собою п'єзоелектричні текстири. Вид тензора п'єзоелектричних констант для п'єзокерамік суттєво спрощується - відмінними від нуля є тільки три коефіцієнти  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{15}$ , що характеризують поздовжні, поперечні (стосовно вектора поляризації) і зсувні деформації. Розглянемо плоску пластину з п'єзокераміки (рис. 15.2) у зовнішньому полі. Нехай вектор поляризації  $\vec{P}$  і вектор електричного поля  $\vec{E}$

спрямовані уздовж осі X. Тоді, позначаючи  $d_{||} = d_{33}$  і  $d_{\perp} = d_{31}$ , одержуємо, що деформації п'єзокераміки у напрямку, паралельному полю, рівна  $u_{xx} = d_{||}E_x$ , а в перпендикулярному полю напрямку  $u_{rr} = d_{\perp}E_x$ .

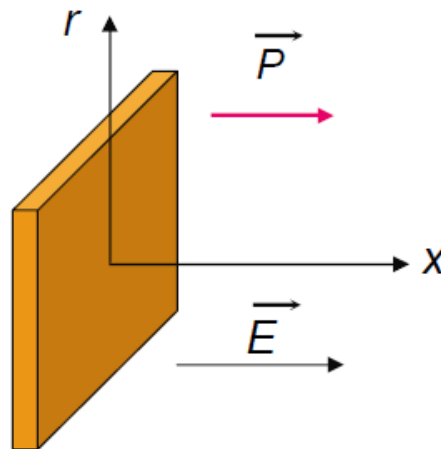


Рис. 15.2 - Пластина з п'єзокераміки в зовнішньому електричному полі

У скануючої зондової мікроскопії широке поширення одержали трубчасті п'єзоелементи (рис. 15.3). Вони дозволяють одержувати досить великі переміщення об'єктів при відносно невеликих керуючих напругах. Трубчасті п'єзоелементи являють собою порожні тонкостінні циліндри, виготовлені з п'єзокерамічних матеріалів. Звичайно електроди у вигляді тонких шарів металу наносяться на зовнішню й внутрішню поверхні трубки, а торці трубки залишаються непокритими.



Рис. 15.3 - Трубчастий п'єзоелемент

Під дією різниці потенціалів між внутрішнім і зовнішнім електродами трубка змінює свої поздовжні розміри. У цьому випадку поздовжня деформація під дією радіального електричного поля може бути записана у вигляді

$$u_{xx} = \frac{\Delta x}{l_0} = d_{\perp} E_r,$$

де  $l_0$  - довжина трубки в недеформованому стані.

Абсолютне подовження п'єзотрубки дорівнює

$$\Delta x = d_{\perp} \frac{l_0}{h} V,$$

де  $h$  – товщина стінки п'єзотрубки,  $V$  - різниця потенціалів між внутрішнім і зовнішнім електродами. Таким чином, при токій самій напрузі  $V$  подовження трубки буде тим більше, чим більше її довжина й чим менше товщина її стінки.

Сполука трьох трубок в один вузол (рис. 15.4) дозволяє організувати прецизійні переміщення зонда мікроскопа в три взаємно перпендикулярних напрямках. Такий скануючий елемент називається триподом.

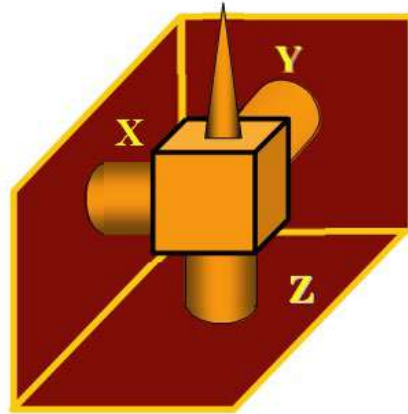


Рис. 15.4 - Скануючий елемент у вигляді трипода, зібраний на трубчастих п'єзоелементах

Недоліками такого сканера є складність виготовлення й сильна асиметрія конструкції. На сьогоднішній день у скануючій зондовій мікроскопії найбільше широко використовуються сканери, виготовлені на основі одного трубчастого елемента. Загальний вид трубчастого сканера й схема розташування електродів представлені на рис. 15.5. Матеріал трубки має радіальний напрямок вектора поляризації.

Внутрішній електрод зазвичай суцільний. Зовнішній електрод сканера розділений по утворюючим циліндра на чотири секції. При подачі протифазних напруг на протилежні секції зовнішнього електрода (щодо внутрішнього) відбувається скорочення ділянки трубки в тому місці, де напрямок поля збігається з напрямком поляризації, і подовження там, де вони спрямовані в протилежні сторони. Це приводить до вигину трубки у відповідному напрямку. Таким чином, здійснюється сканування в площині  $X, Y$ . Зміна потенціалу внутрішнього електрода щодо всіх зовнішніх секцій приведе до подовження або скорочення трубки по осі  $Z$ . Таким чином, можна реалізувати трикоординатний сканер на базі однієї п'єзотрубки. Реальні скануючі елементи мають часто більш складну конструкцію, однак принципи їх роботи залишаються тими ж самими.

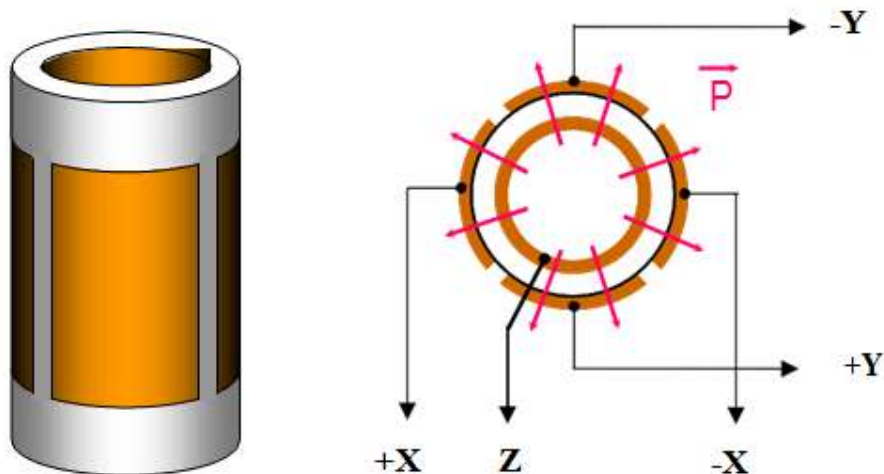


Рис. 15.5 – Трубчастий п'єзосканер

Широке поширення одержали також сканери на основі біморфних п'єзоелементів. Біморф являє собою дві пластини п'єзоелектрика, склеєні між собою таким чином, що вектора поляризації в кожній з них спрямовані в протилежні сторони (рис. 15.6). Якщо подати напругу на електроди біморфа, як показано на рис. 15.6, то одна із пластин буде розширюватися, а інша стискуватися, що приведе до вигину всього елемента. У реальних конструкціях біморфних елементів створюється різниця потенціалів між внутрішнім загальним і зовнішніми електродами так, щоб в одному елементі поле збігалось з напрямком вектора поляризації, а в іншому було спрямовано протилежно.

Вигин біморфа під дією електричних полів покладений в основу роботи біморфних п'єзосканерів. Поєднуючи три біморфних елемента в одній конструкції, можна реалізувати трипод на біморфних елементах (рис. 15.7).

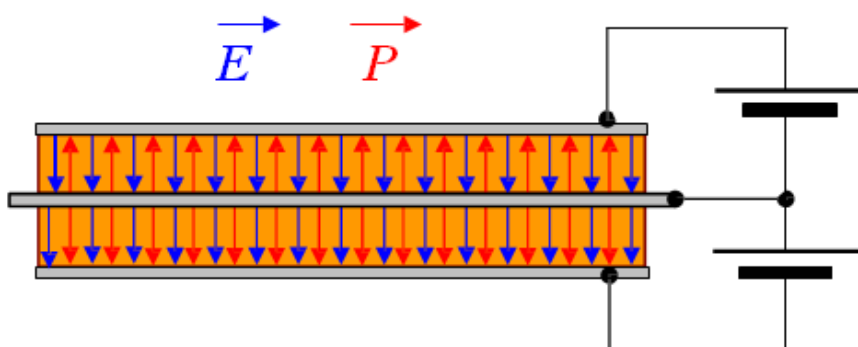


Рис. 15.6 - Обладнання біморфного п'єзоелемента

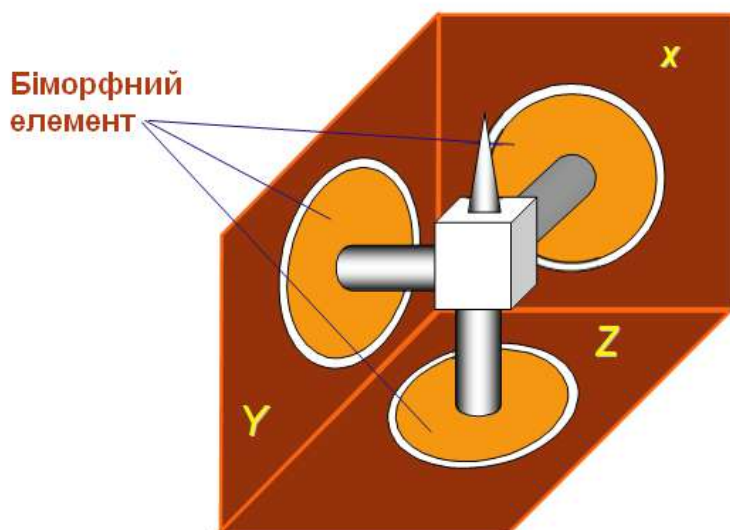


Рис. 15.7 - Трикоординатний сканер на трьох біморфних елементах

Якщо зовнішні електроди біморфного елемента розділити на чотири сектори, то можна організувати рух зонда по осі Z і в площині X,Y на одному біморфному елементі (рис. 15.8).

Дійсно, подаючи протифазні напруги на протилежні пари секцій зовнішніх електродів, можна згинати біморф так, що зонд буде рухатися в площині X,Y (рис. 15.8, а, б). А змінюючи потенціал внутрішнього електрода щодо всіх секцій зовнішніх електродів, можна прогинати біморф, переміщаючи зонд у напрямку Z (рис. 15.8, в, г).

### 15.3. Обладнання для прецизійних переміщень зонда й зразка

Однією з важливих технічних проблем у скануючій зондовій мікроскопії є необхідність прецизійного переміщення зонда й зразка з метою утвору робочого проміжку мікроскопа й вибору досліджуваного ділянки поверхні. Для розв'язку цієї проблеми застосовуються різні типи обладнань, що здійснюють переміщення об'єктів з високою точністю.

Широке поширення одержали різні механічні редуктори, у яких грубому переміщенню вихідного рушія відповідає тонке переміщення об'єкта, що зміщується. Способи редукції переміщень можуть бути різними. Широко застосовується важільне обладнання, у якому редукція величини переміщення здійснюється за рахунок різниці довжини плечей важелів. Схема важільного редуктора наведена на рис. 15.9.

Механічний важіль дозволяє одержувати редукцію переміщення з коефіцієнтом

$$R = \frac{\Delta L}{\Delta l} = \frac{L}{l}$$

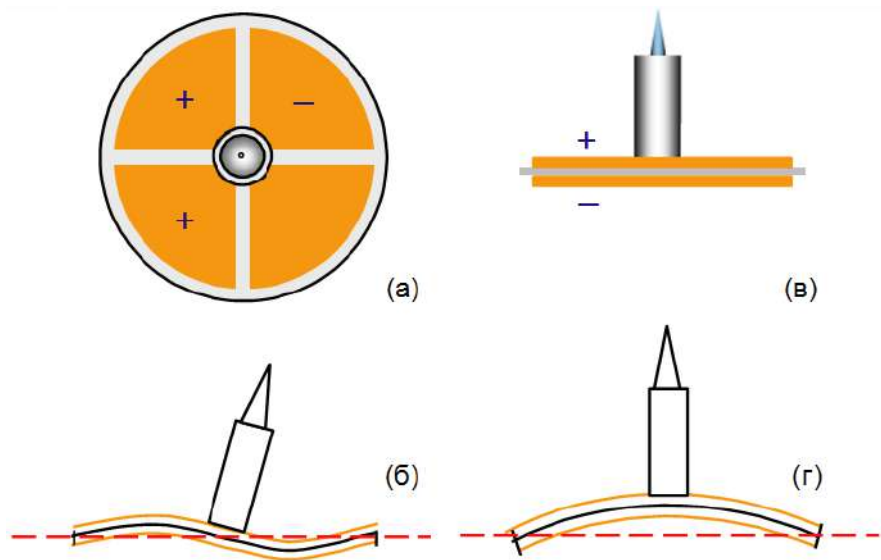


Рис. 15.8 - Схематичне зображення роботи біморфного п'єзосканера

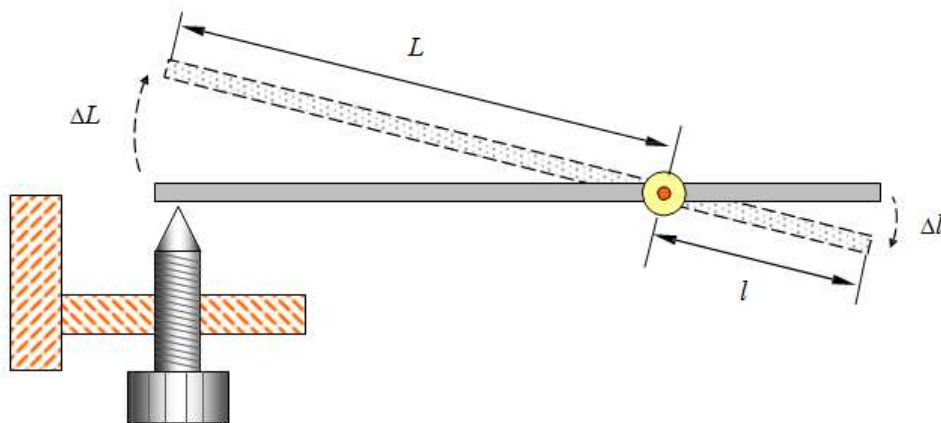


Рис. 15.9 - Схема важільного редуктора переміщень

Таким чином, чим більше відношення плеча  $L$  до плеча  $l$ , тим більше точно можна контролювати процес зближення зонда й зразка.

Також у конструкціях мікроскопів широко використовуються механічні редуктори, у яких редукція переміщень досягається за рахунок різниці коефіцієнтів твердості двох послідовно з'єднаних пружних елементів (рис. 15.10). Конструкція складається із твердої підставки, пружини й пружної балки. Твердості пружини  $k$  і пружної балки  $K$  підбирають таким чином, щоб виконувалася умова:  $k < K$ .

З умови рівноваги випливає, що

$$F_{\text{ТВ}} = k \cdot \Delta l = K \cdot \Delta L,$$

де  $\Delta l$  і  $\Delta L$  - зміщення пружини і балки. В цьому випадку коефіцієнт редукції дорівнює відношенню коефіцієнтів твердості елементів

$$R = \frac{\Delta L}{\Delta l} = \frac{K}{k}$$

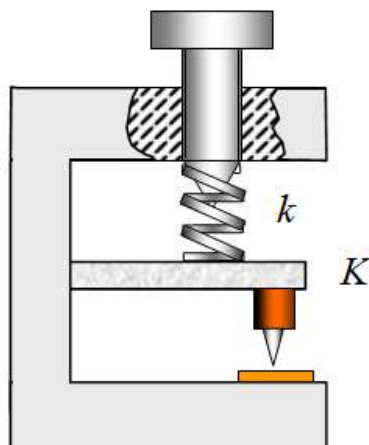


Рис. 15.10 - Схема пружинного редуктора переміщень

Таким чином, чим більше відношення твердості балки до твердості пружини, тем точніше можна контролювати зсув робочого елемента мікроскопа.

### 15.3.1. Крокові електродвигуни

Крокові електродвигуни (КЕД) являють собою електромеханічне обладнання, яке перетворює електричні імпульси в дискретні механічні переміщення (дискретне обертання ротора). Важливою перевагою крокових електродвигунів є те, що вони забезпечують однозначну залежність положення ротора від вхідних імпульсів струму, так що кут повороту ротора визначається числом керуючих імпульсів. У КЕД обертаючий момент створюється магнітними потоками, створюваними полюсами статора й ротора, які відповідним чином орієнтовані друг щодо друга. Статор виготовляється з матеріалу з високою магнітною проникністю й має кілька полюсів. Для зменшення втрат на вихрові струми магнітопроводи зібрані з окремих пластин, подібно сердечнику трансформатора. Обертаючий момент пропорційний величині магнітного поля, яка визначається струмом в обмотках і кількістю витків. Якщо одна з обмоток крокового електродвигуна увімкнена, то ротор займає певне положення. Виключаючи струм у даній обмотці, і, включаючи струм в іншій, можна перевести ротор у наступне положення і т.д. Таким чином, управляючи струмом обмоток, можна здійснювати обертання ротора КЕД у кроковому режимі. Він буде перебувати в цій положенні доти, поки зовнішній прикладений момент не перевищить деякого значення, називаного моментом утримання. Після цього ротор повернеться й буде намагатися прийняти одне з наступних положень рівноваги.

Найбільш просту конструкцію мають двигуни з постійними магнітами.



Вони складаються зі статора, який має обмотки, і ротора, що містить постійні магніти. На рис. 15.11 представлена спрощена конструкція крокового електродвигуна. Полюси ротора, що чергуються, мають прямолінійну форму й розташовані паралельно осі двигуна. Показаний на рисунку двигун має 3 пари полюсів ротора й 2 пари полюсів статора. Двигун має 2 незалежні обмотки, кожна з яких намотана на два протилежні полюси статора. Показаний на рис. 5.11 двигун має величину кроку 30 град. При включенні струму в одній з обмоток ротор прагне зайняти таке положення, при якому різнойменні полюси ротора й статора перебувають друг напроти друга. Для здійснення безперервного обертання потрібно включати обмотки поперемінно.

На практиці застосовуються крокові електродвигуни, що мають більш складну конструкцію і які забезпечують від 100 до 400 кроків на один оборот ротора (кут кроку  $3,6 - 0,9$  град.). Якщо такий двигун працює в парі з нарізним сполученням, то при кроці різьблення порядку  $0,1$  мм забезпечується точність позиціонування об'єкта порядку  $0,25 - 1$  мкм. Для збільшення точності застосовуються додаткові механічні редуктори. Можливість електричного керування дозволяє ефективно використовувати КЕД в автоматизованих системах зближення зонда й зразка скануючих зондових мікроскопів.

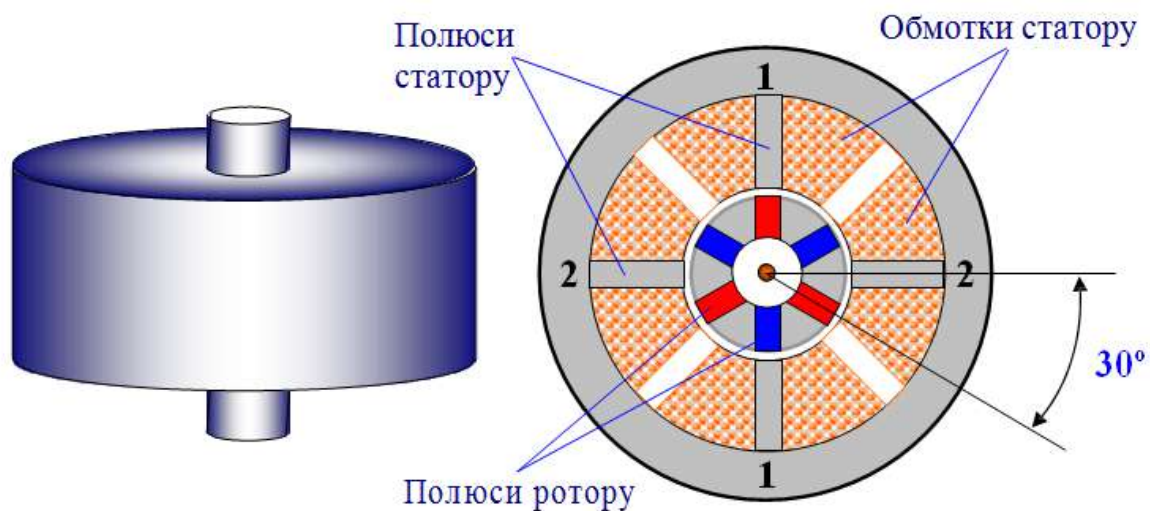


Рис. 15.11 - Кроковий електродвигун з постійними магнітами

### 15.3.2. Крокові п'єзодвигуни

Вимоги гарної ізоляції приладів від зовнішніх вібрацій і необхідність роботи зондових мікроскопів в умовах вакууму накладають серйозні обмеження на застосування чисто механічних обладнань для переміщень зонда й зразка. У зв'язку із цим широке поширення в зондових мікроскопах одержало обладнання

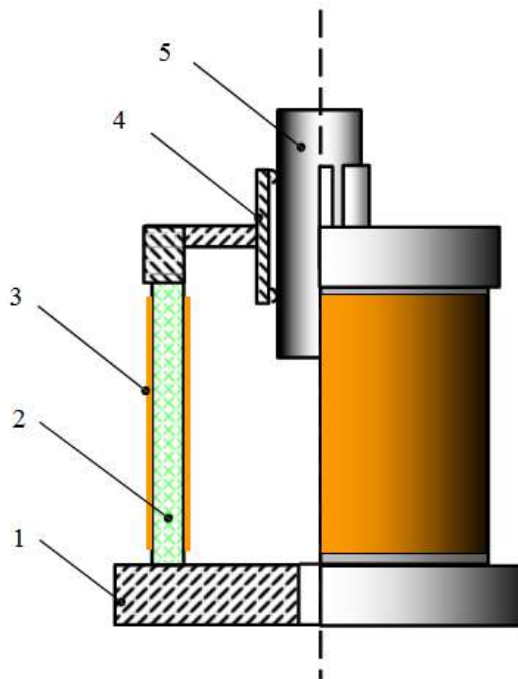
на основі п'єзоелектричних перетворювачів, що дозволяють здійснювати дистанційне керування переміщенням об'єктів.

Одна з конструкцій крокового інерційного п'єзодвигуна наведена на рис. 15.12. Дане обладнання містить основу (1), на якій закріплена п'єзоелектрична трубка (2). Трубка має електроди (3) на зовнішній і внутрішній поверхнях. На кінці трубки укріплена розрізна пружина (4), що представляє собою циліндр із окремими пружними пелюстками. У пружині встановлений тримач об'єкта (5) - досить масивний циліндр із полірованою поверхнею. Переміщуваний об'єкт може кріпитися до тримача за допомогою пружини або накидної гайки, що дозволяє обладнанню працювати при будь-якій орієнтації в просторі.

Обладнання працює в такий спосіб. Для переміщення тримача об'єкта в напрямку осі Z до електродів п'єзотрубки прикладається імпульсна напруга пилкоподібної форми. Характерна форма імпульсу керуючої напруги наведена на рис. 15.13.

На пологому фронті пилкоподібної напруги трубка плавно подовжується або стискується залежно від полярності напруги, і її кінець разом із пружиною й тримачем об'єкта зміщається на відстань

$$\Delta l = d_{31} \frac{l}{h} U.$$



1 – основа; 2- п'єзоелектрична трубка; 3- електроди;  
4 - розрізна пружина; 5 - циліндричний тримач об'єкту

Рис. 15.12 - Кроковий п'єзодвигун

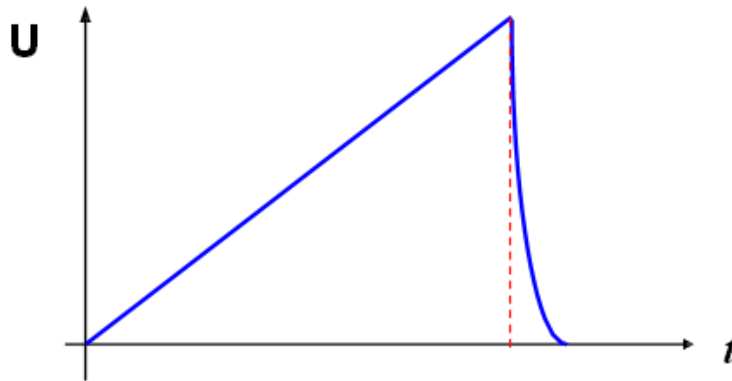


Рис. 15.13 - Форма імпульсу керуючої напруги крокового інерційного п'єзодвигуна

У момент скидання пилкоподібної напруги трубка вертається у вихідне положення із прискоренням  $a$ , що має спочатку максимальну величину

$$a = \Delta l \omega^2,$$

де  $\omega$  - резонансна частота поздовжніх коливань трубки.

При виконанні умови

$$F_{\text{тр}} < ma,$$

( $m$  - маса тримача об'єкта,  $F_{\text{тр}}$  - сила тертя між тримачем об'єкта й розрізною пружиною), тримач об'єкта, у силу своєї інерційності, прослизає щодо розрізної пружини. У результаті тримач об'єкта переміщається на деякий крок  $K\Delta l$  щодо вихідного положення. Коефіцієнт  $K$  визначається співвідношенням мас деталей конструкції й твердістю розрізної пружини. При зміні полярності імпульсів керуючої напруги відбувається зміна напрямку руху об'єкта. Таким чином, подаючи пилкоподібні напруги різної полярності на електроди п'єзотрубки, можна переміщати об'єкт у просторі й робити зближення зонда й зразка в скануючій зондовій мікроскопії.

## 16. Формування й обробка СЗМ зображень

Процес сканування поверхні в скануючому зондовому мікроскопі має подібність із рухом електронного променя по екрану в електроннопроменевої трубки телевізора. Зонд рухається уздовж лінії (рядка) спочатку в прямому, а потім у зворотному напрямку (рядкове розгорнення), потім переходить на наступний рядок (кадрове розгорнення). Рух зонда здійснюється за допомогою сканера невеликими кроками під дією пилкоподібних напруг, формованих цифро-аналоговими перетворювачами. Реєстрація інформації про рельєф поверхні проводиться, як правило, на прямому проході.

Інформація, отримана за допомогою скануючого зондового мікроскопа, зберігається у вигляді СЗМ кадра - двовимірного масиву цілих чисел  $a_{ij}$  (матриці).

Фізичний зміст даних чисел визначається тією величиною, яка оцифрувалася у процесі сканування. Кожному значенню пари індексів  $ij$  відповідає певна крапка поверхні в межах поля сканування. Координати крапок поверхні обчислюються за допомогою простого множення відповідного індексу на величину відстані між крапками, у яких проводився запис інформації

$$x_i = x_0 \cdot i \quad y_j = y_0 \cdot j.$$

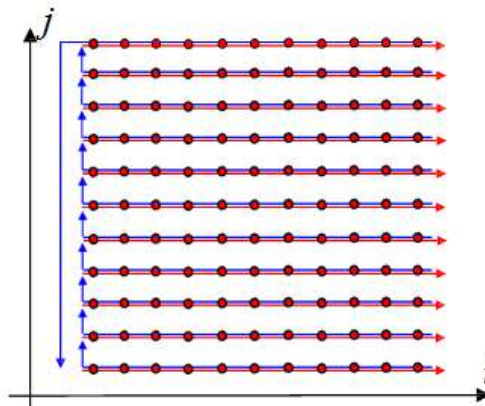


Рис. 16.1 - Схематичне зображення процесу сканування. Реєстрація інформації проводиться в крапках на прямому проході

Тут  $x_0$  і  $y_0$  – відстані між сусідніми крапками уздовж осей X і Y, у яких проводився запис інформації. Як правило, СЗМ кадри являють собою квадратні матриці, що мають розмір  $2^n$  (в основному  $256 \times 256$  і  $512 \times 512$  елементів).

Візуалізація СЗМ кадрів проводиться засобами комп'ютерної графіки, в основному, у вигляді тривимірних (3D) і двовимірних яркісних (2D) зображень. При 3D візуалізації зображення поверхні  $Z = f(x,y)$ , що відповідає СЗМ даним, будується в аксонометричній перспективі за допомогою пікселів або ліній. На

додаток до цього використовуються різні способи підсвічування пікселів, відповідних до різної висоти рельєфу поверхні. Найбільш ефективним способом розфарбування 3D зображень є моделювання умов підсвічування поверхні крапковим джерелом, розташованим у деякій крапці простору над поверхнею (рис. 16.2). При цьому вдається підкреслити дрібномасштабні нерівності рельєфу. Також засобами комп'ютерної обробки й графіки реалізуються масштабування й обертання 3D СЗМ зображень.

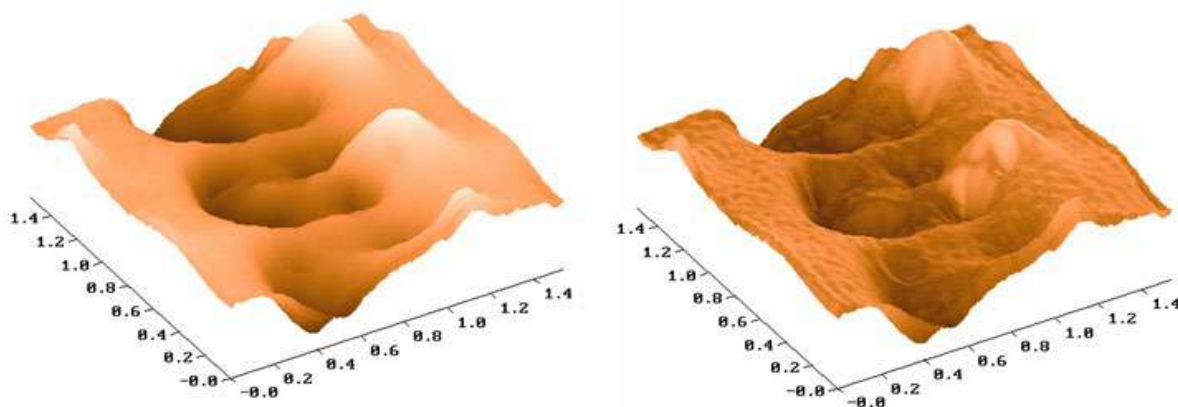


Рис. 16.2 - 3D візуалізація рельєфу поверхні з підсвічуванням по висоті (а) і з бічним підсвічуванням (б)

При 2D візуалізації кожній крапці поверхні  $Z = f(x,y)$  ставиться у відповідність колір.

Найбільше широко використовуються градієнтні палітри, у яких розфарбування зображення проводиться тоном певного кольору відповідно до висоти крапки поверхні. На рис. 16.3 для прикладу наведено 2D зображення ділянки поверхні.

Локальні СЗМ виміри, як правило, сполучені з реєстрацією залежностей досліджуваних величин від різних параметрів. Наприклад, це залежності величини електричного струму через контакт зонд-поверхня від прикладеної напруги, залежності різних параметрів силової взаємодії зонда й поверхні від відстані зонд-зразок і ін. Дана інформація зберігається у вигляді векторних масивів або у вигляді матриць розмірністю  $2 \times N$ . Для їхньої візуалізації в програмному забезпеченні мікроскопів передбачається набір стандартних засобів зображення графіків функцій.

СЗМ зображення, поряд з корисною інформацією, містять також багато побічної інформації, що спотворює дані про морфологію й властивості поверхні. На рис. 16.4 схематично представлені можливі викривлення в СЗМ зображеннях поверхні, обумовлені неідеальністю апаратури й зовнішніми паразитними впливами.

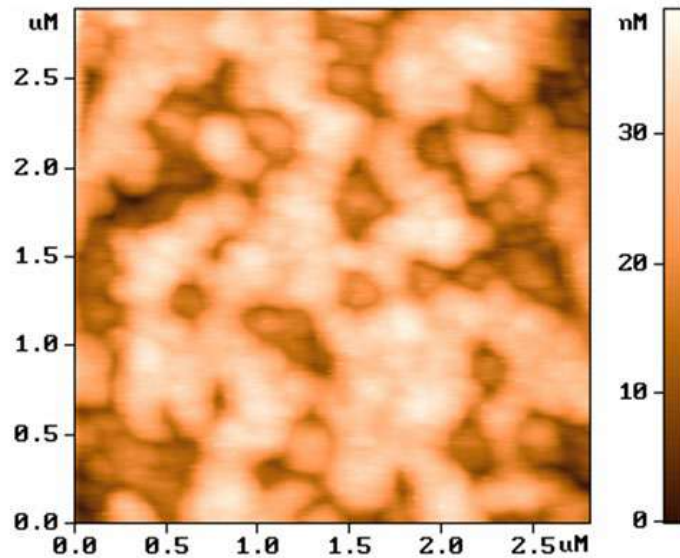


Рис. 16.3 - Яркісне 2D зображення поверхні

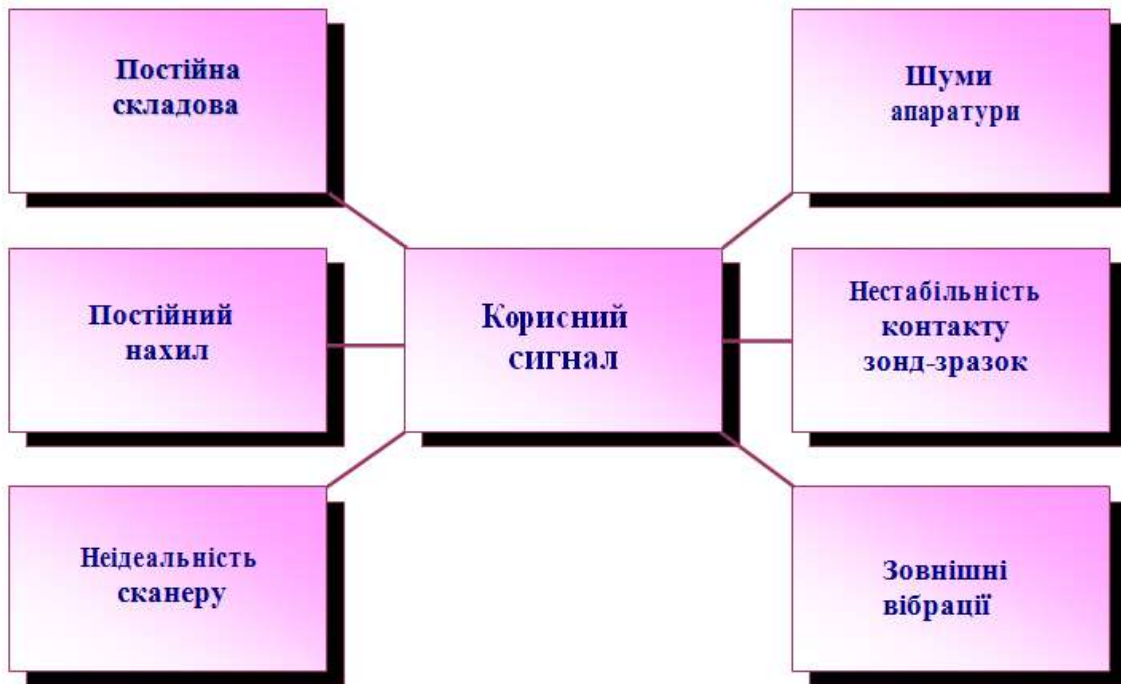


Рис. 16.4 - Можливі викривлення в СЗМ зображеннях

### 16.1. Вирахування постійної складової

СЗМ зображення, як правило, містять постійну складову, яка не несе корисної інформації про рельєф поверхні, а відбиває точність підведення зразка в середину динамічного діапазону переміщень сканера по осі Z. Постійна складова віддаляється зі СЗМ кадра програмним способом, так що нові значення висот рельєфу в кадрові рівні

$$Z'_{ij} = Z_{ij} - \bar{Z},$$

де

$$\bar{Z} = \frac{1}{N^2} \sum_i Z_{ij}.$$

## 16.2. Вирахування постійного нахилу

Зображення поверхні, одержуваної за допомогою зондових мікроскопів, як правило, мають загальний нахил. Це може бути обумовлено декількома причинами. По-перше, нахил може з'являтися внаслідок неточної установки зразка щодо зонда; по-друге, він може бути пов'язаний з температурним дрейфом, який приводить до зсуву зонда щодо зразка; по-третє, він може бути обумовлений нелінійністю переміщень п'єзосканера. На відображення нахилу витрачається великий об'єм корисного простору в СЗМ кадрі, так що стають не видні дрібні деталі зображення. Для усунення даного недоліку роблять операцію вирахування постійного нахилу. Для цього на першому етапі методом найменших квадратів знаходиться апроксимуюча площина  $P^{(1)}(x,y)$ , що має мінімальні відхилення від рельєфу поверхні  $Z = f(x,y)$  (рис. 16.5). Потім проводиться вирахування даної площини зі СЗМ зображення. Вирахування доцільно виконувати різними способами залежно від природи нахилу. Якщо нахил у СЗМ зображенні обумовлений нахилом зразка щодо осі зонда, то доцільно зробити поворот площини на кут, відповідний до кута між нормаллю до площини  $n$  і віссю  $Z$ ; при цьому координати поверхні  $Z = f(x,y)$  перетворюються відповідно до перетворень просторового повороту. Однак при даному перетворенні можливе одержання зображення поверхні у вигляді багатозначної функції  $Z = f(x,y)$ . Якщо нахил обумовлений термодрейфом, то процедура вирахування нахилу зводиться до вирахування  $Z$  - координат площини з  $Z$  - координат СЗМ зображення.

Це дозволяє зберегти правильні геометричні співвідношення в площині  $X,Y$  між об'єктами в СЗМ зображенні.

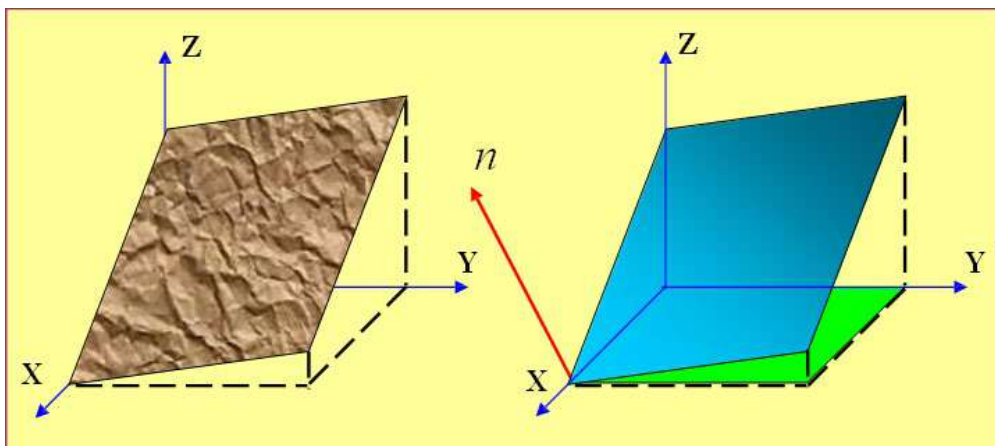


Рис. 16.5 - Вирахування постійного нахилу зі СЗМ зображення поверхні

У результаті виходить масив з меншим діапазоном значень, і дрібні деталі зображення будуть відображатися більшою кількістю квітів, стаючи більш помітними.

На рис. 16.6 представлений результат вирахування площини з реального АСМ зображення поверхні.

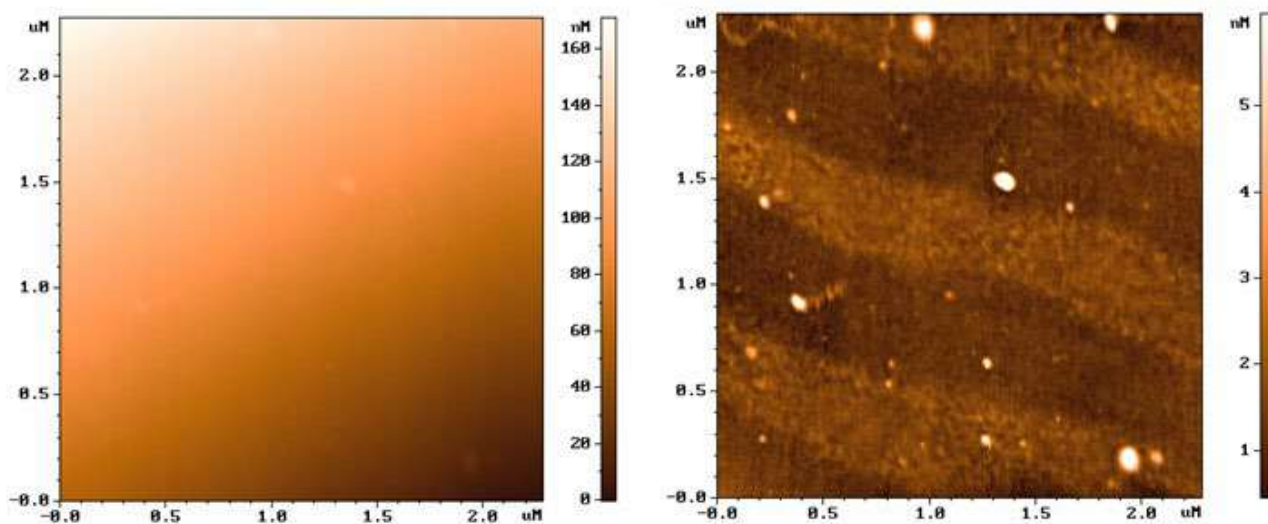


Рис. 16.6 - Вирахування похилої площини з АСМ зображення поверхні

### 16.3. Усунення викривлень, пов'язаних з неідеальністю сканера

Неідеальність властивостей п'єзосканера приводить до того, що СЗМ зображення містить ряд специфічних викривлень. Частково неідеальності сканера, такі як нерівноправність прямого й зворотного ходу сканера (гістерезис), крип і нелінійність п'єзокераміки компенсуються апаратними засобами й вибором оптимальних режимів сканування. Однак, незважаючи на це, СЗМ зображення містять викривлення, які важко усунути на апаратному рівні. Зокрема, оскільки рух сканера в площині зразка впливає на положення зонда над поверхнею (по осі Z), СЗМ зображення являють собою суперпозицію реального рельєфу й деякої поверхні другого (а часто й більш високого) порядку (рис. 16.7).

Для усунення викривлень такого роду методом найменших квадратів знаходиться апроксимуюча поверхня другого порядку  $P^{(2)}(x,y)$ , що має мінімальні відхилення від вихідної функції  $Z = f(x,y)$ , і потім дана поверхня віднімається з вихідного СЗМ зображення

$$Z'_{ij} = Z_{ij} - P_{ij}^{(2)}.$$

На рис. 16.8 представлений результат вирахування поверхні другого порядку з реального АСМ зображення поверхні.



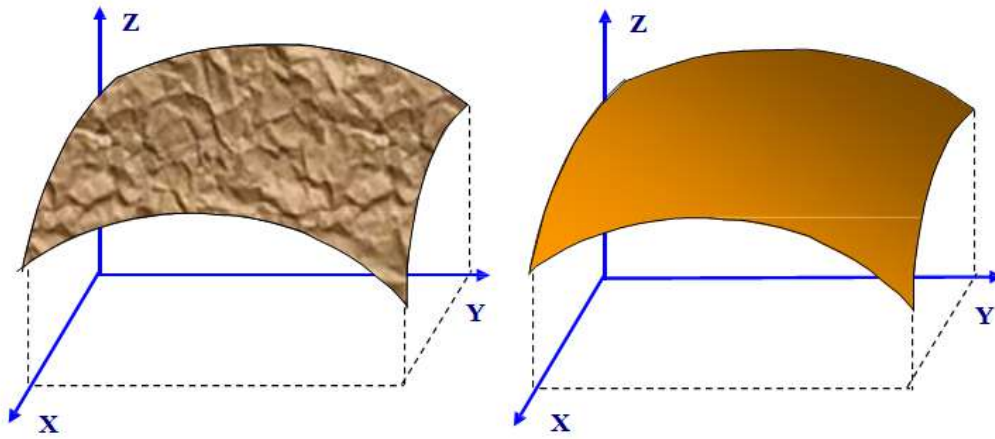


Рис. 16.7 - Вирахування поверхні другого порядку зі СЗМ зображення поверхні

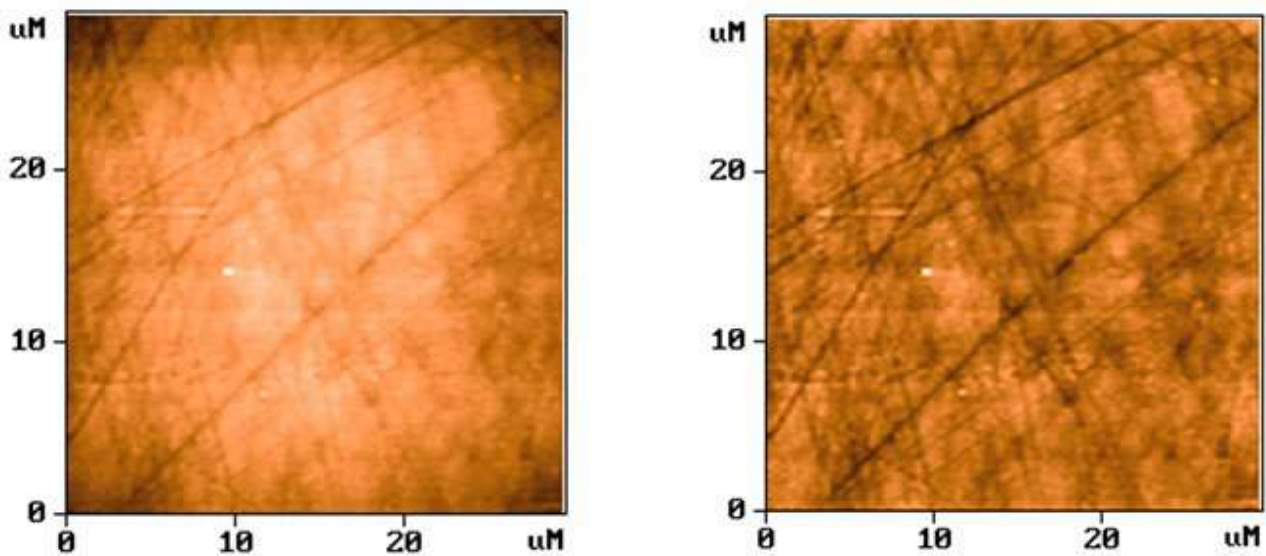


Рис. 16.8 - Вирахування поверхні 2-го порядку з АСМ зображення поверхні

Ще один тип викривлень пов'язаний з нелінійністю й неортогональністю переміщень сканера в площині X,Y. Це приводить до викривлення геометричних пропорцій у різних частинах СЗМ зображення поверхні. Для усунення таких викривлень роблять процедуру корекції СЗМ зображень за допомогою файлу коефіцієнтів корекції, який створюється при скануванні конкретним сканером тестових структур з добре відомим рельєфом.

#### 16.4. Фільтрація СЗМ зображень

Шуми апаратури (в основному, це шуми високочутливих вхідних підсилювачів), нестабільності контакту зонд-зразок при скануванні, зовнішні акустичні шуми й вібрації приводять до того, що СЗМ зображення, поряд з корисною інформацією, мають шумову складову. Частково шуми СЗМ зображень можуть бути вилучені програмними засобами.

### 16.4.1. Медіанна фільтрація

Гарні результати при видаленні високочастотних випадкових перешкод у СЗМ кадрах дає медіанна фільтрація. Це нелінійний метод обробки зображень, суть якого можна пояснити в такий спосіб. Вибирається робоче вікно фільтра, що полягає з  $n \times n$  крапок (для визначеності оберемо вікно  $3 \times 3$ , тобто 9 крапок (рис. 16.9)).

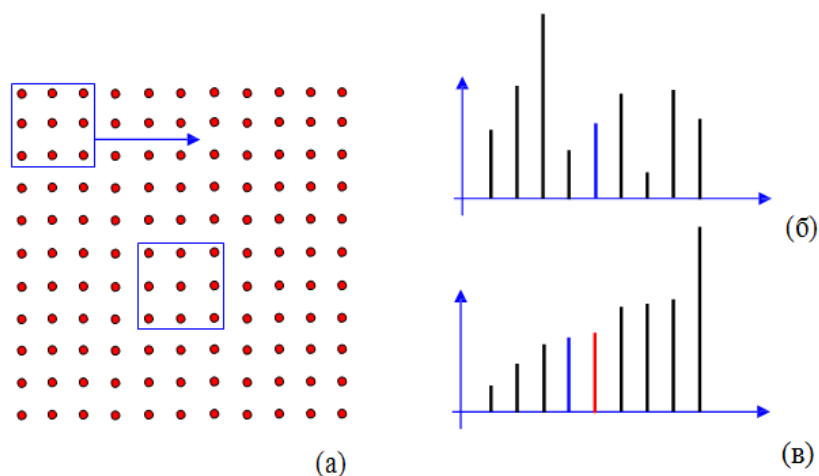


Рис. 16.9 - Принцип роботи медіанного фільтра з вікном  $3 \times 3$ : а – зсув вікна в процесі фільтрації масиву; б – розташування елементів у невідсортованому масиві; в – розташування елементів у відсортованому масиві

У процесі фільтрації це вікно переміщається по кадру від крапки до крапки, і проводиться наступна процедура. Значення амплітуди СЗМ зображення в крапках даного вікна вибудовуються по зростанню, і значення, що знаходиться в центрі відсортованого ряду, заноситься в центральну крапку вікна. Потім вікно зрушується в наступну крапку, і процедура сортування повторюється. Таким чином, потужні випадкові викиди й провали при такому сортуванні завжди виявляються на краю масиву, що сортується, й не ввійдуть у підсумкове (відфільтроване) зображення. Зауважимо, що при такій обробці по краях кадра залишаються нефільтровані області, які відкидаються в кінцевому зображенні. На рис. 16.10 представлений результат медіанної фільтрації реального АСМ зображення поверхні.

### 16.4.2. Усереднення по рядках

Процес сканування поверхні в скануючому зондовому мікроскопі відбувається таким чином, що частота реєстрації інформації в рядку сильно (принаймні, в 100 раз) відрізняється від частоти реєстрації рядків. Це приводить до того, що високочастотні шуми втримуються, в основному, у рядках СЗМ зображення, а низькочастотні шуми змінюють положення рядків відносно один

одного. Крім того, часто під час сканування змінюється відстань зонд-зразок внаслідок мікрорухів в елементах конструкції вимірювальної голівки мікроскопа або внаслідок зміни стану робочої частини зонда (наприклад, захоплення кінчиком зонда мікрочастинки з поверхні й ін.).

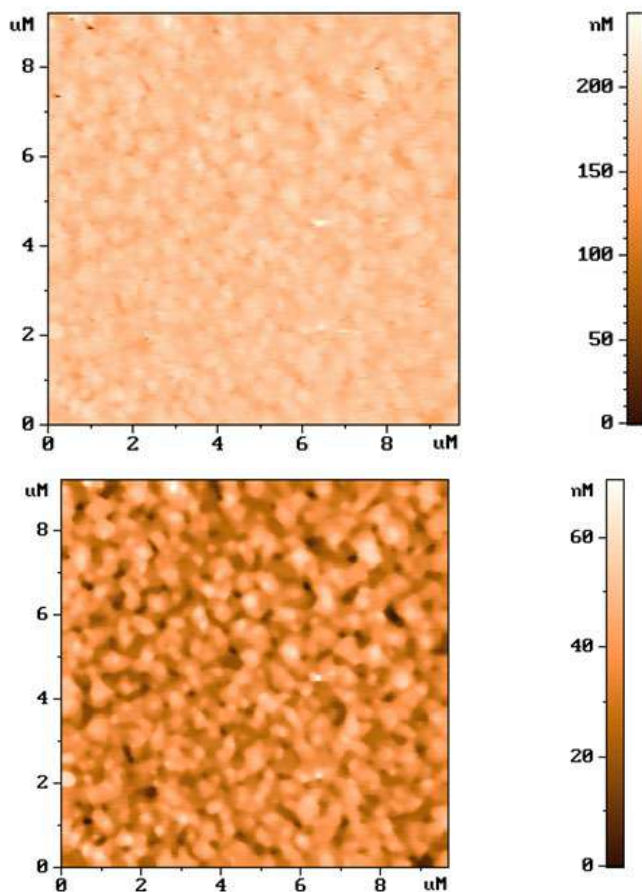


Рис. 16.10 - Результати медіанної фільтрації з вікном  $5 \times 5$  АСМ зображення поверхні

Це приводить до того, що на СЗМ зображенні з'являються сходи, паралельні напрямку сканування, зв'язані зі зсувом однієї частини СЗМ кадра щодо іншої (рис. 16.11, а). Позбутися таких дефектів СЗМ зображень можна за допомогою процедури вирівнювання кадра по рядках. У кожному рядку сканування перебуває середнє значення рельєфу

$$\bar{z}_{ij} = \frac{1}{N} \sum_i z_{ij},$$

А потім зі значень у кожному рядку кадра віднімаються відповідні середні значення

$$z'_{ij} = z_{ij} - \bar{z}_j$$

так що в новому кадрові в кожному рядку середнє буде дорівнює нулю. Це приводить до того, що сходи, пов'язані з різкими змінами середнього значення в

рядках, будуть вилучені з кадра. На рис. 16.11 представлений результат вирівнювання по рядках реального АСМ зображення поверхні.

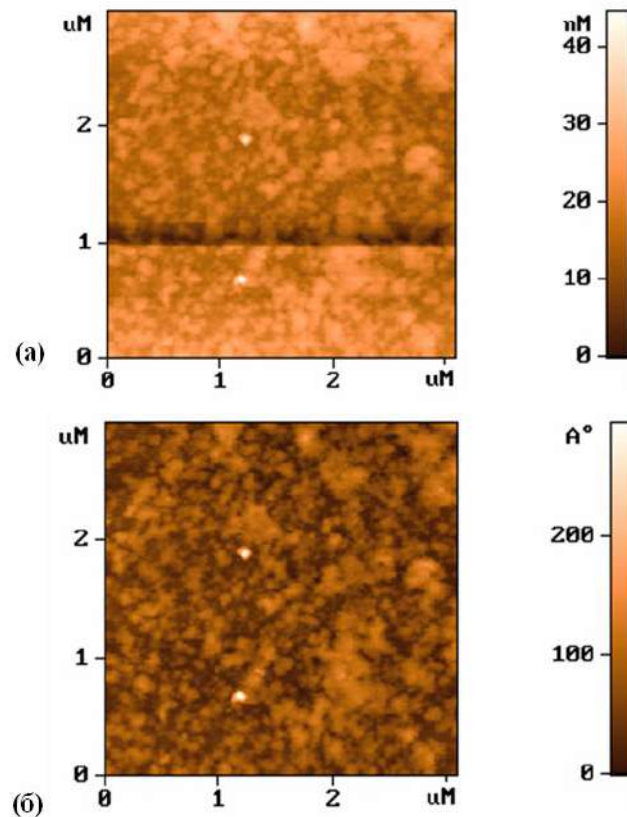


Рис. 16.11 - АСМ зображення поверхні зразка:  
а - до усереднення по рядках; б - після усереднення

### 16.4.3. Фур'є - фільтрація СЗМ зображень

Одним з потужних методів корекції СЗМ зображень є спектральна фільтрація на основі перетворень Фур'є. Як відомо, будь-яка функція може бути представлена у вигляді інтеграла Фур'є. У випадку СЗМ кадра перетворення Фур'є проводиться над дискретними величинами. Фур'є - образ поверхні можна одержати по наступних формулах (через  $v$  позначена уявна одиниця  $\sqrt{-1}$ )

$$F_{\alpha\beta} = \frac{1}{N^2} \sum_{ij} Z_{ij} F_p.$$

Відповідно зворотне перетворення Фур'є

$$Z_{ij} = \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} Z_p.$$

При Фур'є-фільтрації проводяться перетворення над просторовим спектром поверхні. Перетворений Фур'є-образ поверхні можна записати у вигляді

$$F'_{ij} = F_{\alpha\beta} \cdot H_{\alpha\beta},$$

де  $H_{\alpha\beta}$  являє собою спектральну функцію застосовуваного фільтра.

Тоді відфільтроване зображення виходить у результаті зворотного перетворення Фур'є для обробленого спектра поверхні

$$Z'_{ij} = \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} \cdot H_{\alpha\beta} Z_p.$$

Найпоширенішими виявляються фільтри низьких і високих частот із круговими й квадратними вікнами. Для фільтрів низьких частот спектральні функції фільтрів визначаються у вигляді

$$H_{\alpha\beta}^{\text{cir}} = \begin{cases} 1 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \leq R \\ 0 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} > R \end{cases}; \quad H_{\alpha\beta}^{\text{sqr}} = \begin{cases} 1 & \text{для } |\alpha| \leq A; |\beta| \leq A \\ 0 & \text{для } |\alpha| > A; |\beta| > A \end{cases}$$

де величини  $R$  і  $A$  являють собою відповідно радіус кругового й розмір квадратного вікна функції фільтра. За аналогією для фільтра високих частот маємо

$$H_{\alpha\beta}^{\text{cir}} = \begin{cases} 0 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \leq R \\ 1 & \text{для } \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} > R \end{cases}; \quad H_{\alpha\beta}^{\text{sqr}} = \begin{cases} 0 & \text{для } |\alpha| \leq A; |\beta| \leq A \\ 1 & \text{для } |\alpha| > A; |\beta| > A \end{cases}$$

На рис. 16.12 показані результати Фур'є – фільтрації одного з АСМ зображень реальної поверхні.

Для усунення небажаних ефектів, пов'язаних з різкою зміною спектральної функції на краю фільтра й на границях кадра, застосовують фільтри з більш складною спектральною функцією. На основі Фур'є-образа можна розрахувати ряд корисних характеристик поверхні. Зокрема, спектральна щільність потужності визначається у вигляді

$$S_{\alpha\beta} = |F_{\alpha\beta}|^2 = F_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta}^*.$$

Корисно також указати формули для розрахунків автокореляційної функції функції поверхні

$$C_{ij} = \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta}^* C_p.$$

Таким чином, стандартне програмне забезпечення зондових мікроскопів містить у собі досить широкий набір засобів по візуалізації й обробки СЗМ даних. Крім того, зображення, отримані на скануючому зондовому мікроскопі, можуть бути збережені в одному із графічних форматів, що дозволяє використовувати додаткові можливості, надані сучасними пакетами комп'ютерних програм по обробці й корекції зображень.

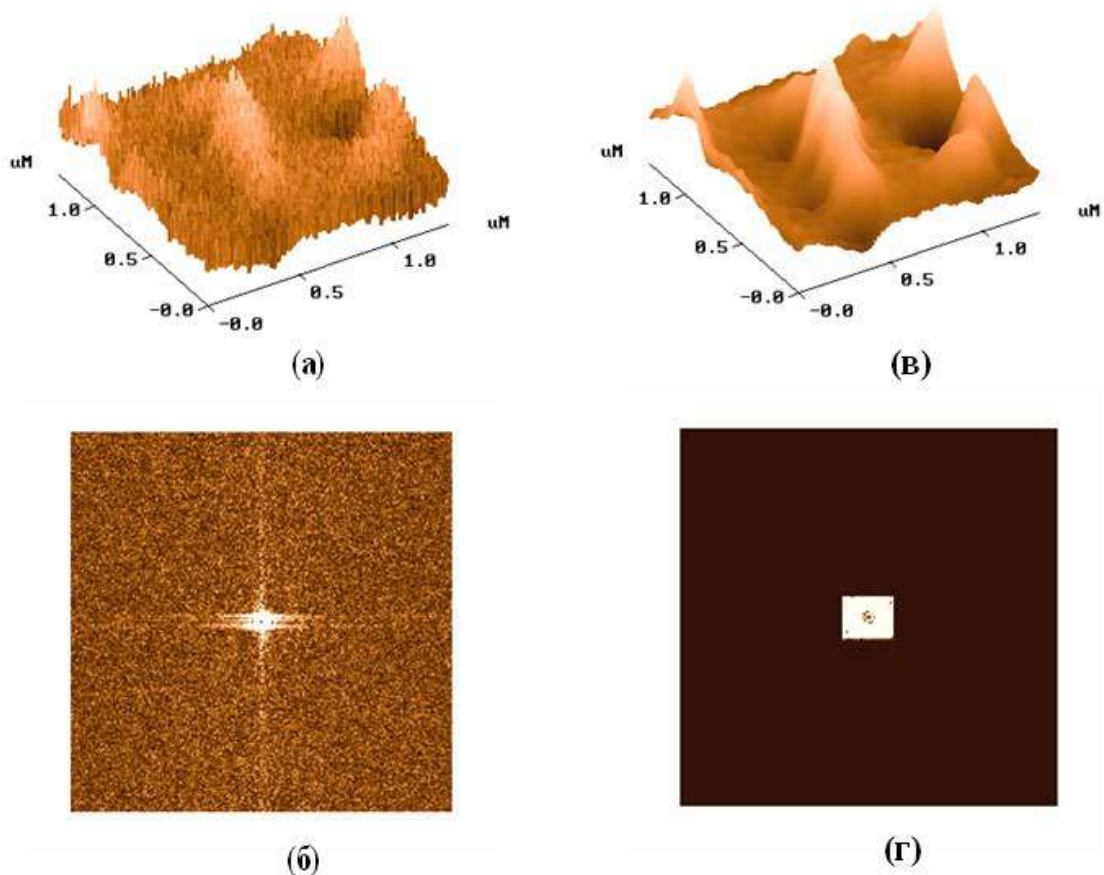


Рис. 16.12 - Приклад застосування Фур'є-фільтрації до АСМ зображенню поверхні: а – вихідне АСМ зображення; б – спектр вихідного зображення; в – відфільтроване зображення, г – обробка спектра фільтром низьких частот

### 16.5. Методи відновлення поверхні по її СЗМ зображенню

Одним з недоліків, властивих усім методам скануючої зондової мікроскопії, є кінцевий розмір робочої частини використовуваних зондів. Це приводить до істотного погіршення просторової роздільної здатності мікроскопів і значним викривленням у СЗМ зображеннях при скануванні поверхонь із нерівностями рельєфу, порівнянними з характерними розмірами робочої частини зонда.

Фактично одержуване в СЗМ зображення є "згорткою" зонда й досліджуваної поверхні. Процес "згортки" форми зонда з рельєфом поверхні проілюстрований в одномуірному випадку на рис. 16.13.

Частково дану проблему дозволяють розв'язати розвинені останнім часом методи відновлення СЗМ зображень, засновані на комп'ютерній обробці СЗМ даних з урахуванням конкретної форми зондів. Найбільш ефективним методом відновлення поверхні є метод чисельної деконволюції, що використовує форму зонда, одержувану експериментально при скануванні тестових (з добре відомим рельєфом поверхні) структур. Розглянемо даний метод в одномуірному випадку.

Якщо форма зонда описується функцією  $P(x)$ , а форма дійсного рельєфу поверхні описується функцією  $R(x)$ , то СЗМ зображення поверхні виходить у вигляді (за умови  $dr/dx = dp/dx$  у крапках дотику  $x_k$ )

$$I(a) = R(x_k) - P(x_k - a),$$

де  $a$  – зсув зонда в системі координат, пов'язаної з поверхнею. Відновлення вихідного рельєфу поверхні в даному методі проводиться шляхом зворотного перетворення. Суть цього методу полягає в тому, що СЗМ зображення поверхні повторно (але вже чисельно) сканується інвертованим зондом. Тоді зображення відновленого рельєфу поверхні вийде у вигляді (за умови  $di/dx = dp/dx$  у крапках дотику  $x_{k1}$ )

$$R'(x) = I(x_{k1}) - P(x - x_{k1}).$$

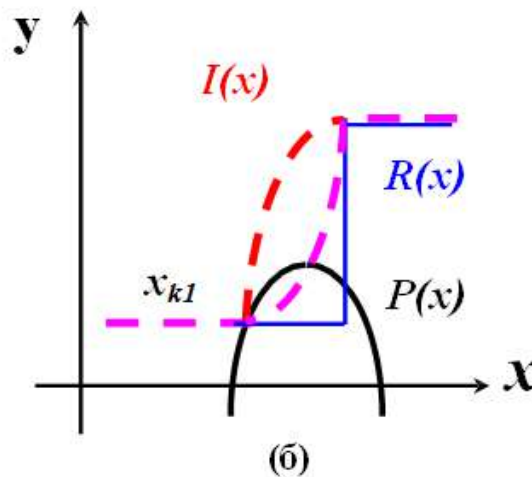
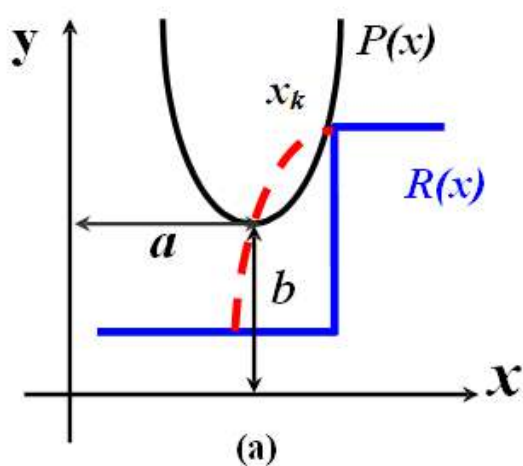
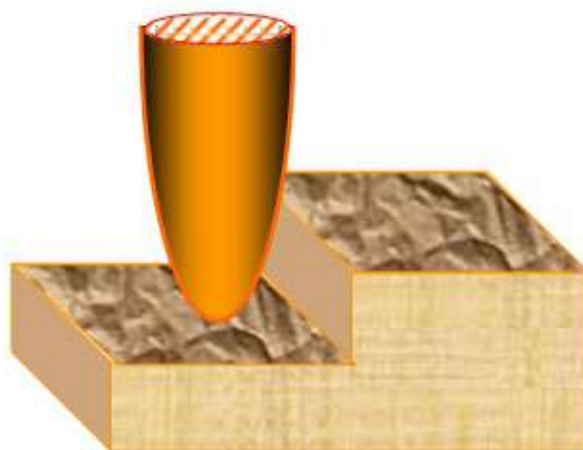


Рис. 16.13 - Схематичне зображення процесу одержання зображення в СЗМ (а) і процесу часткового відновлення рельєфу з урахуванням кінцевих розмірів і форми зонда (б)

Тут  $x_{k1}$  - абсциса точки дотику функції СЗМ зображення й функції зонда, інвертованої по осі  $y$  і по осі  $x$ .

Слід зазначити, що повне відновлення поверхні зразка можливо лише при дотриманні двох умов: зонд у процесі сканування торкнувся всіх крапок поверхні, і в кожний момент зонд торкався тільки однієї крапки поверхні. Якщо ж зонд у процесі сканування не може досягти деяких ділянок поверхні (наприклад, якщо зразок має нависаючі ділянки рельєфу), то відбувається лише часткове відновлення рельєфу. Причому, чим більшого числа крапок поверхні торкався зонд при скануванні, тим достовірніше можна реконструювати поверхню.

На практиці СЗМ зображення й експериментальна форма зонда являють собою двовимірні масиви дискретних значень. Тому замість обчислення похідної дискретних функцій на практиці при чисельній деконволюції СЗМ зображень використовується умова мінімальності відстані між зондом і поверхнею при скануванні з постійною середньою висотою

$$\text{Min} \{I(x_{k1}) - P(x-x_{k1})\}.$$

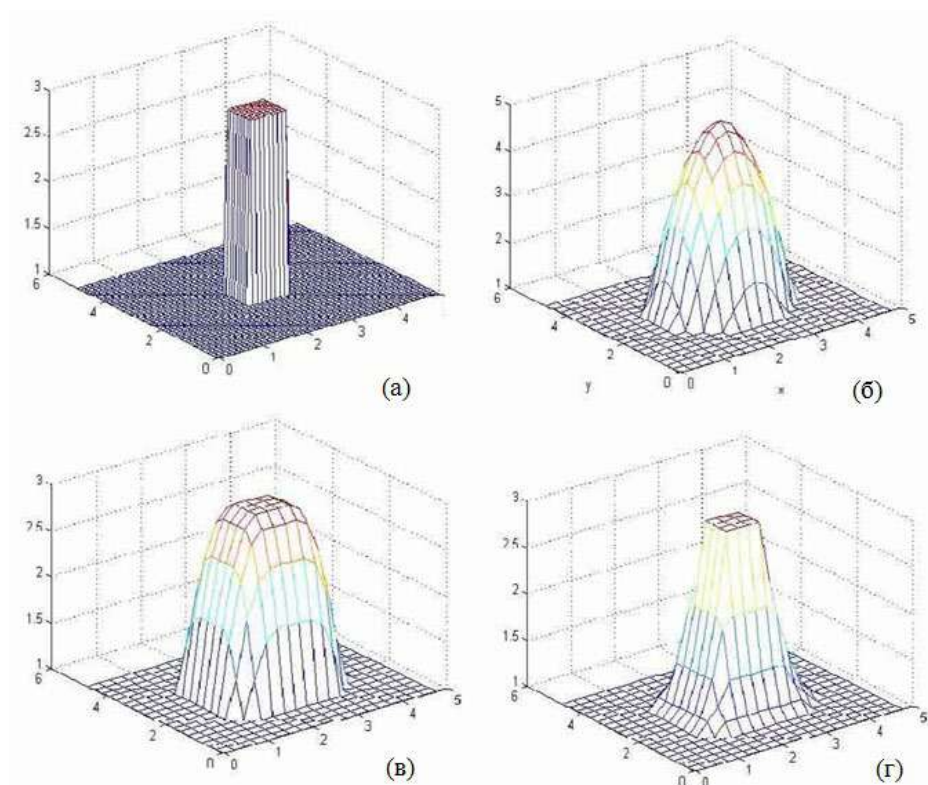


Рис. 16.14 - Моделювання процесу відновлення рельєфу поверхні:  
 а – вихідна поверхня із включенням у вигляді прямокутного паралелепіпеда;  
 б – модельна форма зонда у вигляді параболоїда обертання; в – результат згортки зонда й вихідної поверхні; г – відновлене зображення поверхні.  
 (Розміри зображень по осях  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  зазначені у відносних одиницях)



У цьому випадку за висоту рельєфу поверхні в даній крапці можна прийняти мінімальну відстань між крапкою зонда й відповідною крапкою поверхні для даного положення зонда щодо поверхні. По своєму фізичному змісту дана умова еквівалентна умові рівності похідних, однак вона дозволяє проводити пошук крапок дотику зонда з поверхнею більш адекватним методом, що суттєво скорочує час реконструювання рельєфу.

Для калібрування й визначення форми робочої частини зондів використовуються спеціальні тестові структури з відомими параметрами рельєфу поверхні. Види найпоширеніших тестових структур і їх характерні зображення, отримані за допомогою атомно-силового мікроскопа представлені на рис. 16.15 і 16.16.

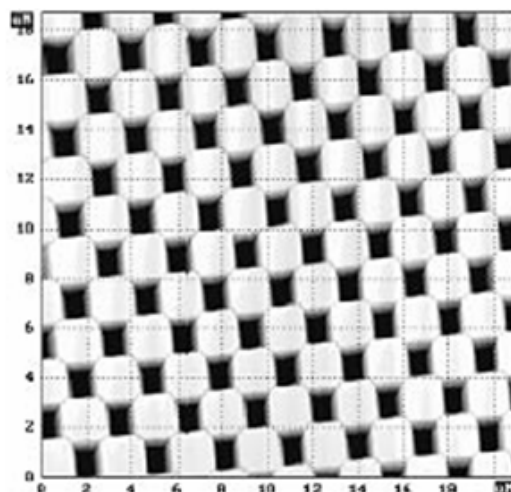
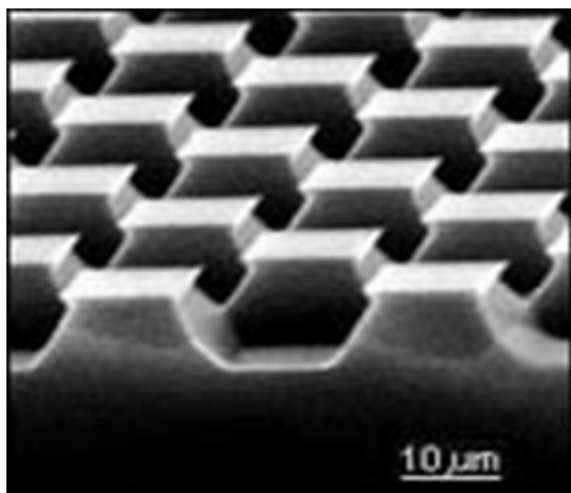


Рис. 16.15 - Прямокутна калібрована решітка і її АСМ зображення

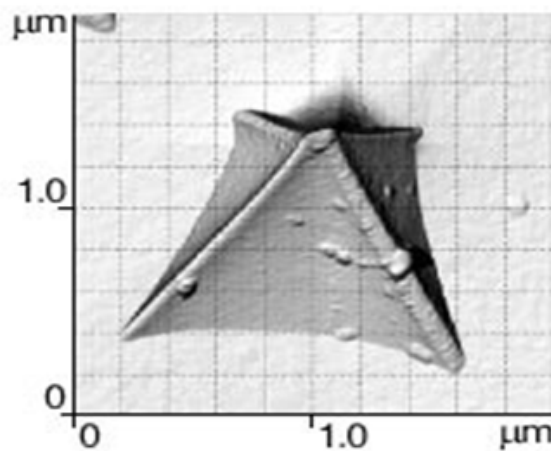
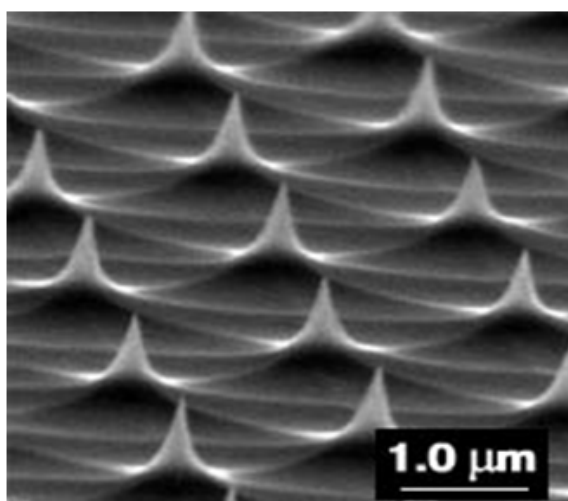


Рис. 16.16 - Калібрована решітка у вигляді гострих шипів і її АСМ зображення за допомогою зонда пірамідальної форми

Калібрована решітка у вигляді гострих шипів дозволяє добре прописувати кінчик зонда, у той час як прямокутна решітка допомагає відновити форму бічної поверхні. Комбінуючи результати сканування даних решіток, можна повністю відновлювати форму робочої частини зондів.

## 17. Скануюча тунельна мікроскопія

Історично першим у сімействі зондових мікроскопів з'явився скануючий тунельний мікроскоп. Принцип роботи СТМ заснований на явищі тунелювання електронів через вузький потенційний бар'єр між металевим зондом і провідним зразком у зовнішньому електричному полі.

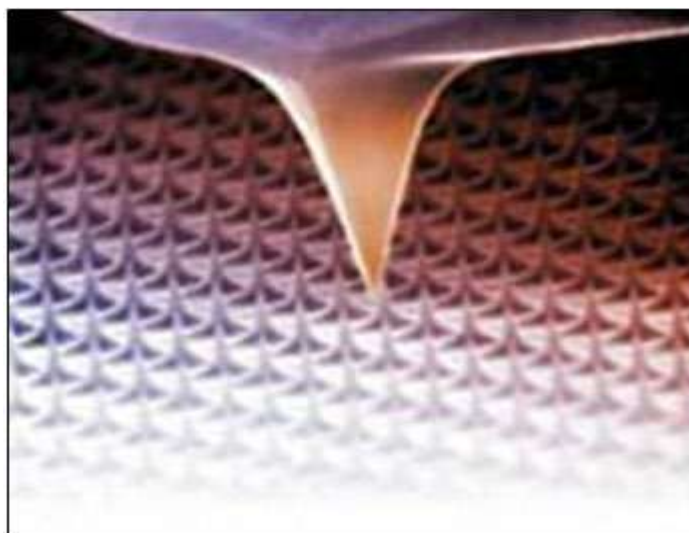


Рис. 17.1 - Електронно-мікроскопічне зображення зонда атомно-силового мікроскопа в процесі сканування тестової структури

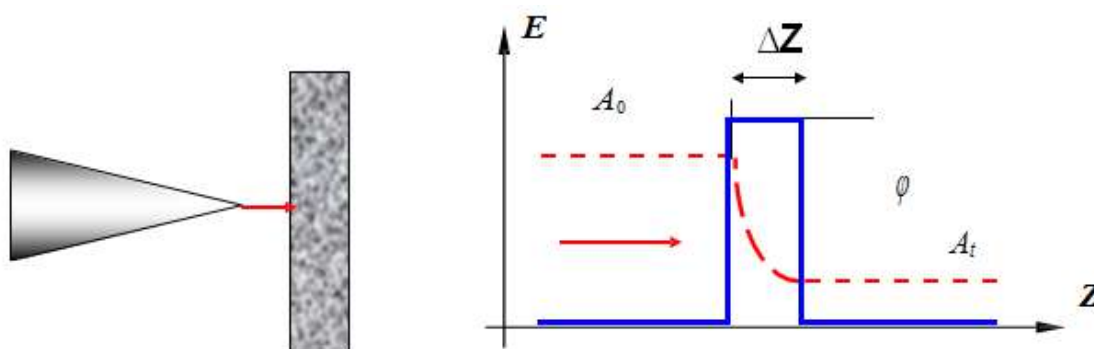


Рис. 17.2 - Схема тунелювання електронів через потенційний бар'єр у тунельному мікроскопі

У СТМ зонд підводять до поверхні зразка на відстані в декілька ангстрем. При цьому утворюється тунельно-прозорий потенційний бар'єр, величина якого визначається, в основному, значеннями роботи виходу електронів з матеріалу зонда  $\varphi_P$  і зразка  $\varphi_S$ . При якісному розгляді бар'єр можна вважати прямокутним з ефективною висотою, рівній середній роботі виходу матеріалів

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_P + \varphi_S).$$

Як відомо із квантової механіки, імовірність тунелювання електрона (коефіцієнт проходження) через одномірний бар'єр прямокутної форми рівна

$$W = \frac{|A_t|^2}{|A_0|^2} \cong e^{-k\Delta Z},$$

де  $A_0$  - амплітуда хвильової функції електрона, що рухається до бар'єра;  $A_t$  - амплітуда хвильової функції електрона, що пройшов крізь бар'єр;  $k$  - константа загасання хвильової функції в області, відповідній до потенційного бар'єра;  $\Delta Z$  - ширина бар'єра.

Для тунельного контакту двох металів константу загасання можна представити у вигляді

$$k = \frac{4\pi\sqrt{2m\varphi^*}}{h},$$

де  $m$  - маса електрона;  $\varphi^*$  - середня робота виходу електрона;  $h$  - постійна Планка.

При додатку до тунельного контакту різниці потенціалів  $V$  між зондом і зразком з'являється тунельний струм.

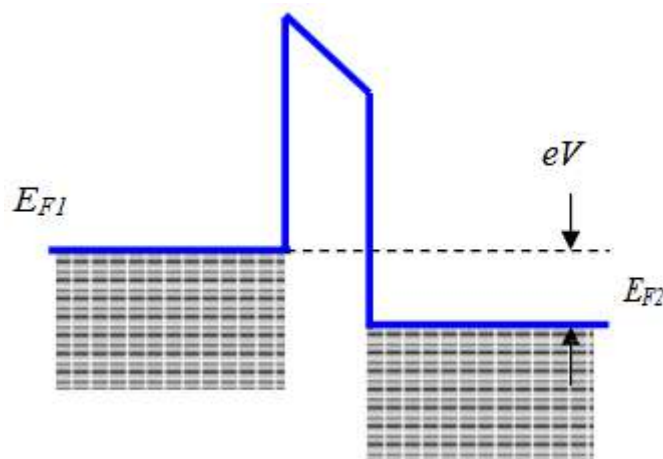


Рис. 17.3 - Енергетична діаграма тунельного контакту двох металів

У процесі тунелювання беруть участь, в основному, електрони з енергією поблизу рівня Фермі  $E_F$ . У випадку контакту двох металів вираження для щільності тунельного струму (в одномірному наближенні) має вигляд

$$j_t = j_0 (\varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z) - (\varphi^* + eV) \exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV}\Delta Z)) \quad (17.1)$$

де параметри  $j_0$  і  $A$  задаються наступними вираженнями

$$j_0 = \frac{e}{2\pi h(\Delta Z)^2}, \quad A = \frac{4\pi}{h}\sqrt{2m}.$$

При умові малості напруги зсуву ( $eV < \varphi$ ), вираження для щільності струму можна представити в більш простому виді. Лінеаризуя другу експоненту у

вираженні (17.1) по параметру  $eV$ , одержуємо

$$j_t = j_0 \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z) \cdot \left( \varphi^* - (\varphi^* + eV) \cdot \left( 1 - \frac{AeV\Delta Z}{2\sqrt{\varphi^*}} \right) \right).$$

Нарешті, зневажаючи членом  $eV$  у порівнянні з  $\varphi^*$ , вираження для щільності струму можна записати в такий спосіб

$$j_t = j_0 \frac{A\sqrt{\varphi^*}eV\Delta Z}{2} j_p = \frac{e^2\sqrt{2m\varphi^*}}{h^2} \cdot \frac{V}{\Delta Z} e^p.$$

Оскільки експонентна залежність дуже сильна, то для оцінок і якісних міркувань часто користуються спрощеною формулою

$$j_t = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m\varphi^*}\Delta Z}, \quad (17.2)$$

у якій величина  $j_0(V)$  вважається не залежною від зміни відстані зонд-зразок. Для типових значень роботи виходу ( $\varphi \sim 4$  еВ) значення константи загасання  $k = 2 \text{ \AA}^{-1}$ , так що при зміні  $\Delta z$  на  $\sim 1 \text{ \AA}$  величина струму міняється на порядок. Реальний тунельний контакт у СТМ не є одномірним і має більш складну геометрію, однак основні риси тунелювання, а саме експонентна залежність струму від відстані зонд-зразок, зберігаються також і в більш складних моделях, що підтверджується експериментально.

Для більших напруг зсуву ( $eV > \varphi^*$ ) з вираження (17.1) виходить добре відома формула Фаулера-Нордгейма для польової емісії електронів у вакуум

$$J \frac{e^3 V^2}{8\pi h \varphi^* (\Delta Z)^2} \exp \left[ -\frac{8\pi\sqrt{2m}(\varphi^*)^{\frac{3}{2}}\Delta Z}{3ehV} \right].$$

Експоненціальна залежність тунельного струму від відстані (17.2) дозволяє здійснювати регулювання відстані між зондом і зразком у тунельному мікроскопі з високою точністю. СТМ являє собою електромеханічну систему з негативним зворотним зв'язком. Система зворотного зв'язку підтримує величину тунельного струму між зондом і зразком на заданому рівні ( $I_0$ ), обираному оператором. Контроль величини тунельного струму, а, отже, і відстані зонд-поверхня здійснюється за допомогою переміщення зонда уздовж осі  $Z$  за допомогою п'єзоелектричного елемента (рис. 17.4).

Зображення рельєфу поверхні в СТМ формується двома методами. По методу постійного тунельного струму (рис. 17.5, а) зонд переміщається уздовж поверхні, здійснюючи растрове сканування; при цьому зміна напруги на  $Z$ -електроді п'єзоелемента в ланцюзі зворотного зв'язку (з великою точністю, що повторює рельєф поверхні зразка) записується у пам'ять комп'ютера у вигляді функції  $Z = f(x, y)$ , а потім відтворюється засобами комп'ютерної графіки.

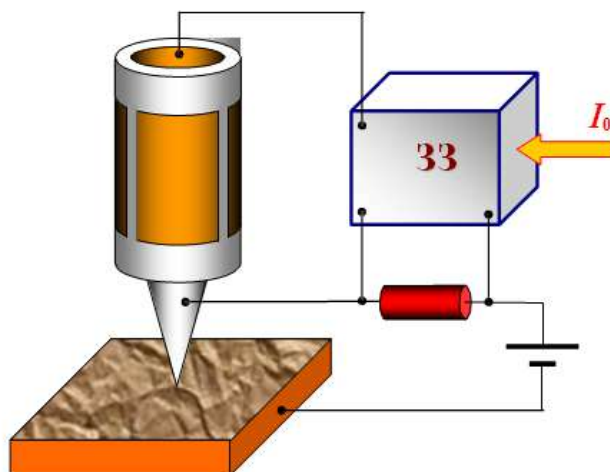


Рис. 17.4 - Спрощена схема організації зворотного зв'язка по тунельному струму

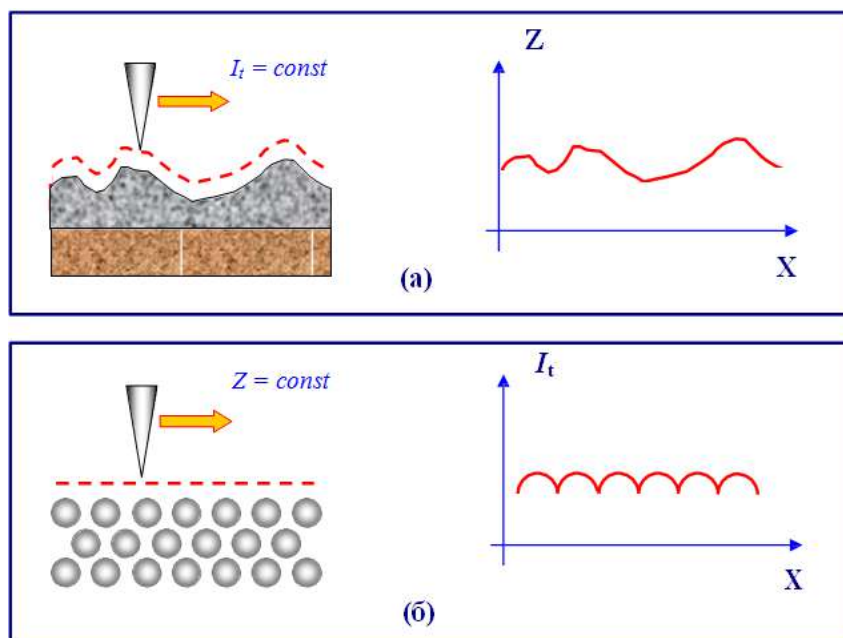


Рис. 17.5 - Формування СТМ зображень поверхні по методу постійного тунельного струму (а) і постійної середньої відстані (б)

При дослідженні атомарно гладких поверхонь часто більш ефективним виявляється одержання СТМ зображення поверхні по методу постійної висоти  $Z = \text{const}$ . У цьому випадку зонд переміщається над поверхнею на відстані декількох ангстрем, при цьому зміни тунельного струму реєструються в якості СТМ зображення поверхні (рис. 17.5, б). Сканування проводиться або при відключеному ЗЗ, або зі швидкостями, що перевищують швидкість реакції ЗЗ, так що ЗЗ відпрацьовує тільки плавні зміни рельєфу поверхні. У даному способі реалізуються дуже високі швидкості сканування й висока частота одержання СТМ зображень, що дозволяє вести спостереження за змінами, що відбуваються

на поверхні, практично в реальному часі.

Висока просторова роздільна здатність СТМ визначається експонентною залежністю тунельного струму від відстані до поверхні. Роздільна здатність у напрямку по нормалі до поверхні досягає часток ангстрема. Латеральна роздільна здатність залежить від якості зонда й визначається, в основному, не макроскопічним радіусом кривизни кінчика вістря, а його атомарною структурою.

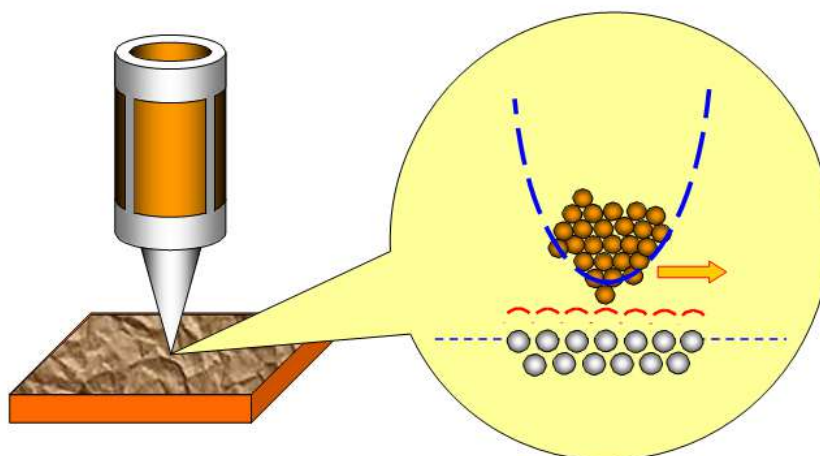


Рис. 17.6 - Реалізація атомарної роздільної здатності в скануючому тунельному мікроскопі

При правильній підготовці зонда на його кінчику з великою ймовірністю перебуває або одиночний виступаючий атом, або невеликий кластер атомів, який локалізує його на розмірах, багато менших, ніж характерний радіус кривизни вістря. Дійсно, тунельний струм протікає між поверхневими атомами зразка й атомами зонда. Атом, що виступає над поверхнею зонда, перебуває ближче до поверхні на відстань, рівну величині періоду кристалічної решітки. Оскільки залежність тунельного струму від відстані експонентна, то струм у цьому випадку тече, в основному, між поверхнею зразка й виступаючим атомом на кінчику зонда.

За допомогою таких зондів вдається одержувати просторову роздільну здатність аж до атомарної, що продемонстровано багатьма дослідницькими групами на зразках з різних матеріалів.

### 17.1. Зонди для тунельних мікроскопів

У скануючих тунельних мікроскопах використовуються зонди декількох типів. На початку широке поширення одержали зонди, виготовлені з вольфрамового дроту методом електрохімічного травлення. Дана технологія була добре відома й використовувалася для готування емітерів для автоіонних

мікроскопів. Процес виготовлення СТМ зондів за даною технологією виглядає в такий спосіб. Заготовка з вольфрамового дроту закріплюється так, щоб один з її кінців проходив крізь провідну діафрагму (Д) і поринав у водяний розчин лугу КОН (рис. 17.7). Контакт між діафрагмою й вольфрамовим дротом здійснюється за допомогою краплі КОН, розташованої в отворі діафрагми.

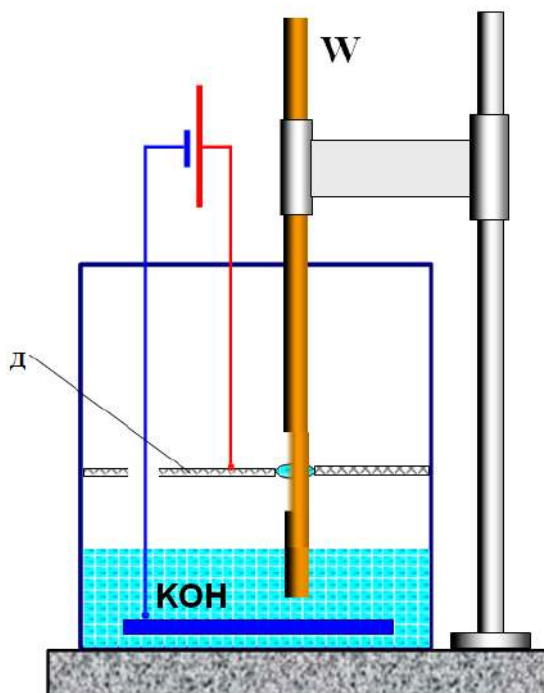


Рис. 17.7 - Схема виготовлення СТМ зондів з вольфрамового дроту за допомогою електрохімічного травлення

При пропусканні електричного струму між діафрагмою й електродом, розташованим у розчині КОН, відбувається перетравлювання заготовки. У міру травлення товщина області, що перетравлюється, стає настільки малою, що відбувається розрив заготовки за рахунок ваги нижньої частини. При цьому нижня частина падає, що автоматично розриває електричне коло й зупиняє процес травлення.

Інша широко застосовувана методика готування СТМ зондів – перерізання тонкого дроту з PtIr сплаву за допомогою звичайних ножиців. Перерізання проводиться під кутом порядку 45 градусів з одночасним натягом Р дроту на розрив (рис. 17.8).

Процес формування вістря в цьому випадку частково подібний із процесом виготовлення вістря з вольфраму. При перерізанняні відбувається пластична деформація дроту в місці різання й обрив її під дією розтяжного зусилля Р. У результаті в місці розрізу формується витягнуте вістря з нерівним (рваним) краєм із численними виступами, один з яких і виявляється робочим елементом СТМ



зонда. Дана технологія виготовлення СТМ зондів застосовується зараз практично у всіх лабораторіях і майже завжди забезпечує гарантований атомарний дозвіл при СТМ дослідженнях поверхні.

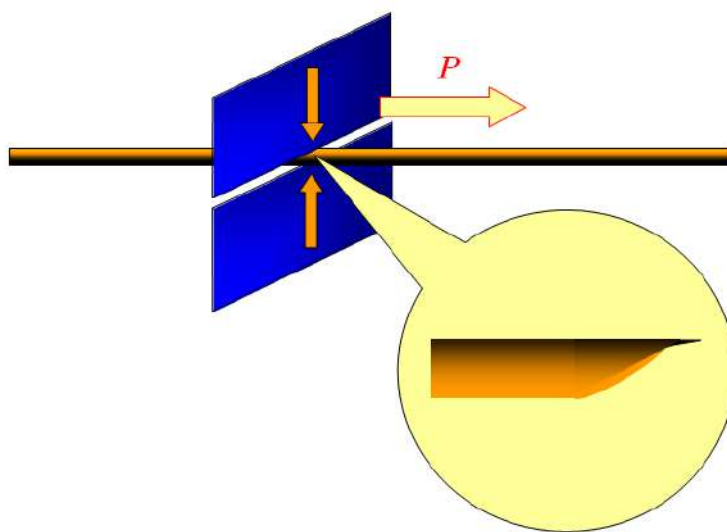


Рис. 17.8 - Схематичне зображення процесу формування СТМ вістря при перерізанні дроту з PtIr сплаву

## 17.2. Вимір локальної роботи виходу в СТМ

Для неоднорідних зразків тунельний струм є не тільки функцією відстані від зонда до зразка, але й залежить від значення локальної роботи виходу електронів у даному місці поверхні. Для одержання інформації про розподіл роботи виходу застосовується метод модуляції відстані зонд-зразок  $\Delta Z$ . Із цією метою в процесі сканування до керуючої напруги на Z-електроді сканера додається змінна напруга із зовнішнього генератора на частоті  $\omega$ . Тоді напруга на Z-електроді сканера можна представити у вигляді

$$U = U_0(t) + U_m \sin(\omega t).$$

Це приводить до того, що відстань зонд – зразок виявляється промодульованою на частоті  $\omega$

$$\Delta Z(t) = Z_0(t) + \Delta Z_m \sin(\omega t),$$

де  $\Delta Z_m$  і  $U_m$  зв'язані між собою через коефіцієнт електромеханічного зв'язку п'єзосканера  $K$

$$K = \frac{\Delta Z_m}{U_m}.$$

Частота  $\omega$  вибирається вище частоти смуги пропускання петлі зворотного зв'язку для того, щоб система зворотного зв'язку не могла відпрацьовувати дані коливання зонда. Амплітуда змінної напруги  $U_m$  вибирається досить малою, щоб коливання тунельного проміжку також були малими.

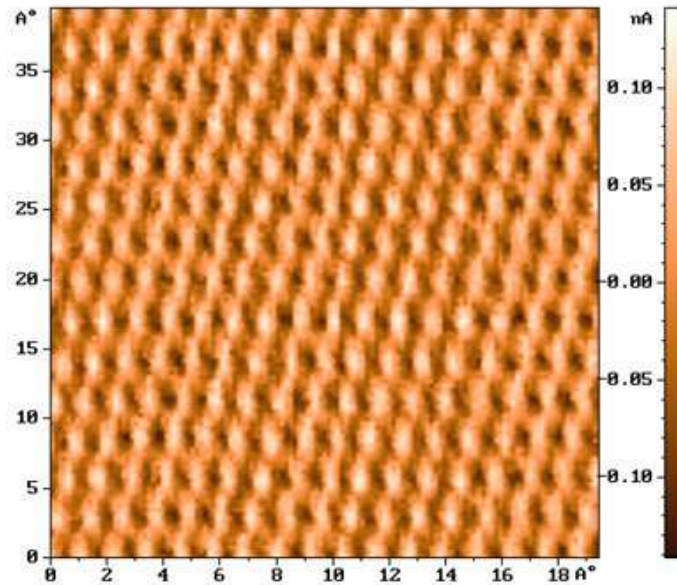


Рис. 17.9 - СТМ зображення атомарної структури поверхні піролітичного графіту

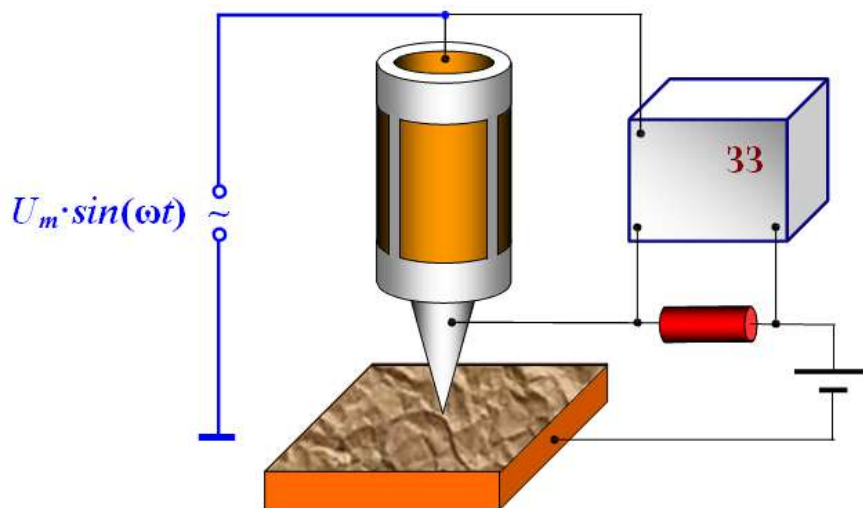


Рис. 17.10 - Схема реєстрації локальної роботи виходу

У свою чергу, коливання відстані зонд-зразок приводять до того, що з'являється змінна складова струму на частоті  $\omega$

$$I_t \cong I_0(V) e^{-\alpha \sqrt{\varphi} (\Delta Z_0 + \Delta Z_m \sin(\omega t))},$$

де  $\alpha = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m}$ .

Оскільки амплітуда сигналу модуляції й відповідно амплітуда коливань тунельного проміжку малі, тунельний струм може бути представлений у вигляді

$$I_t \cong I_0(V) e^{-\alpha \sqrt{\varphi} \Delta Z_0} (1 - \alpha \sqrt{\varphi} \Delta Z_m \sin(\omega t)).$$

Таким чином, амплітуда малих коливань тунельного струму на частоті  $\omega$  виявляється пропорційна кореню квадратному з величини локальної роботи

виходу електронів з поверхні зразка

$$I_{\omega} = I_0 \frac{2KU_m}{\hbar} [2m\phi^*(x,y)]^{\frac{1}{2}}$$

Детектируя амплітуду коливань тунельного струму в кожній крапці кадра, можна побудувати одночасно з рельєфом  $Z = f(x,y)$  розподіл величини локальної роботи виходу  $\phi(x,y)$  на досліджуваній ділянці поверхні.

### 17.3. Вимір вольт-амперних характеристик тунельного контакту

За допомогою СТМ можна знімати вольт-амперні характеристики (ВАХ) тунельного контакту в різних крапках поверхні, що дозволяє судити про локальну провідність зразка й вивчати особливості локальної щільності станів в енергетичному спектрі електронів. Для реєстрації вольт-амперних характеристик тунельного контакту в СТМ застосовується наступна процедура. На СТМ зображенні поверхні вибирається область зразка, у якій передбачається зробити виміри. Зонд СТМ виводиться сканером у відповідну крапку поверхні. Для одержання ВАХ контакту зворотний зв'язок на короткий час розривається, і до тунельного проміжку прикладається лінійно наростаюче напруга. При цьому синхронно зі зміною напруги реєструється струм, що протікає через тунельний контакт. Під час зняття ВАХ на час розриву зворотного зв'язка на електрод сканера подається потенціал, який дорівнює потенціалу безпосередньо перед розривом.

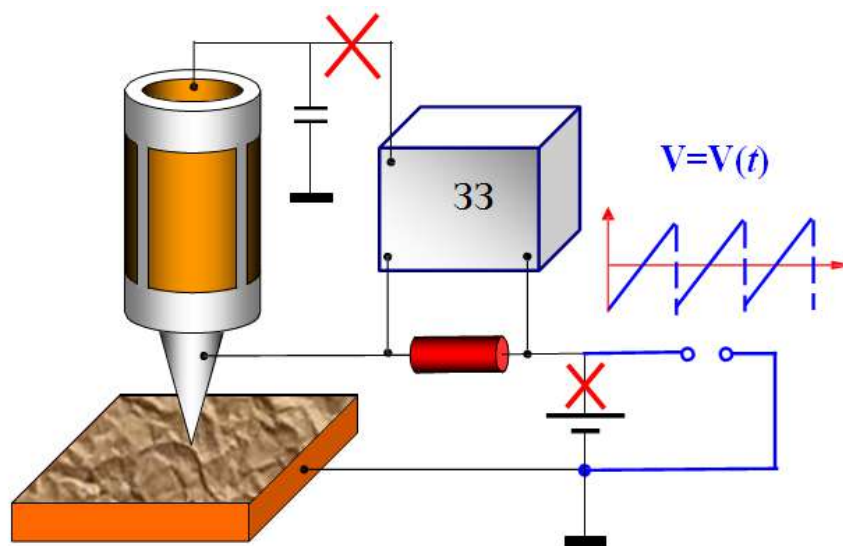


Рис. 17.11 - Схема реєстрації ВАХ тунельного проміжку СТМ

У кожній крапці проводиться зняття декількох ВАХ. Підсумкова вольт-амперна характеристика виходить шляхом усереднення набору ВАХ, знятих в одній крапці. Усереднення дозволяє суттєво мінімізувати вплив шумів тунельного проміжку.

#### 17.4. Система керування СТМ

Спрощена схема системи керування СТМ представлена на рис. 17.12. Система керування СТМ складається із цифрової частини, реалізованої на базі персонального комп'ютера, і аналогової частини, виконуваної звичайно у вигляді окремого блоку. Цифрова частина складається з набору ЦАП і АЦП і виділена на схемі червоною пунктирною границею. Аналогова частина показана на схемі синьою пунктирною лінією. Напруга на тунельному проміжку задається оператором за допомогою ЦАП -  $U$ , а підтримуваний системою зворотного зв'язку струм - за допомогою ЦАП -  $I$ . Двоканальні цифро-аналогові перетворювачі ЦАП -  $X$  і ЦАП -  $Y$  служать для формування рядкових і кадрових розгорнень. Петля зворотного зв'язку складається з попереднього підсилювача ПП, конструктивно розташованого у вимірювальній голівці СТМ, різницевого підсилювача РП, фільтра низьких частот ФНЧ, підсилювачів П4 і П5, п'єзоперетворювача тунельного проміжку, що регулює величину.

Перед початком роботи оператор установлює робочі параметри тунельного струму й напруги й включає систему зближення зонда й зразка. При цьому керуюча напруга подається на двигун із ЦАП –  $D$ . У початковому стані струм у петлі зворотного зв'язку відсутній, і сканер максимально витягнутий у напрямку до зразка. З появою тунельного струму зворотний зв'язок відсуває сканер, і система переходить у режим точної установки зразка. У цьому режимі відбувається спільний рух зразка й відсунення (системою ЗЗ) зонда доти, поки сканер не встане в середину свого динамічного діапазону. При цьому в петлі зворотного зв'язку підтримується постійним обране оператором значення тунельного струму.

Сканування зразка здійснюється при подачі напруги пилкоподібної форми на зовнішні електроди трубчастого сканера за допомогою двоканальних ЦАП –  $X$  і ЦАП –  $Y$  і двоканальних високовольтних підсилювачів П1 і П2. При скануванні система зворотного зв'язку підтримує постійним тунельний струм. Це відбувається в такий спосіб. Реальне миттєве значення тунельного струму  $I_t$  вирівнюється на різницевому підсилювачі зі значенням  $I_0$ , заданим оператором. Різницевий сигнал ( $I_t - I_0$ ) підсилюється (підсилювачами П4 і П5) і подається на внутрішній  $Z$ -електрод сканера. Таким чином, при скануванні напруга на  $Z$ -електроді сканера виявляється пропорційною рельєфу поверхні. Сигнал з виходу підсилювача П4 записується за допомогою АЦП як інформація про рельєф поверхні.

Для одержання інформації про розподіл локальної роботи виходу сигнал з генератора  $\Gamma$  підмішується на підсилювачі П5 до напруги на  $Z$ -електроді. Відповідний компонент тунельного струму на частоті  $\omega$  виділяється смуговим

фільтром СФ і детектується за допомогою синхронного детектора СД, на який також подається опорна напруга з генератора. Фаза сигналів синхронізується за допомогою фазообертача ФО. Амплітуда струму на частоті  $\omega$  записується у пам'ять комп'ютера за допомогою АЦП як сигнал, пропорційний локальній роботі виходу.

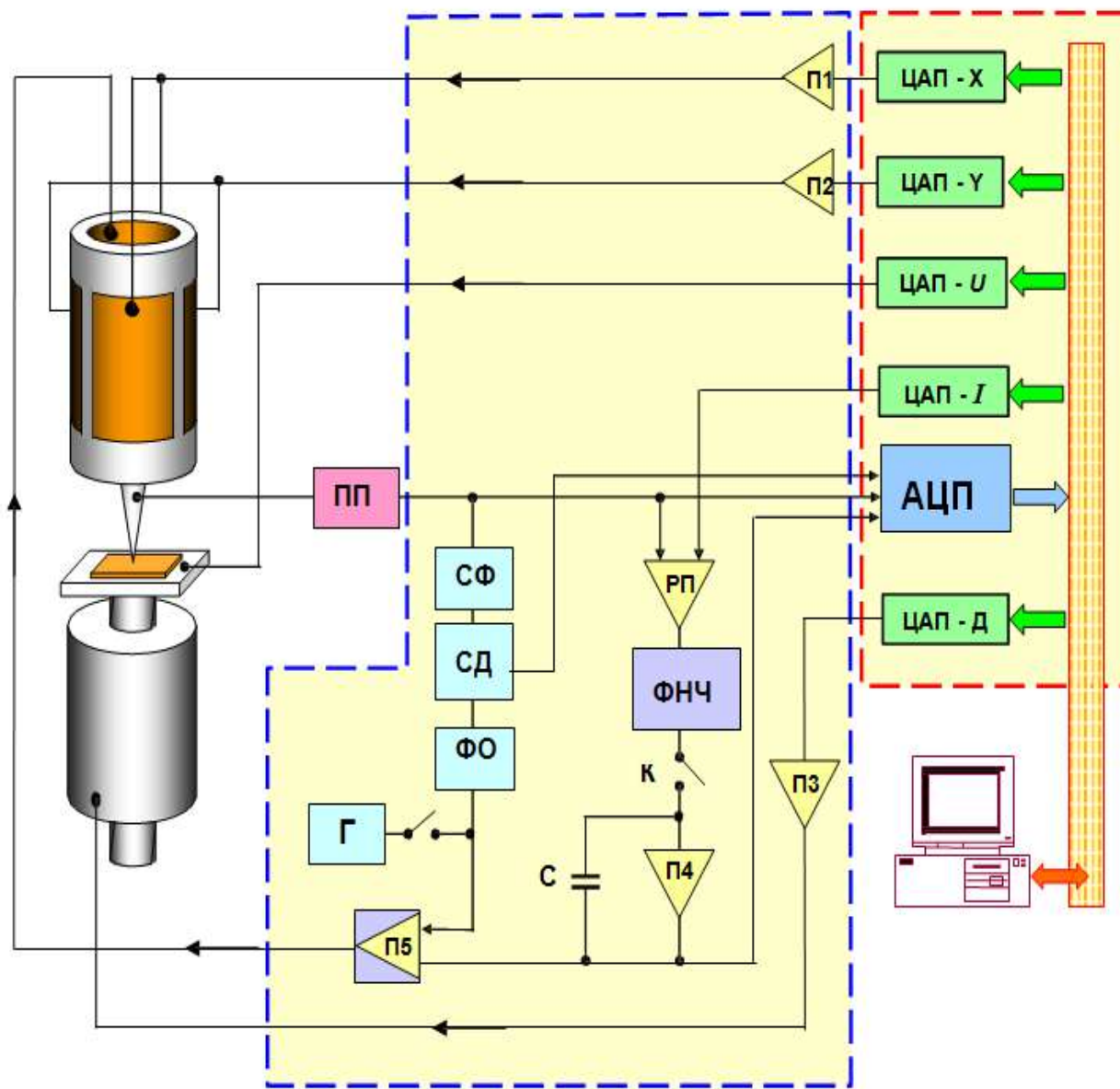


Рис. 17.12 - Схема системи керування скануючого тунельного мікроскопа

Реєстрація ВАХ тунельного контакту в заданій крапці зразка здійснюється в такий спосіб. Зворотний зв'язок розривається на короткий час електронним ключем К. Напруга на внутрішньому електроді п'єзотрубки підтримується постійною за допомогою конденсатора С, так що зонд на короткий час зависає над поверхнею. Після цього із ЦАП - U на тунельний проміжок подається напруга  $U(t)$  пілкоподібної форми, і синхронно з ним в АЦП записується

інформація про тунельний струм з виходу попереднього підсилювача ПП. Після цього ключ К замикається, і система зворотного зв'язку відновлює стан тунельного контакту, відповідний до умови  $I_t = \text{const}$ . При необхідності процедура зняття ВАХ повторюється  $N$  раз для формування усереднених залежностей тунельного струму від напруги.

### **17.5. Конструкції скануючих тунельних мікроскопів**

У цей час у літературі описані сотні різних конструкцій скануючих зондових мікроскопів. З одного боку, така кількість розроблених СЗМ обумовлена практичною необхідністю, оскільки для розв'язку конкретних завдань часто потрібна певна конфігурація СЗМ. З іншого боку, відносна простота механічної частини СЗМ стимулює виготовлення вимірювальних голівок, максимально адаптованих до умов конкретного експерименту безпосередньо в наукових лабораторіях.

Для ефективної роботи конструкція вимірювальної голівки СТМ повинна задовольняти цілому ряду вимог. Найбільш важливими з них є вимога високої перешкодозахищеності. Це обумовлене великою чутливістю тунельного проміжку до зовнішніх вібрацій, перепадів температури, електричним і акустичним перешкодам. У цей час у цьому напрямку накопичений великий досвід, розроблені досить ефективні способи захисту СТМ від впливу різних зовнішніх факторів. В остаточному підсумку, вибір тієї або іншої системи віброізоляції й термокомпенсації диктується, в основному, доцільністю й зручністю використання. Інша, не менш важлива група вимог до дизайну СТМ, пов'язана з умовами застосування розроблювального мікроскопа й визначається завданнями конкретного експерименту.

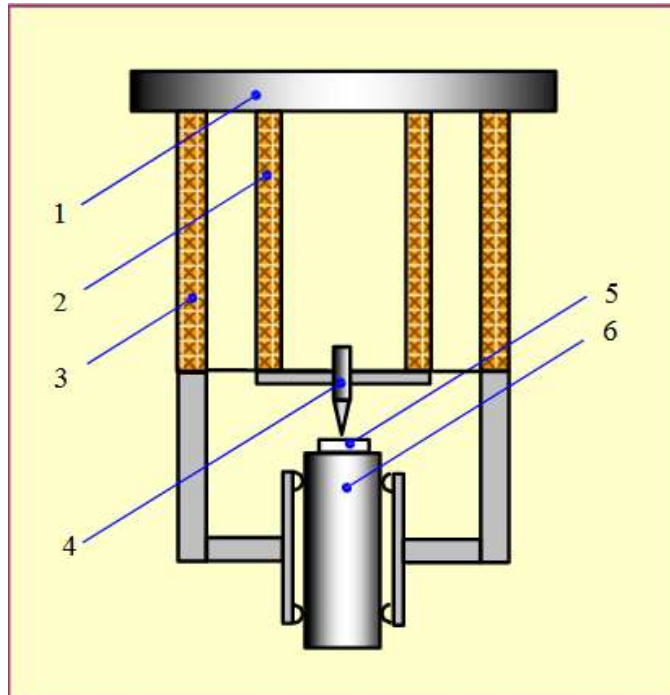
Як приклад, на рис. 17.13. схематично показана конструкція вимірювальної голівки СТМ із компенсацією термодрейфу положення зонда.

Основу конструкції становлять дві коаксіальні п'єзокерамічні трубки різного діаметра, закріплені на загальній основі (1). Внутрішня трубка (2) виконує роль трикоординатного п'єзосканера. Зовнішня трубка (3) є багатофункціональною частиною конструкції. По-перше, зовнішня трубка виконує роль компенсатора термодформацій внутрішньої трубки, стабілізуючи положення зонда в напрямку нормалі до досліджуваної поверхні. По-друге, вона є робочим елементом крокового п'єзодвигуна для підведення зразка до зонда. Уся конструкція СТМ має аксіальну симетрію, що зменшує термодрейф положення зонда в площині поверхні досліджуваного зразка.

### **17.6. Тунельна спектроскопія**

Скануючий тунельний мікроскоп дозволяє одержувати вольт-амперні характеристики (ВАХ) тунельного контакту зонд-поверхня в будь-якій крапці

поверхні й досліджувати локальні електричні властивості зразка. Для характерних напруг на тунельному контакті порядку 0,1 – 1 В й тунельних струмів на рівні 0,1 – 1 нА опір тунельного контакту  $R_t$  становить  $10^8 \div 10^{10}$  Ом. Як правило, опір досліджуваних у СТМ зразків  $R_s$  суттєво менше  $R_t$ , і характер ВАХ визначається, в основному, властивостями невеликої області зразка поблизу тунельного контакту.



- 1 – основа; 2 – трубчастий трикоординатний п'єзосканер;  
 3 – термокомпенсуюча п'єзотрубка, що служить робочим елементом крокового п'єзодвигуна; 4 – металевий зонд; 5 – зразок;  
 6 – циліндричний тримач зразка

Рис. 17.13 - Конструкція вимірювальної голівки СТМ

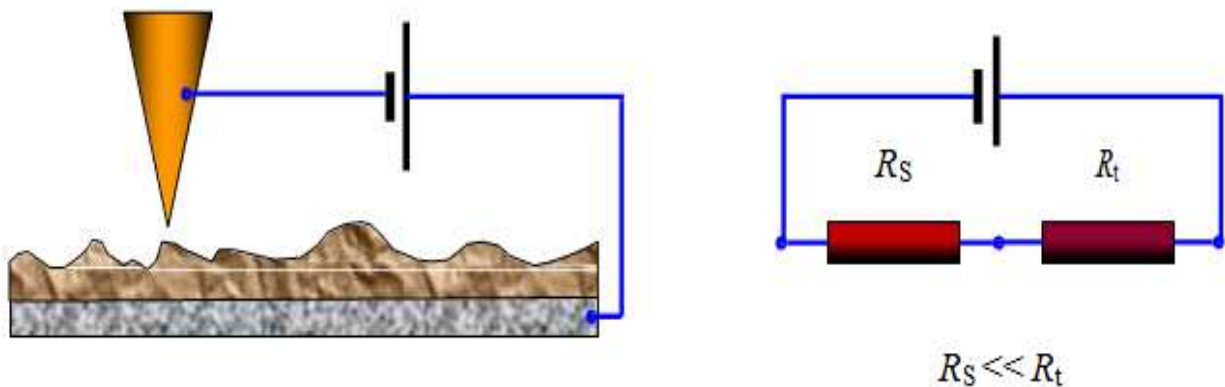


Рис. 17.14 - Еквівалентна схема тунельного контакту по постійному струму

Характер тунельної ВАХ суттєво залежить від енергетичного спектра електронів у зразку. На рис. 17.15 наведена енергетична діаграма тунельного контакту двох металів.

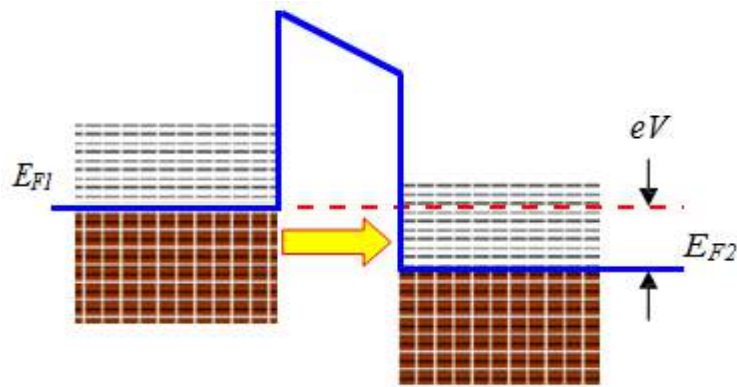


Рис. 17.15 - Енергетична діаграма тунельного контакту двох металів

У тунельному струмі беруть участь, в основному, електрони з енергіями поблизу рівня Фермі. При прямому зсуві (рис. 17.15) електрони тунелюють із заповнених станів зони провідності зонда на вільні стани зони провідності зразка. При зворотному зсуві електрони тунелюють зі зразка в зонд. Величина тунельного струму визначається напругою зсуву, коефіцієнтом прозорості бар'єра й щільністю станів поблизу рівня Фермі. У наближенні квазінеперервного спектра електронів вираження для тунельного струму може бути представлено в наступному виді

$$dI = A \cdot D(E) \rho_P(E) f_P(E) \rho_S(E) (1 - f_S(E)) dE$$

де  $A$  – деяка постійна;  $D(E)$  – прозорість бар'єру;  $\rho_P(E)$ ,  $\rho_S(E)$  - щільність станів у матеріалі зонду та досліджуваного зразка, відповідно;  $f(E)$  – функція розподілу Фермі.

У найпростішому випадку прямокутного бар'єра при низьких температурах і в припущенні, що щільність станів поблизу рівня Фермі в металі зонда практично постійна, вираження для струму можна записати у вигляді

$$I(V) = B \int_0^{eV} \rho_S(E) dE.$$

В цьому випадку залежність тунельного струму від напруги визначається, в основному, щільністю станів в енергетичному спектрі зразка. На практиці величину  $\rho_S(E)$  оцінюють за величиною похідною тунельного струму по напрузі

$$\rho_S(\rho) \sim \frac{\partial I}{\partial V}.$$

Дослідження локальних тунельних спектрів різних матеріалів проводять, як



правило, в умовах високого вакууму (оскільки тунельний струм дуже чутливий до стану поверхні досліджуваних зразків) і при низьких температурах (тому що теплові порушення сильно розмивають особливості в електронних спектрах).

### 17.7. ВАХ контакту метал-метал

Тунелювання електронів через бар'єр між двома металами розглядалося задовго до появи СТМ. Як було показано вище, для малих напруг зсуву залежність тунельного струму від напруги лінійна, і провідність тунельного контакту визначається, в основному, параметрами бар'єра

$$j_t = j_0 \left( j e^{\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\phi^* \Delta Z}} \right).$$

При дуже високих напругах форма бар'єра буде сильно змінюватися, і струм буде описуватися формулою Фаулера-Нордгейма. Типова ВАХ, спостережувана для тунельного контакту метал-метал, зображена схематично на рис. 17.16.

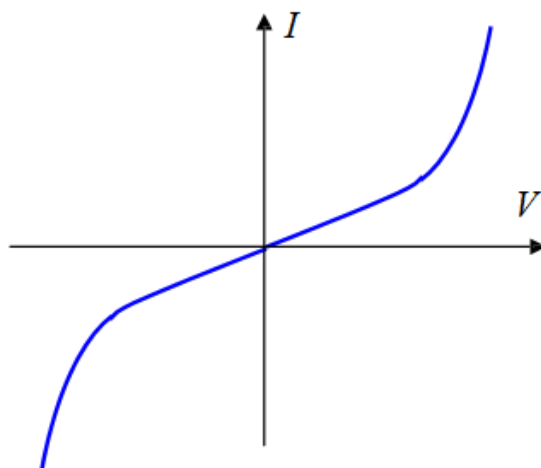


Рис. 17.16 - Характерний вид ВАХ тунельного контакту метал-метал

Як видно з рисунка, вольт-амперна характеристика тунельного контакту метал-метал нелінійна й, як правило, практично симетрична.

### 17.8. ВАХ контакту метал-напівпровідник

Напівпровідникові зразки мають більш складну структуру енергетичного спектра електронів.

Наявність забороненої зони й домішкових рівнів у спектрі напівпровідникових матеріалів робить ВАХ тунельного контакту метал-напівпровідник сильно нелінійною. Істотний внесок у тунельний струм дають також поверхневі стани й рівні енергії, пов'язані з адсорбованими на поверхні чужорідними атомами. Тому дослідження локальних тунельних спектрів напівпровідникових матеріалів проводять в умовах високого вакууму. Неконтрольована присутність на поверхні адсорбованих атомів сильно ускладнює інтерпретацію одержуваних в експерименті тунельних спектрів. Крім

того, теплові порушення приводять до значного розширення дискретних рівнів енергії, відповідних до локалізованих станів, а також сильно розмивають положення країв зони провідності й валентної зони. Як приклад на рис. 17.17. наведений тунельний спектр зразка GaAs.

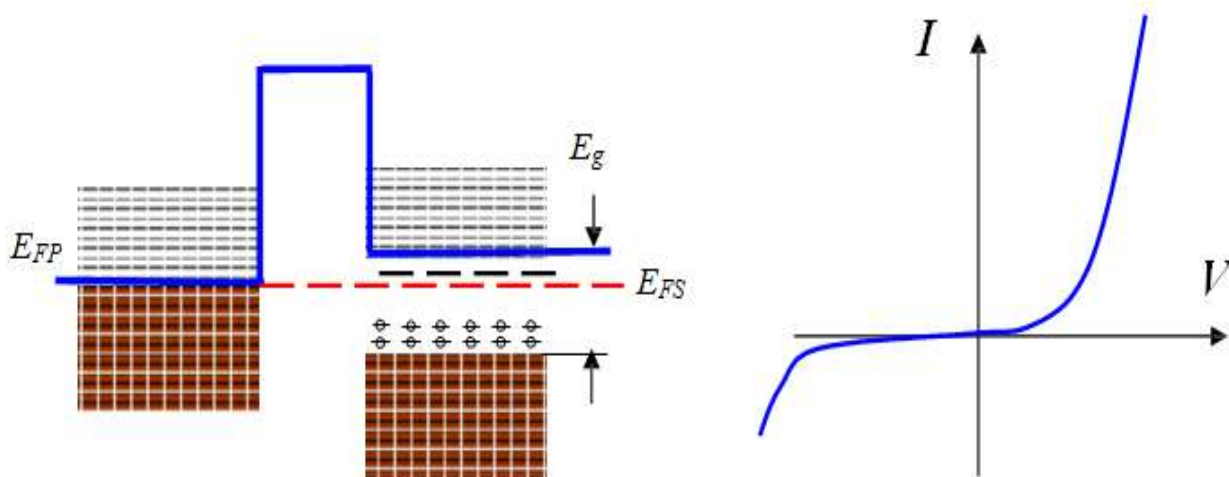


Рис. 17.17 - Енергетична діаграма й характерний вид вольт-амперної характеристики тунельного контакту метал-напівпровідник

Тунельні спектри дозволяють визначити положення країв зони провідності й валентної зони щодо рівня Фермі, а також ідентифікувати спектральні піки, пов'язані із домішковими станами усередині забороненої зони напівпровідників.

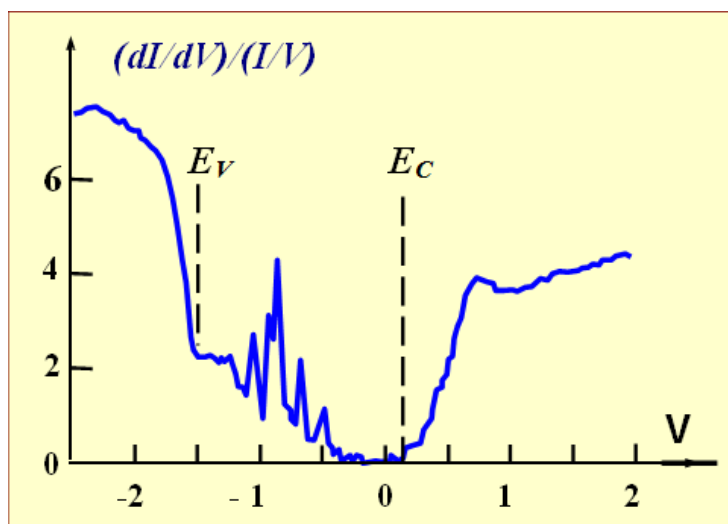


Рис. 17.18 - СТМ спектр поверхні кристала n-GaAs

### 17.9. ВАХ контакту метал-надпровідник

У надпровідних матеріалах при температурах нижче критичної відбувається фазовий перехід, що супроводжується перебудовою енергетичного спектра

електронів. При низьких температурах електрони утворюють так звані Куперовські пари й конденсуються на рівні, що відстоїть на величину  $\Delta$  від зони провідності. Енергетична діаграма контакту метал – надпровідник наведена на рис. 17.19.

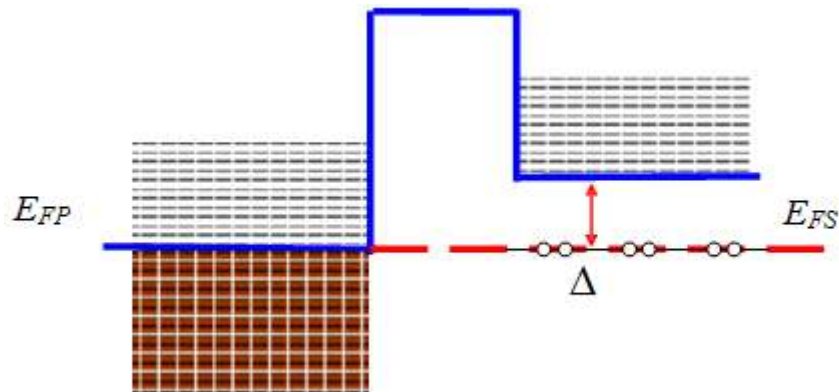


Рис. 17.19 - Енергетична діаграма контакту метал – надпровідник

При прямому зсуві тунельний струм через контакт виникає тільки при напругах  $eV > \Delta$ . Для простоти вважаємо бар'єр тонким, так що на ньому не відбувається падіння потенціалу. У цьому випадку електрони із зонда тунелюють на вільні стани надпровідного зразка (рис. 17.20, а).

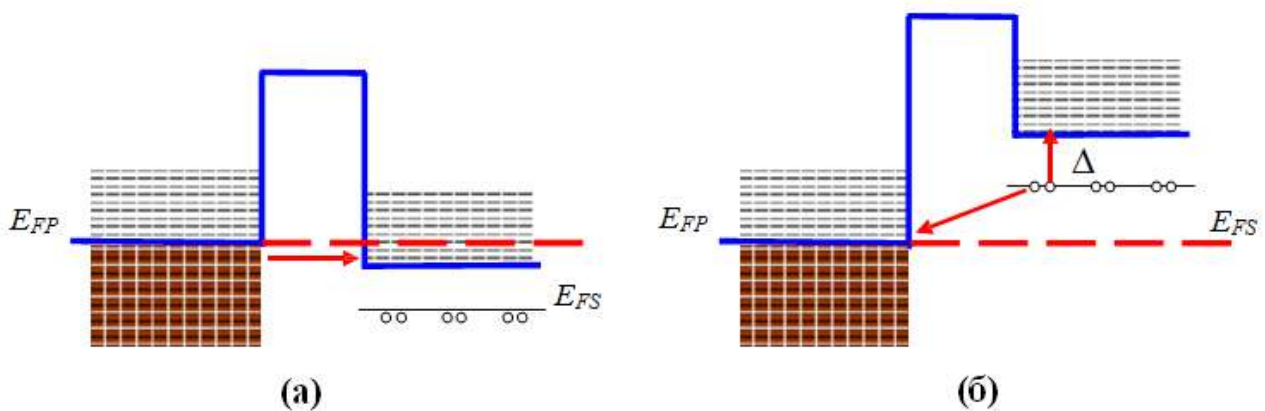


Рис. 17.20 - Енергетична діаграма контакту метал – надпровідник при прямому (а) й зворотному зсуві (б)

При зворотному зсуві картина тунелювання небагато складніше. Оскільки при тунелюванні енергія системи зберігається, то процес тунелювання в цьому випадку відбувається в такий спосіб. Куперовська пара розщеплюється; при цьому один електрон іде із втратою енергії на вільний стан поблизу рівня Фермі металу, а другий, здобуваючи енергію  $\Delta$ , переходить на збуджений стан у спектрі надпровідника. Таким чином, вольт-амперна характеристика тунельного контакту метал-надпровідник при температурі  $T = 0$  містить дві ділянки при

$|eV| > \Delta$  (рис. 17.21, а). Відповідна щільність станів у спектрі надпровідника наведена на рис. 17.21, б.

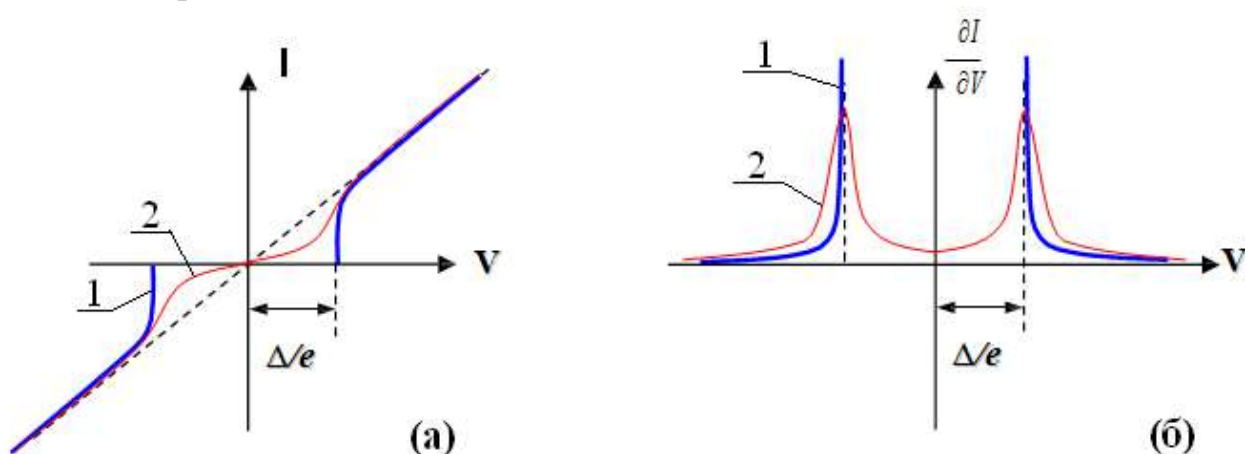


Рис. 17.21. Вольт-амперна характеристика контакту метал-надпровідник (а) і щільність станів надпровідника (б) при  $T = 0$  (1) та при  $T \neq 0$  (2)

При температурах, відмінних від нуля, енергетичний спектр надпровідника частково розмивається, так що в реальних вольт-амперних характеристиках спектральні особливості надпровідників виражені менш чітко.

Одним з додатків скануючої тунельної мікроскопії й спектроскопії є дослідження неоднорідності електричних властивостей зразків складної сполуки. У цьому випадку спільний аналіз морфології поверхні й вольт-амперних характеристик, знятих у різних крапках поверхні, дозволяє судити про розподіл різних фаз на поверхні композитних структур, досліджувати кореляції між технологічними параметрами їх одержання й електронними властивостями. Зокрема, знімаючи ВАХ у різних крапках поверхні, можна досліджувати розподіл надпровідної фази в зразках неоднорідної сполуки. Із цією метою при скануванні одночасно з реєстрацією рельєфу поверхні в кожній крапці проводиться зняття ВАХ. По локальній ВАХ розраховується значення параметра  $\Delta$ , яке заноситься в окремий файл. Надалі будується розподіл  $\Delta = f(x,y)$ , який характеризує структуру надпровідного стану зразка.

## 18. Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ) був винайдений в 1986 році Гердом Біннігом, Келвіном Кузйтом і Крістофером Гербером. В основі роботи АСМ лежить силова взаємодія між зондом і поверхнею, для реєстрації якого використовуються спеціальні зондові датчики, що представляють собою пружну консоль із гострим зондом на кінці (рис. 18.1). Сила, що діє на зонд із боку поверхні, приводить до вигину консолі. Реєструючи величину вигину, можна контролювати силу взаємодії зонда з поверхнею.

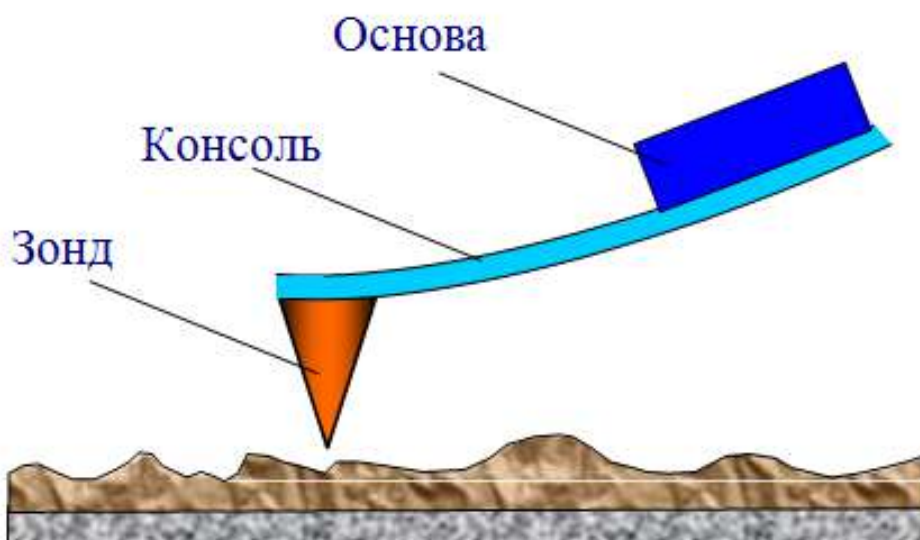


Рис. 18.1 - Схематичне зображення зондового датчика АСМ

Якісно роботу АСМ можна пояснити на прикладі сил Ван-Дер-Ваальса. Найбільше часто енергію ван-дер-ваальсової взаємодії двох атомів, що перебувають на відстані  $r$  друг від друга, апроксимують статечною функцією - потенціалом Леннарда-Джонса

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}.$$

Перший доданок у даному вираженні описує далекодійоче притягання, обумовлене, в основному, диполь - дипольною взаємодією атомів. Другий доданок ураховує відштовхування атомів на малих відстанях. Параметр  $r_0$  – рівноважна відстань між атомами,  $U_0$  - значення енергії в мінімумі.

Потенціал Леннарда-Джонса дозволяє оцінити силу взаємодії зонда зі зразком. Загальну енергію системи можна одержати, підсумовуючи елементарні взаємодії для кожного з атомів зонда й зразка.

Тоді для енергії взаємодії одержуємо

$$W_{PS} = \iint_{V_P V_S} U_{LD}(r - r') n_p(r') n_s(r) dV dV',$$

де  $n_s(r)$  и  $n_p(r')$  – щільності атомів у матеріалі зразка та зонда.

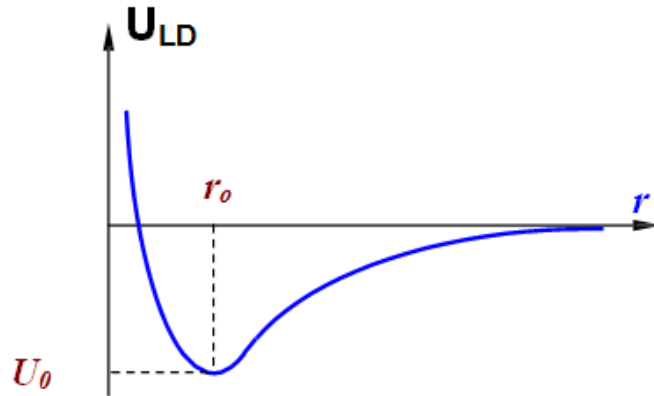


Рис. 18.2 - Якісний вид потенціалу Леннарда – Джонса

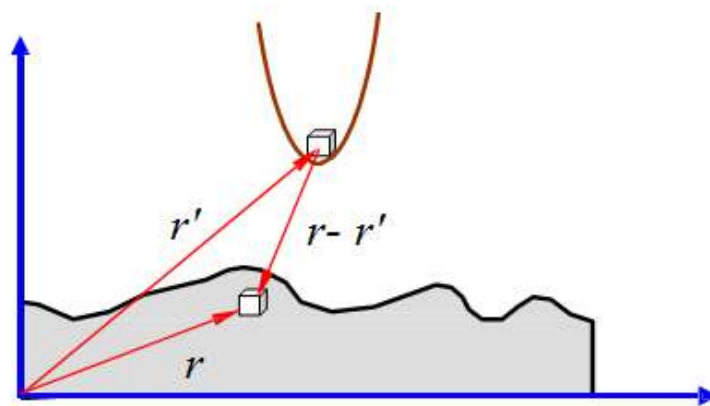


Рис. 18.3 - До розрахунків енергії взаємодії зонда й зразка

Відповідно сила, що діє на зонд із боку поверхні, може бути обчислена в такий спосіб

$$\vec{F}_{PS} = -\text{grad}(W_{PS}).$$

У загальному випадку ця сила має як нормальну до поверхні, так і латеральну (лежачу в площині поверхні зразка) складові. Реальна взаємодія зонда зі зразком має більш складний характер, однак основні риси даного взаємодії зберігаються - зонд АСМ відчуває тяжіння з боку зразка на більших відстанях і відштовхування на малих.

Одержання АСМ зображень рельєфу поверхні пов'язане з реєстрацією малих вигинів пружної консолі зондового датчика. В атомно-силовій мікроскопії для цієї мети широко використовуються оптичні методи (рис. 18.4).

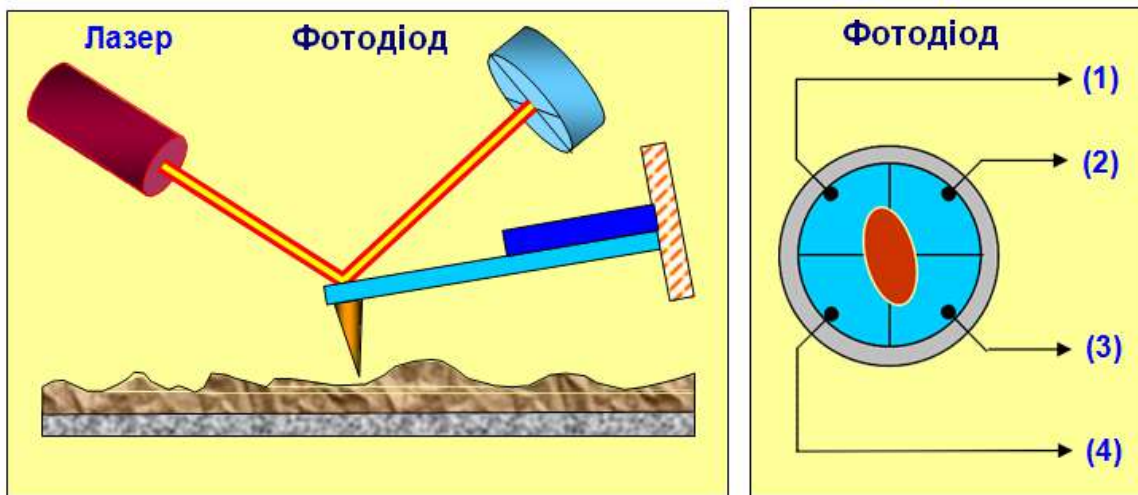


Рис. 18.4 - Схема оптичної реєстрації вигину консолі зондового датчика АСМ

Оптична система АСМ юстирується таким чином, щоб випромінювання напівпровідникового лазера фокусувалося на консолі зондового датчика, а відбитий пучок попадає у центр фоточутливої області фотоприймача. У якості позиційно - чутливих фотоприймачів застосовуються чотирисекційні напівпровідникові фотодіоди.

Основні параметри, що реєструються оптичною системою, - це деформації вигину консолі під дією Z-компонентів сил притягання або відштовхування ( $F_Z$ ) і деформації крутіння консолі під дією латеральних компонентів сил ( $F_L$ ) взаємодії зонда з поверхнею. Якщо позначити вихідні значення фотоструму в секціях фотодіода через  $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$ , а через  $I_1, I_2, I_3, I_4$  - значення струмів після зміни положення консолі, то різниці струмів з різних секцій фотодіода  $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$  будуть однозначно характеризувати величину й напрямок вигину консолі зондового датчика АСМ. Дійсно, різниця струмів

$$\Delta I_Z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - ((\Delta I_3 + \Delta I_4))$$

пропорційна вигину консолі під дією сили, що діє по нормалі до поверхні зразка (рис. 18.5, а).

А комбінація різницевих струмів виду

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3)$$

характеризує вигин консолі під дією латеральних сил (рис. 18.5, б).

Величина  $\Delta I_Z$  використовується в якості вхідного параметра в петлі зворотного зв'язку атомно-силового мікроскопа (рис. 18.6). Система зворотного зв'язку (ЗЗ) забезпечує  $\Delta I_Z = \text{const}$  за допомогою п'єзоелектричного виконавчого елемента, який підтримує вигин консолі  $\Delta Z$ , що задається оператором, рівним величині  $\Delta Z_0$ .

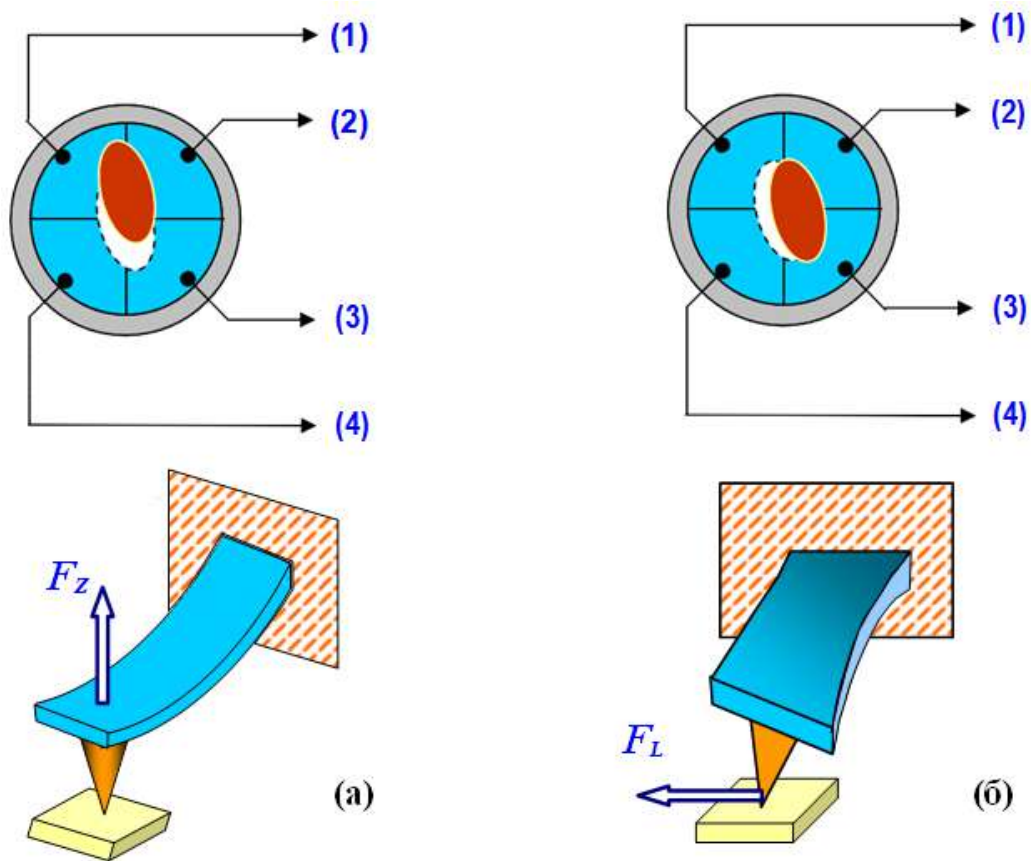


Рис. 18.5 - Відповідність між типом вигибних деформацій консолі зондового датчика й зміною положення плями засвічення на фотодіоді

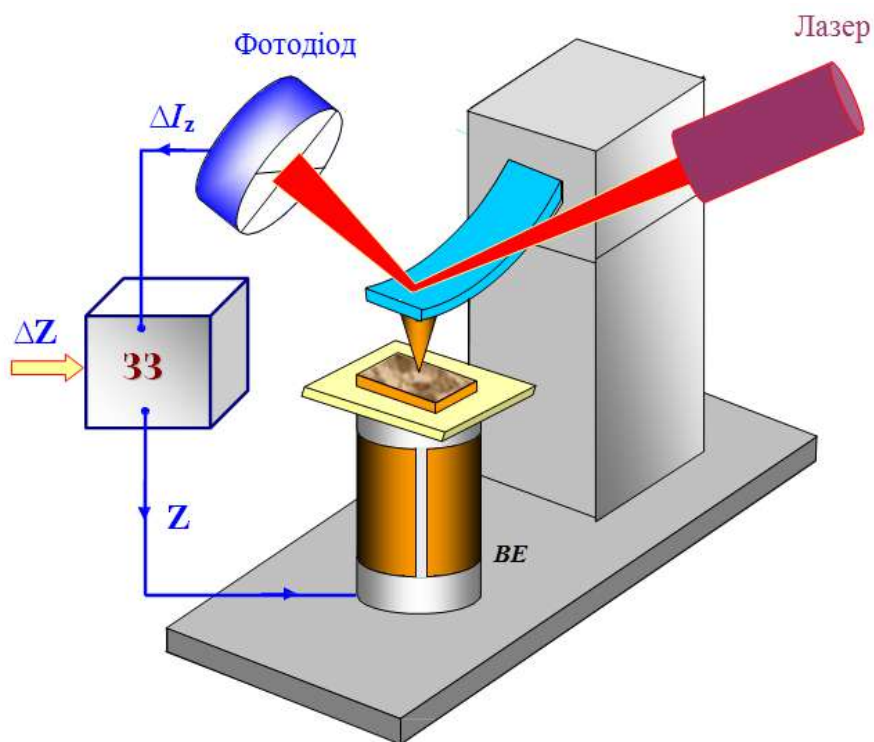


Рис. 18.6 - Спрощена схема організації зворотного зв'язку в атомно-силовому мікроскопі



При скануванні зразка в режимі  $\Delta Z = \text{const}$  зонд переміщається уздовж поверхні, при цьому напруга на Z-електроді сканера записується на згадку комп'ютера як рельєфу поверхні  $Z = f(x,y)$ . Просторова роздільна здатність АСМ визначається радіусом закруглення зонда й чутливістю системи, що реєструє відхилення консолі. У цей час реалізовані конструкції АСМ, що дозволяють одержувати атомарну роздільну здатність при дослідженні поверхні зразків.

### 18.1. Зондові датчики атомно-силових мікроскопів

Зондування поверхні в атомно-силовому мікроскопі проводиться за допомогою спеціальних зондових датчиків, що представляють собою пружну консоль – кантілевер (cantilever) з гострим зондом на кінці (рис. 18.7). Датчики виготовляються методами фотолітографії й травлення із кремнієвих пластин. Пружні консолі формуються, в основному, з тонких шарів легованого кремнію,  $\text{SiO}_2$  або  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

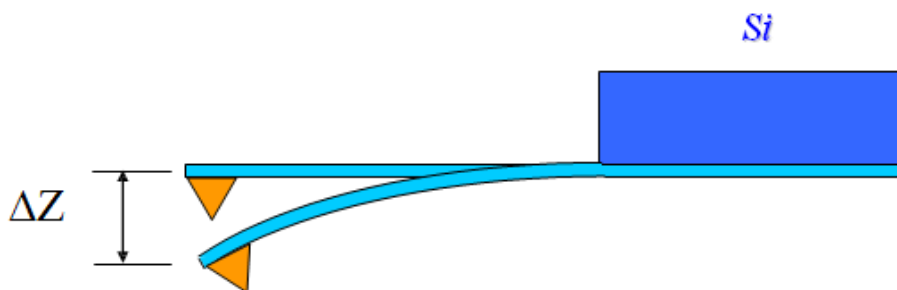


Рис. 18.7 - Схематичне зображення зондового датчика АСМ

Коефіцієнти твердості кантілеверов к варіюються в діапазоні  $10^{-3} \div 10$  Н/м залежно від використовуваних при їхнім виготовленні матеріалів і геометричних розмірів. При роботі зондових АСМ датчиків у коливальних режимах важливі резонансні властивості кантілеверов.

Власні частоти вигибних коливань консолі прямокутного перетину визначаються наступною формулою

$$\omega_{ri} = \frac{\lambda_i}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}} \quad (18.1)$$

де  $l$  – довжина консолі;  $E$  – модуль Юнга;  $J$  – момент інерції перетину консолі;  $\rho$  – щільність матеріалу;  $S$  – площа поперечного переріза;  $\lambda_i$  – чисельний коефіцієнт (у діапазоні  $1 \div 100$ ), що залежить від моди вигибних коливань.

Як видно з вираження (3), резонансна частота кантілевера визначається його геометричними розмірами й властивостями матеріалу. Частоти основних мод лежать у діапазоні  $10 \div 1000$  кГц. Добротність кантілеверів, в основному, залежить від того середовища, у якому вони працюють. Типові значення

добротності при роботі у вакуумі становлять  $10^3 - 10^4$ . На повітрі добротність знижується до 300 – 500, а в рідині падає до 10 – 100.

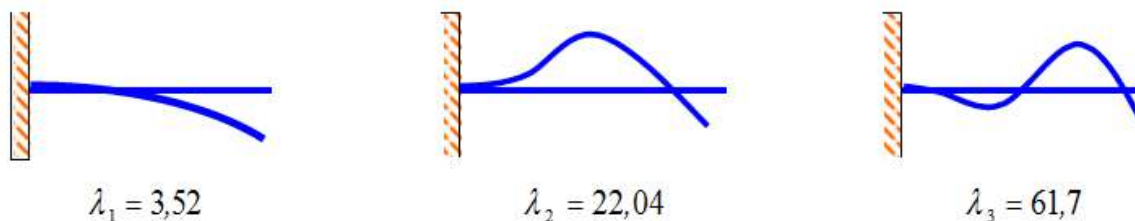


Рис. 18.8 - Основні моди вигибних коливань консолі

В атомно-силовій мікроскопії застосовуються, в основному, зондові датчики двох типів – з кантілевером у вигляді балки прямокутного перетину й із трикутним кантілевером, утвореним двома балками. Загальний вид зондового датчика з кантілевером у вигляді балки прямокутного перетину представлений на рис. 18.9.

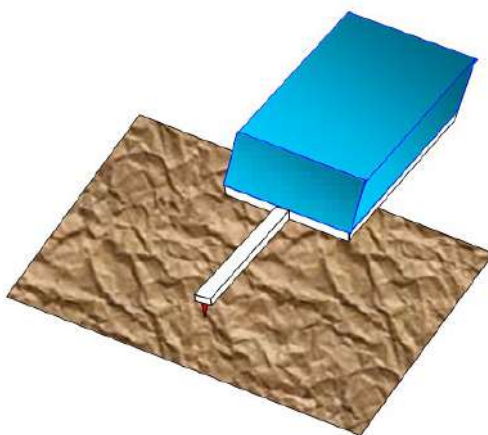


Рис. 18.9 - Загальний вид зондового АСМ датчика з одиночною консоллю прямокутного перетину

На рис. 18.10 показані електронно-мікроскопічні зображення зондових датчиків NSG11, що випускаються серійно, з консоллю прямокутного перетину (компанія "НТ-МДТ").

Іноді зондові датчики АСМ мають декілька кантілеверів різної довжини (а виходить, і різної твердості) на одній основі. У цьому випадку вибір робочої консолі здійснюється відповідною юстировкою оптичної системи атомно-силового мікроскопа.

Зондові датчики із трикутним кантілевером мають при тих же розмірах більшу твердість і, отже, більш високі резонансні частоти. Найчастіше вони застосовуються в коливальних АСМ методиках. Загальний вид і габарити зондових датчиків із трикутною консоллю представлені на рис. 18.11 і 18.12.

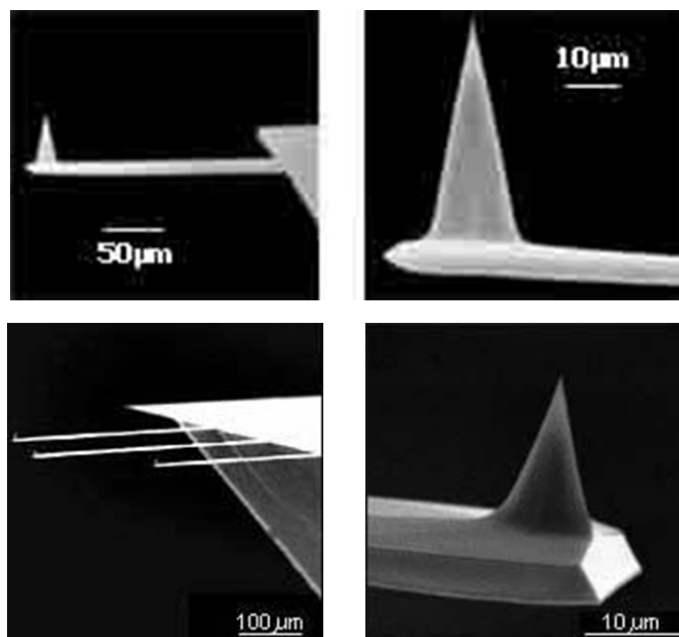


Рис. 18.10 - Електронно-мікроскопічне зображення АСМ зонда, розташованого на прямокутній консолі

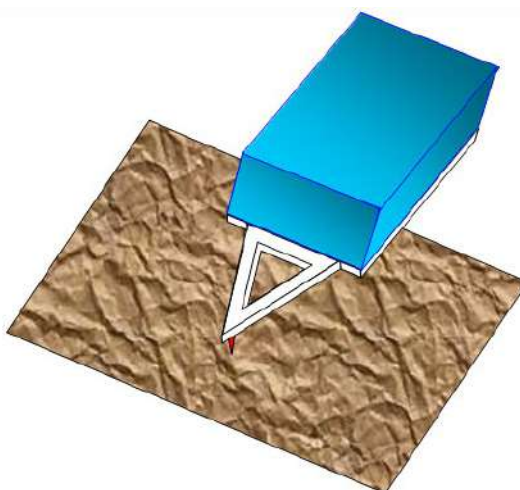


Рис. 18.11 - Загальний вид зондового датчика із трикутним кантилевером

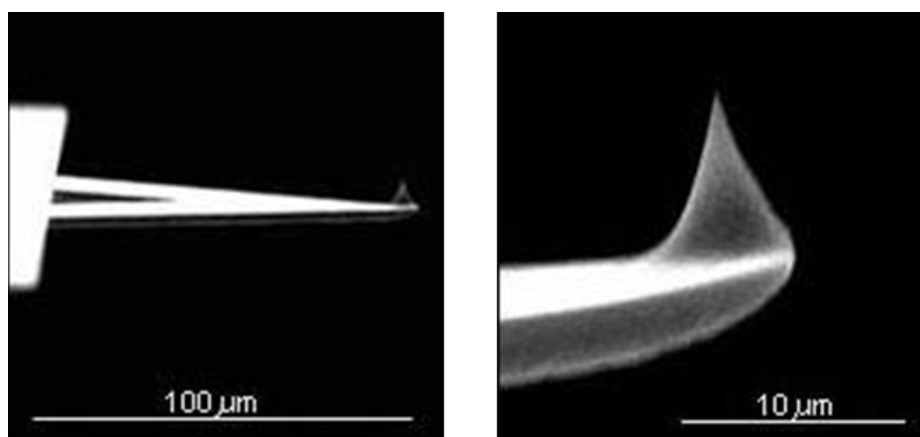


Рис. 18.2 - Електронно-мікроскопічне зображення АСМ зонда, розташованого на трикутному кантилевері

Виготовлення зондових датчиків для АСМ являє собою досить складний технологічний процес, що включає операції фотолітографії, іонної імплантації, хімічного й плазмового травлення. Основні етапи однієї з можливих технологій виготовлення зондових датчиків представлені на рис. 18.13.

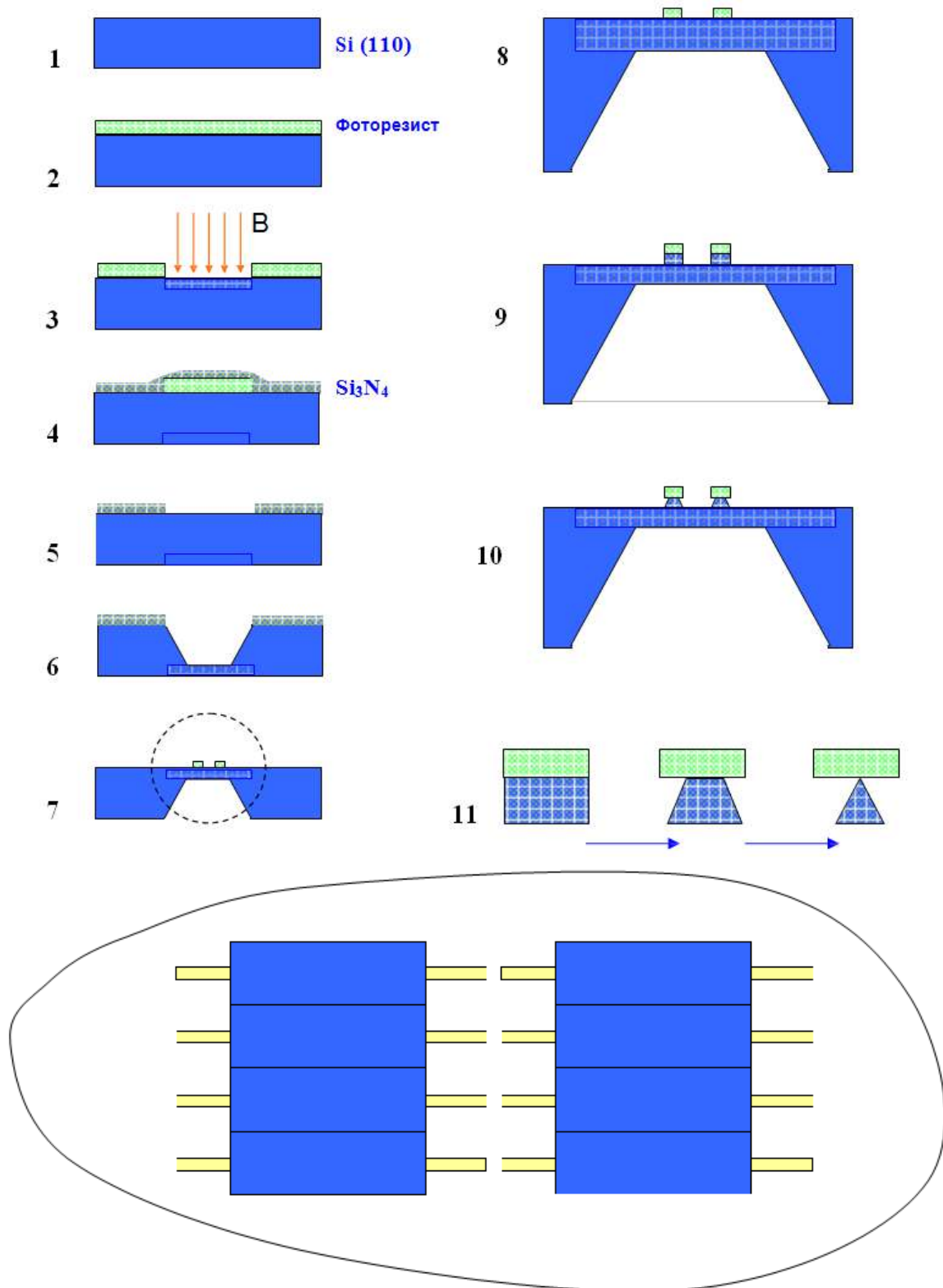


Рис. 18.13 - Основні етапи процесу виготовлення зондових датчиків

Для виготовлення зондових датчиків використовуються пластини кристалічного кремнію орієнтації (110). На поверхню пластини осаджується тонкий шар фоторезисту (рис. 18.13, етап 2). Потім фоторезист експонується через фотошаблон, і частина фоторезисту віддаляється за допомогою хімічного травлення. Далі проводиться імплантація іонів бору, так що іони проникають на глибину порядку 10 мкм в область кремнію, не захищену фоторезистом (етап 3). Після цього фоторезист змивається в спеціальному травнику, і потім проводиться термічний відпал пластини, у результаті якого атоми бору вбудовуються в кристалічну решітку кремнію. Кремній, легований бором, утворює так званий стоп-шар, який зупиняє процес травлення для деяких селективних травників. Потім на звороті пластини знову проводиться фотолітографія, у результаті якої формується шар фоторезисту точно над областю, імплантованою бором. Після цього пластина покривається тонким шаром  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (етап 4). Потім проводиться селективне травлення фоторезисту, причому в процесі розчинення фоторезист набухає й зриває розташовану безпосередньо над ним тонку плівку  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (етап 5). Пластина кремнію протравлюється наскрізь до стоп-шару за допомогою селективного травника, який взаємодіє із кремнієм і не взаємодіє з легованим кремнієм і шаром  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , (етап 6).

Після цього  $\text{Si}_3\text{N}_4$  змивається, і на звороті пластини в легованій області методом фотолітографії формуються острівці з фоторезисту (етап 7,8). Потім проводиться травлення кремнію, у результаті якого виходять стовпчики кремнію під острівцями фоторезисту (етап 9). Далі за допомогою плазмового травлення зі стовпчиків кремнію формуються голки (етап 10,11). Для поліпшення відбивних властивостей кантілевери зі зворотної сторони (стосовно вістря) покриваються тонким шаром металу (Al, Au) методом вакуумного осадження. У результаті даних технологічних операцій виготовляється цілий набір зондових датчиків на одній кремнієвій пластині. Для проведення електричних вимірів на зонд наносяться провідні покриття з різних матеріалів (Au, Pt, Cr, W, Mo, Ti,  $\text{W}_2\text{C}$  і ін.). У магнітних АСМ датчиках зонди покриваються тонкими шарами феромагнітних матеріалів, таких як Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt і ін.

## **18.2. Контактна атомно-силова мікроскопія**

Умовно методи одержання інформації про рельєф і властивості поверхні за допомогою АСМ можна розбити на дві великі групи – контактні квазістатичні й безконтактні коливальні. У контактних квазістатичних методиках вістря зонда перебуває в безпосередньому контакті з поверхнею, при цьому сили притягання й відштовхування, що діють із боку зразка, урівноважуються силою пружності консолі. При роботі АСМ у таких режимах використовуються кантілевери з

відносно малими коефіцієнтами твердості, що дозволяє забезпечити високу чутливість і уникнути небажаного надмірного впливу зонда на зразок.

У квазістатичному режимі АСМ зображення рельєфу досліджуваної поверхні формується або при постійній силі взаємодії зонда з поверхнею (сила притягання або відштовхування), або при постійній середній відстані між підставою зондового датчика й поверхнею зразка. При скануванні зразка в режимі  $F_z = \text{const}$  система зворотного зв'язку підтримує постійної величини вигину кантілевера, а отже, і силу взаємодії зонда зі зразком (рис. 18.14). При цьому керуюча напруга в петлі зворотного зв'язку, що подається на Z-електрод сканера, буде пропорційна рельєфу поверхні зразка.

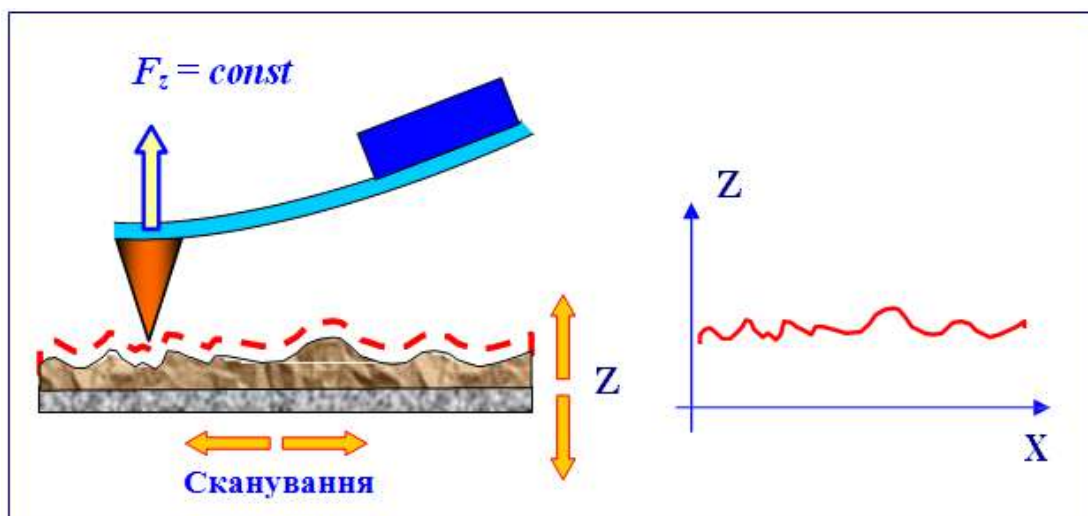


Рис. 18.14 - Формування АСМ зображення при постійній силі взаємодії зонда зі зразком

При дослідженні зразків з малими (порядку одиниць ангстрем) перепадами висот рельєфу часто застосовується режим сканування при постійній середній відстані між основою зондового датчика й поверхнею ( $Z = \text{const}$ ). У цьому випадку зондовий датчик рухається на деякій середній висоті  $Z_{\text{ср}}$  над зразком (рис. 18.15), при цьому в кожній крапці реєструється вигин консолі  $\Delta Z$ , пропорційний силі, що діє на зонд із боку поверхні. АСМ зображення в цьому випадку характеризує просторовий розподіл сили взаємодії зонда з поверхнею.

Недолік контактних АСМ методик - безпосередня механічна взаємодія зонда з поверхнею. Це часто приводить до поломки зондів і руйнуванню поверхні зразків у процесі сканування. Крім того, контактні методики практично не придатні для дослідження зразків, що володіють малою механічною твердістю, таких як структури на основі органічних матеріалів і біологічні об'єкти.

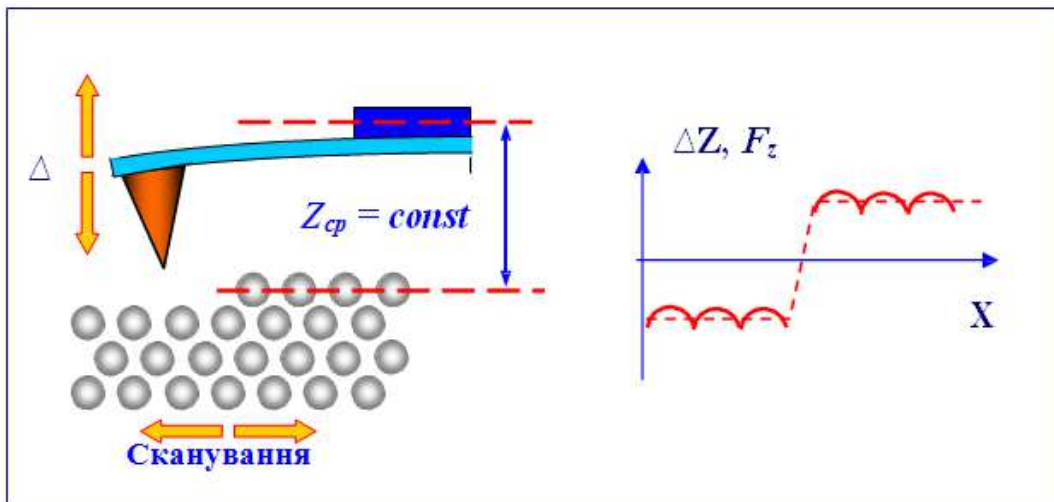


Рис. 18.15 - Формування АСМ зображення при постійній відстані між зондовим датчиком і зразком

### 18.3. Залежність сили від відстані між зондовим датчиком і зразком

За допомогою атомно-силового мікроскопа можна вивчати особливості локальної силової взаємодії зонда з поверхнею й на підставі результатів даних досліджень судити про властивості поверхні різних зразків. Із цією метою знімаються так звані криві підведення зонда до поверхні й криві відводу. Фактично це залежності величини вигину кантилевера  $\Delta Z$  (а, отже, і сили взаємодії зонда з поверхнею) від координати  $z$  при зближенні зондового датчика й зразка. Аналогічні виміри проводяться при віддаленні зонда від поверхні. Характерний вид залежності  $\Delta Z = f(z)$  зображений на рис. 18.6.

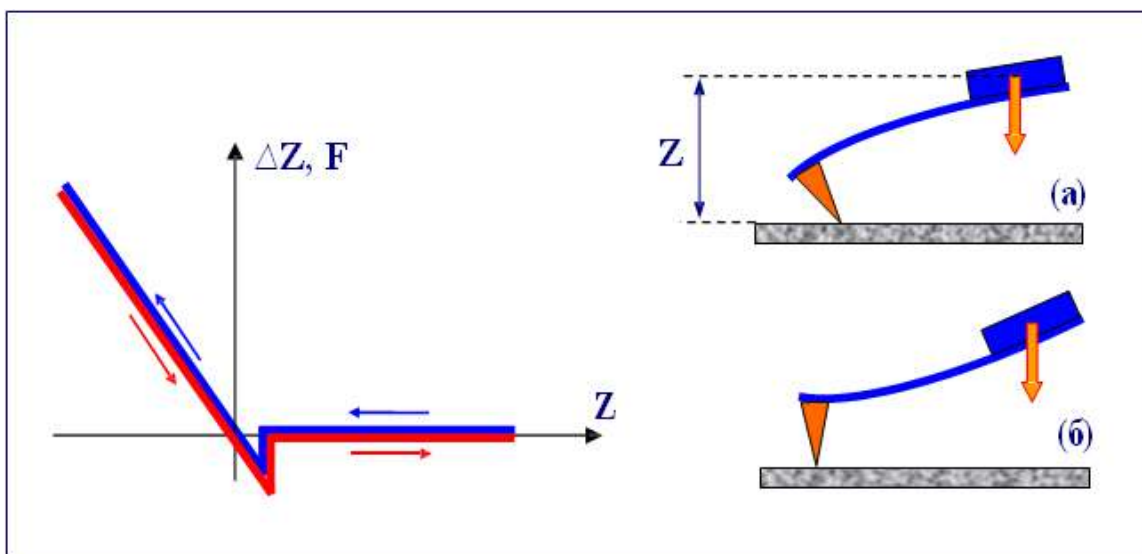


Рис. 18.16 - Схематичне зображення залежності вигину кантилевера (сили взаємодії зонда з поверхнею) від відстані  $z$  між зондовим датчиком і поверхнею зразка

При наближенні до поверхні зразка зонд попадає в область дії сил притягання. Це викликає вигин кантілевера в напрямку до поверхні (рис. 18.16, а). У цій області може спостерігатися явище стрибка зонда до поверхні, обумовлене наявністю великого градієнта сил притягання поблизу поверхні зразка. Для потенціалу типу Леннарда-Джонса область більших градієнтів сили притягання становить  $Z^* \sim 1$  нм. На рис. 18.17 схематично показані залежності сили Леннарда-Джонса і її похідній від відстані між зондом і поверхнею.

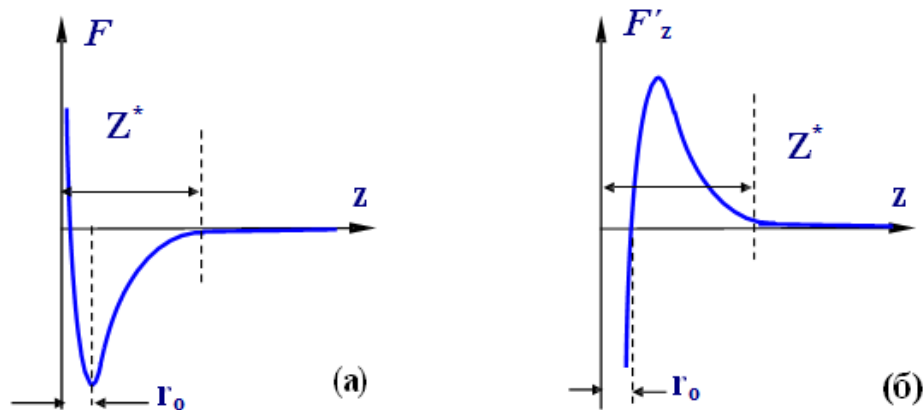


Рис. 18.17 - Схематичне зображення залежності сили (а) і її похідної (б) по координаті  $z$  від відстані зонд-поверхня

Для спостереження ефекту стрибка зонда до поверхні необхідно, щоб твердість обраного кантілевера була менше, ніж максимум похідної сили по координаті  $z$ . Пояснимо даний ефект на прикладі моделі малих коливань консолі. Дійсно, рівняння руху пружного кантілевера поблизу поверхні виглядає в такий спосіб

$$m\ddot{z}_1 = -kz_1 + F(d + z_1),$$

де  $z_1$  – зсув кантілевера зі стану рівноваги,  $k$  - твердість кантілевера,  $m$  - його маса,  $F$  - сила взаємодії зонда з поверхнею,  $d$  – відстань між положенням рівноваги кантілевера й поверхнею.

Лінеаризуючи дане рівняння, одержуємо

$$F = F(d) + F'_z(d) \cdot z_1,$$

$$m\ddot{z}_1 + (k - F'_z(d))z_1 = F(d).$$

При переході до нових змінних

$$z_2 = z_1 - \frac{F(d)}{k - F'_z(d)}$$

рівняння руху здобуває наступний вид

$$\ddot{z}_2 + \omega_0^2 z_2 = 0, \quad \omega_0^2 = \frac{k - F'_z(d)}{m}.$$



Це рівняння осцилятора із частотою, що залежить від відстані  $d$  між кантілевером і зразком. Якщо на якійсь відстані градієнт сили перевершує по величині твердість кантілевера, то  $\omega_{02} < 0$ . Ця умова відповідає нестійкому маятнику (маятник у верхньому положенні). Будь-які невеликі збурювання приводять до втрати стійкості, і кантілевер рухається до поверхні. При подальшому зближенні зондового датчика й зразка зонд починає випробовувати відштовхування з боку поверхні, і кантілевер згинається в іншу сторону (рис. 18.16, б). Нахил кривої  $\Delta Z = f(z)$  на цій ділянці визначається пружними властивостями зразка й кантілевера. Якщо взаємодія зонда й зразка абсолютно пружна, то залежність вигину кантілевера від відстані АСМ датчик - поверхня, що реєструється на зворотному ході, збігається із залежністю, яка одержується на прямому ході (рис. 18.16). Для м'яких (пластичних) зразків, таких як плівки органічних матеріалів, біологічні структури й ін., а також для зразків, на поверхні яких перебувають адсорбовані шари різних матеріалів, криві  $\Delta Z = f(z)$  мають більш складний характер. У цьому випадку на вид залежності істотний вплив виявляють ефекти капілярності й пластичності. Як приклад, на рис. 18.18 показані криві підведення-відводу для зразка, що містить на поверхні шар рідини.

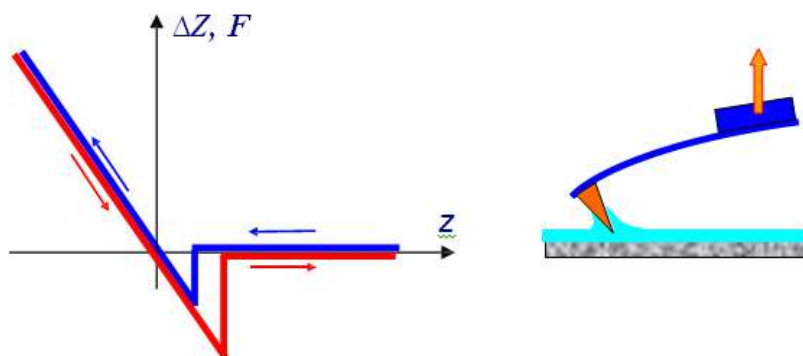


Рис. 18.18 - Схематичне зображення залежності вигину кантілевера від відстані  $z$  між зондовим датчиком і зразком, що містить на поверхні адсорбований шар рідини

На даних залежностях спостерігається гістерезис, пов'язаний з ефектами капілярності. При підведенні зондового датчика до зразка відбувається змочування зонда рідиною, що втримується на поверхні зразка. При цьому на границі контакту зонда з рідиною формується меніск. На зонд, занурений у рідину, діє додаткова сила поверхневого натягу. Це приводить до того, що при відводі зондового датчика крапка відриву кантілевера від поверхні такого зразка зміщується в область більших  $Z$ .

Таким чином, по виду залежностей  $\Delta Z = f(z)$  можна судити про характер взаємодії зонда з поверхнею, досліджувати локальну твердість у різних крапках зразка, вивчати розподіл сил адгезії на поверхні зразків.

#### **18.4. Система керування АСМ при роботі кантілевера в контактному режимі**

Спрощена схема системи керування АСМ при роботі кантілевера в контактному режимі представлена на рис. 18.19. Система керування складається із цифрової частини, реалізованої на базі персонального комп'ютера, і аналогової частини, виконуваної звичайно у вигляді окремого блоку. Цифрова частина містить, в основному, цифро-аналогові (ЦАП) і аналого-цифрові (АЦП) перетворювачі. Двоканальні цифро-аналогові перетворювачі ЦАП-Х і ЦАП-У служать для формування рядкових і кадрових розгорнень. Петля зворотного зв'язку складається з фотодіода (ФД), попереднього підсилювача ПП, конструктивно розташованого у вимірювальній голівці АСМ, схеми порівняння (СП), високовольтного підсилювача П2 і п'єзоперетворювача вигину кантілевера, що регулює величину, а отже, силу взаємодії зонда з поверхнею. У вихідному стані електронний ключ К1 замкнутий, а К2 розімкнутий.

Перед початком роботи оператор юстирує оптичну схему системи реєстрації відхилення кантілевера таким чином, щоб струм з різних секторів фотодіода був рівним, а його величина максимальної. Потім за допомогою ЦАП-Set устанавлюється напруга, пропорційна робочому значенню відхилення кантілевера  $\Delta Z$ , яке буде підтримуватися постійним системою зворотного зв'язку. Після цього включається система зближення зонда й зразка. При цьому керуюча напруга із ЦАП-КД подається на кроковий двигун (КД). У початковому стані напруга в петлі зворотного зв'язку (пропорційна різниці струмів між вертикальними секторами фотодіода) менше, чим значення, устанавлене оператором за допомогою ЦАП-Set, і сканер максимально витягнутий у напрямку зонда. При підході зразка до зонда кантілевер вигинається, з'являється різницевий струм з фотодіода, і система зближення переходить до процедури точної устанавки зразка. У цьому режимі відбувається подальший рух зразка до зонда за допомогою двигуна й одночасне відсунення його за допомогою сканера (ЗЗ підтримує постійним вигин кантілевера) доти, поки площа поверхні зразка не досягнеться положення, відповідного до середини динамічного діапазону переміщень сканера. Після цього мікроскоп готовий до роботи.

Сканування зразка здійснюється при подачі напруг пилкоподібної форми на зовнішні електроди трубчастого сканера за допомогою двоканальних ЦАП-Х і ЦАП-У і двоканальних високовольтних підсилювачів П4, П5. При цьому в петлі зворотного зв'язку підтримується постійним обране оператором значення

різницевого струму фотодіода, відповідне до певної величини вигину кантілевера. При скануванні зразка в режимі  $F_z = \text{const}$  напруга на Z- електроді сканера пропорційно рельєфу поверхні. Це відбувається в такий спосіб. Реальне миттєве значення напруги  $U$ , пропорційне різницевому току ФД, рівняється в схемі порівняння (СП) з величиною  $U_0$ , що задається оператором. Різницевий сигнал  $(U-U_0)$  підсилюється (підсилювач П2) і подається на внутрішній Z-електрод сканера. Сканер відпрацьовує даний сигнал доти, поки різниця  $(U-U_0)$  не стане рівною нулю. Таким чином, при скануванні напруга на Z-електроді сканера виявляється пропорційною рельєфу поверхні. Сигнал з виходу схеми порівняння записується за допомогою АЦП як інформація про рельєф поверхні.

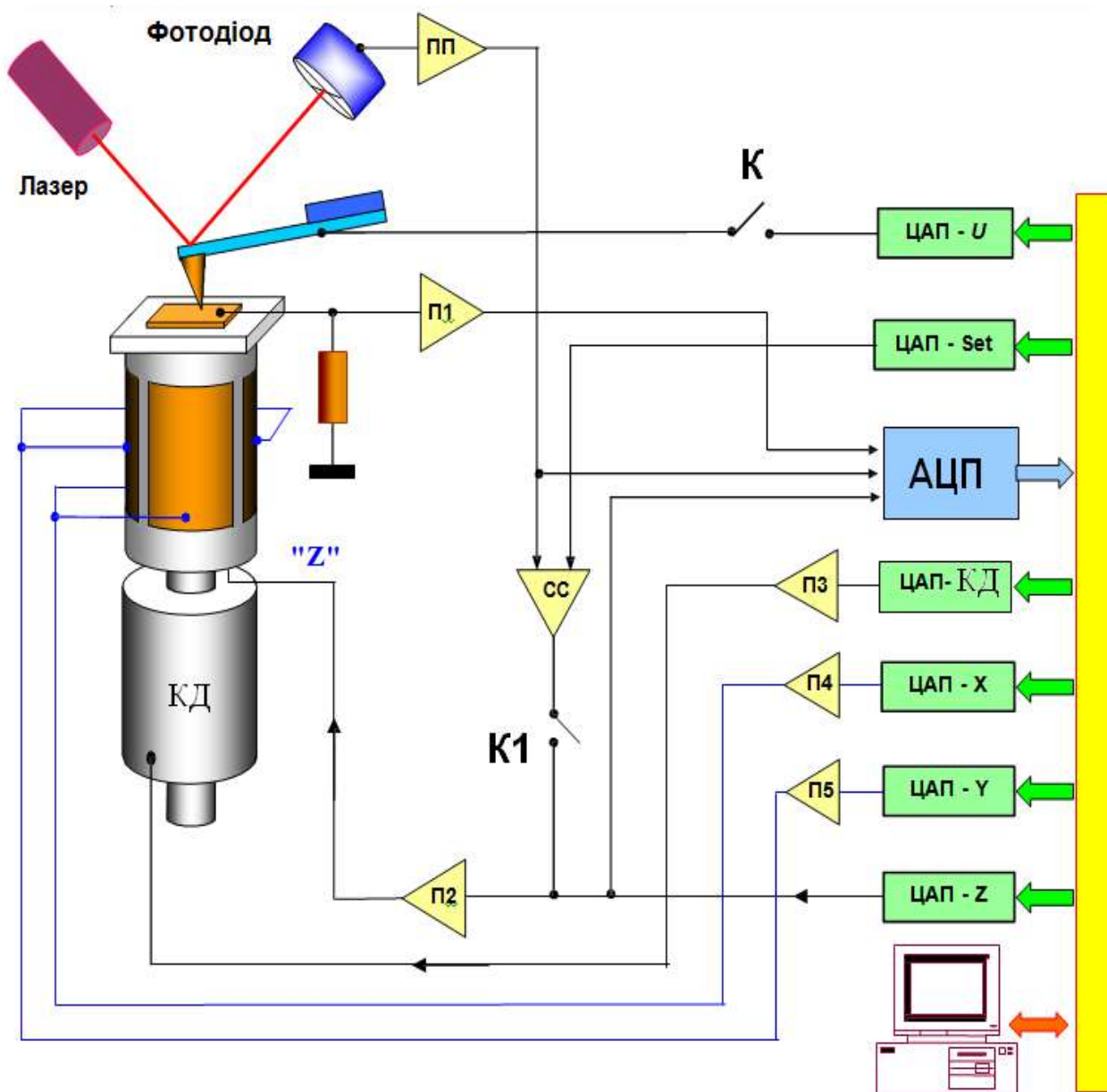


Рис. 18.19 - Спрощена схема системи керування атомно-силового мікроскопа при роботі кантілевера в контактному режимі

В обраній крапці зразка можна зняти залежність величини вигину кантілевера від відстані між зондовим датчиком і поверхнею:  $\Delta Z = f(z)$ . Для цього зворотний зв'язок розривається за допомогою електронного ключа К1, і на Z-електрод сканера подається напруга пилкоподібної форми із ЦАП-Z. Синхронно зі зміною напруги АЦП записує напругу на виході попереднього підсилювача ПП, яка пропорційна відхиленню кантілевера, а отже, силі взаємодії зонда з поверхнею. Отримані дані перетворюються в залежність  $\Delta Z = f(z)$ , яка потім будується за допомогою засобів комп'ютерної графіки.

Одержання АСМ зображення при постійній середній відстані між зондовим датчиком і зразком  $Z_{cp} = \text{const}$  відбувається в такий спосіб. Спочатку знімається залежність  $\Delta Z = f(z)$  і визначається точне положення зонда над поверхнею. Потім зворотний зв'язок розривається, і за допомогою ЦАП-Z виставляється обране оператором значення відстані зонд-поверхня. Після цього проводиться сканування зразка, і величина напруги з виходу попереднього підсилювача, пропорційна відхиленню кантілевера, записується у вигляді файлу розподілу сили уздовж поверхні зразка  $F(x,y)$ .

При використанні кантілеверів із провідним покриттям можлива реєстрація вольт-амперних характеристик контакту зонд-зразок в обраній крапці поверхні. Для одержання ВАХ ключ К2 замикається, і напруга пилкоподібної форми подається із ЦАП-U на кантілевер. Синхронно із цим напруга, пропорційна току через контакт, підсилюється (підсилювач П1), записується за допомогою АЦП у пам'ять комп'ютера й візуалізується засобами комп'ютерної графіки.

### **18.5. Коливальні методики АСМ**

Як вказувалося вище, недоліком контактних АСМ методик є безпосередня механічна взаємодія зонда з поверхнею. Це часто приводить до поломки зондів і руйнуванню поверхні зразків. Крім того, контактні методики практично не придатні для дослідження зразків, що володіють малою механічною твердістю (структури на основі ряду органічних матеріалів і багато біологічних об'єктів). Для дослідження таких зразків застосовуються коливальні АСМ методики, засновані на реєстрації параметрів взаємодії коливного кантілевера з поверхнею. Дані методики дозволять суттєво зменшити механічний вплив зонда на поверхню в процесі сканування. Крім того, розвиток коливальних методик суттєво розширив арсенал можливостей АСМ по виміру різних властивостей поверхні зразків.

Точний опис коливань кантілевера зондового датчика АСМ являє собою складне математичне завдання. Однак основні риси процесів, що відбуваються при взаємодії коливного кантілевера з поверхнею, можна зрозуміти на основі найпростіших моделей, зокрема, за допомогою моделі зосередженої маси.

Представимо кантилевер у вигляді пружної консолі (із твердістю  $k$ ) із зосередженою масою  $m$  на одному кінці. Інший кінець консолі закріплений на п'єзовібраторі ПВ (рис. 18.20).

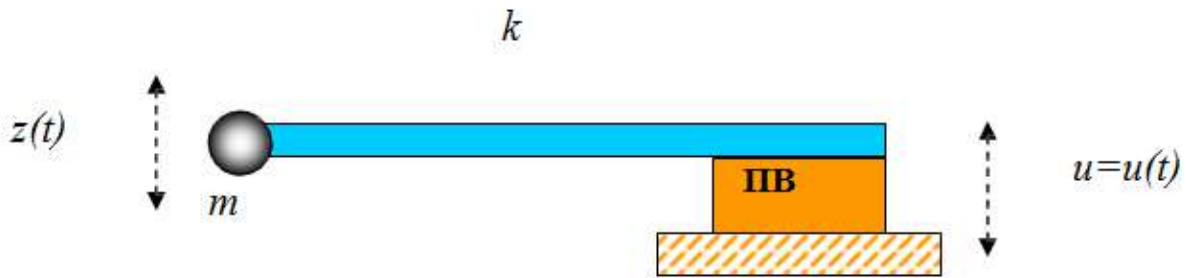


Рис. 18.20 - Модель зондового датчика у вигляді пружної консолі з масою на кінці

Нехай п'єзовібратор робить гармонійні коливання із частотою  $\omega$   
 $u = u_0 \cos(\omega t)$ .

Тоді рівняння руху такої коливальної системи запишеться у вигляді

$$m\ddot{z} = -k(z - u) - \gamma\dot{z} + F_0,$$

де член, пропорційний першій похідній  $\gamma\dot{z}$ , урахує сили тертя з боку повітря, а за допомогою  $F_0$  позначена сила ваги й інші можливі постійні сили. Як відомо, постійна сила лише зміщує положення рівноваги системи й не впливає на частоту, амплітуду й фазу коливань. Роблячи заміну змінних (тобто розглядаючи коливання щодо нового стану рівноваги)

$$z = z + F_0/k,$$

можна привести рівняння руху кантилевера до виду

$$m\ddot{z} + \gamma\dot{z} + kz = ku_0 \cos(\omega t).$$

Розділивши рівняння на  $m$  і ввівши параметр добротності системи  $Q = \frac{\omega_0 m}{\gamma}$  одержуємо

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = \omega_0^2 u_0 \cos(\omega t).$$

Для комплексної величини  $\eta$  маємо

$$\ddot{\eta} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{\eta} + \omega_0^2 \eta = \omega_0^2 u_0 e^{-i\omega t}. \quad (18.1)$$

Загальний розв'язок даного рівняння являє собою суперпозицію загасаючих з декрементом  $\delta = \omega_0/2Q$  і незатухаючих змушених коливань на частоті  $\omega$ . Знайдемо коливання, що встановилися в такій системі. Шукаємо розв'язок у вигляді

$$\eta = a \cdot e^{-i\omega t}. \quad (18.2)$$

Підставляючи (18.2) у рівняння (18.1), одержуємо для комплексної амплітуди  $a$

$$a = \frac{\omega_0^2 u_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \frac{\omega \omega_0}{Q}}$$

Модуль даного вираження дорівнює амплітуді змущених коливань  $A(\omega)$

$$A(\omega) = \frac{\omega_0^2 u_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}} \quad (18.3)$$

Фаза комплексної амплітуди  $a$  збігається з фазою коливань нашої системи  $\varphi(\omega)$

$$\varphi(\omega) = \text{arctg} \left[ \frac{\omega \omega_0}{Q(\omega_0^2 - \omega^2)} \right] \quad (18.4)$$

З вираження (18.4) випливає, що амплітуда коливань зонда на частоті  $\omega_0$  визначається добротністю системи й рівна  $Q u_0$ . Крім того, наявність у системі дисипації приводить до зрушення резонансної частоти коливань кантілевера. Дійсно, роблячи диференціювання підкореневого вираження по величині  $\omega^2$  у вираженні (18.4) і дорівнюючи похідну нулю, одержуємо для резонансної частоти дисипативної системи  $\omega_{rd}$

$$\omega_{rd}^2 = \omega_0^2 \left( 1 - \frac{1}{2Q^2} \right).$$

Тоді зрушення резонансної частоти для дисипативної системи виходить рівним

$$\Delta \omega \omega_0 - \omega_{rd} = \omega_0 \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \right).$$

Це приводить до того, що амплітудно-частотна характеристика системи зміщається в область низьких частот (рис. 18.21).

Однак, як показують оцінки, для типових значень добротності кантілеверів у повітряному середовищі величина зрушення резонансної частоти внаслідок дисипації мала. Вплив дисипації зводиться, в основному, до істотного зменшення амплітуди коливань і розширенню амплітудно-частотної (АЧХ) і фазо-частотної (ФЧХ) характеристик системи (рис. 18.21).

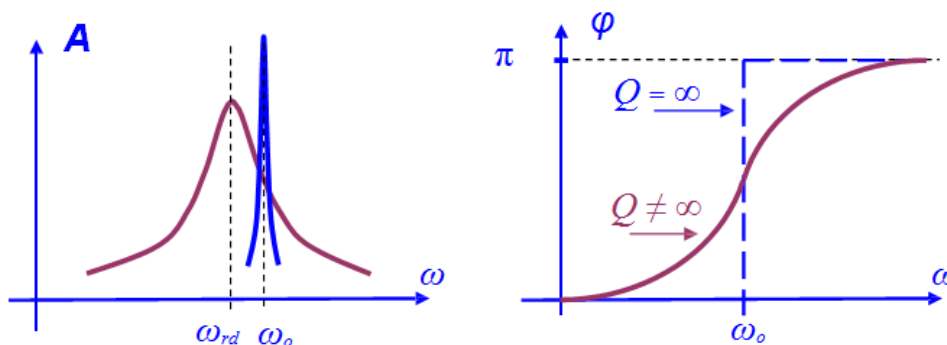


Рис. 18.21 - Зміна АЧХ і ФЧХ у системі з дисипацією

## 18.6. Безконтактний режим коливань кантилевера АСМ

У безконтактному режимі кантилевер робить змушені коливання з малою амплітудою порядку 1 нм. При наближенні зонда до поверхні на кантилевер починає діяти додаткова сила з боку зразка  $F_{PS}$ . При ван-дер-ваальсовій взаємодії це відповідає області відстаней між зондом і зразком, де діє сила притягання. Якщо зонд АСМ перебуває на відстані  $z_0$  від поверхні, то для малих коливань можна записати

$$F_{PS} = F_{PS0} + \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \cdot z(t).$$

Це приводить до того, що в правій частині рівняння, що описує коливання в такій системі, з'являються додаткові доданки

$$m\ddot{z} = -k(z - u) - \gamma\dot{z} + F_0 + F_{PS0} + F'_z z.$$

Уводячи нові змінні:  $z = z + (F_0 + F_{PS0})/k$ , приходимо до рівняння

$$m\ddot{z} + \gamma\dot{z} + (k - F'_z)z = ku_0 \cos(\omega t).$$

Тобто наявність градієнту сил призводить до зміни ефективної твердості системи

$$k_{ef} = k - F'_z.$$

Після стандартних перетворень рівняння записується в наступному виді

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \left(\omega_0^2 - \frac{F'_z}{m}\right) \cdot z = \omega_0^2 u_0 \cos(\omega t).$$

Проводячи розрахунки, аналогічні розрахункам, проведеним для вільного кантилевера, отримуємо амплітудно-частотну характеристику системи

$$A = \frac{\omega_0^2 u_0}{\sqrt{\left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{F'_z}{m}\right)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}} \quad (18.5)$$

І, відповідно, ФЧХ

$$\varphi(\omega) = \arctg \left[ \frac{\omega \omega_0}{Q(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{F'_z}{m})} \right] \quad (18.6)$$

Таким чином, наявність градієнта сили взаємодії зонда з поверхнею зразка приводить до додаткового зрушення АЧХ і ФЧХ системи. Резонансна частота в присутності зовнішньої сили  $\omega_{rf}$  може бути представлена у вигляді

$$\omega_{rf}^2 = \omega_0^2 \left( 1 - \frac{1}{2Q^2} - \frac{F'_z}{k} \right) = \omega_{rd}^2 - \frac{F'_z}{m}.$$

Отже, додаткове зрушення АЧХ дорівнює

$$\Delta\omega\omega_{rd} - \omega_{rf} = \omega_{rd} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{F'_z}{m\omega_{rd}^2}} \right).$$

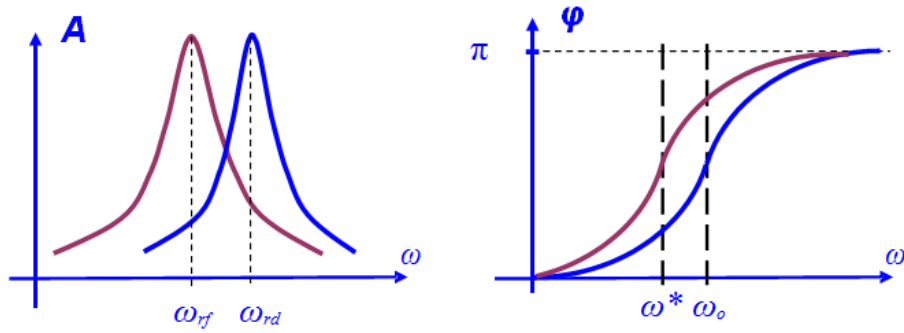


Рис. 18.22 - Зміна АЧХ і ФЧХ кантилевера під дією градієнта сили

З вираження (18.6) також випливає, що наявність градієнта сили приводить до зрушення ФЧХ, так що крапка її перегину  $\omega^*$  перебуває на частоті

$$\omega^* = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{F'_z}{k}}$$

та

$$\Delta\omega\omega_0 - \omega^* = \omega_0 \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{F'_z}{k}} \right).$$

Нехай кантилевер віддалений від поверхні робить змушені коливання на частоті  $\omega_0$ , тоді зрушення фази його коливань становить  $\pi/2$ . При зближенні з поверхнею фаза коливань (вважаємо  $F'_z < k$ ) стане рівною

$$\varphi(\omega_0) = \arctg \left[ \frac{k}{QF'_z} \right] \approx \frac{\pi}{2} - \frac{QF'_z}{k}.$$

Отже, додаткове зрушення фази при наявності градієнта сили буде дорівнювати

$$\Delta\varphi = \frac{\pi}{2} - \varphi(\omega_0) \cong \frac{QF'_z}{k}.$$

Він визначається похідною z-компоненти сили по координаті z. Дана обставина використовується для одержання фазового контрасту в АСМ дослідженнях поверхні.

### 18.7. Напівконтактний режим коливань кантилевера АСМ

Реєстрація зміни амплітуди й фази коливань кантилевера в безконтактному режимі вимагає високої чутливості й стійкості роботи зворотного зв'язка. На практиці частіше використовується так званий "напівконтактний" режим коливань кантилевера (іноді його називають переривчасто-контактний, а в іноземній літературі - "intermittent contact" або "tapping mode" режими). При роботі в цьому режимі збуджуються змушені коливання кантилевера поблизу резонансу з амплітудою порядку 10 – 100 нм. Кантилевер підводить до поверхні так, щоб у нижньому півперіоді коливань відбувався дотак до поверхні зразка



(це відповідає області відштовхування на графіку залежності сили від відстані (рис. 18.23)).

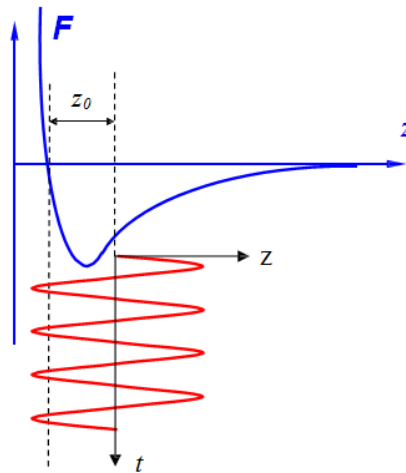


Рис. 18.23 - Вибір робочої крапки при "напівконтактному" режимі коливань кантілевера

При скануванні зразка реєструється зміна амплітуди й фази коливань кантілевера. Взаємодія кантілевера з поверхнею в "напівконтактному" режимі складається з ван-дер-ваальсової взаємодії, до якого в момент дотику додається пружна сила, що діє на кантілевер з боку поверхні. Якщо позначити через  $z_0$  відстань між положенням рівноваги коливного кантілевера й поверхнею, а через  $F_{PS}(z(t))$  - комбіновану силу, то рівняння руху кантілевера можна записати в наступному виді

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z} + \omega_0^2 (z(t) - z_0 - u_0 \cos(\omega t)) = \frac{\omega_0^2}{k} F_{PS}(z(t)),$$

де координата  $z$  відлічується від поверхні. Помітимо, що "напівконтактний" режим реалізується тільки тоді, коли відстань  $z_0$  менше амплітуди коливань кантілевера

$$z_0 < Qu_0.$$

Теорія "напівконтактного" режиму значно складніше теорії безконтактного режиму, оскільки в цьому випадку рівняння, що описує рух кантілевера, суттєво нелінійно. Сила  $F_{PS}(z(t))$  тепер не може бути розкладена в ряд по малим  $z$ . Однак характерні риси даного режиму подібні з особливостями безконтактного режиму - амплітуда й фаза коливань кантілевера залежать від ступеня взаємодії поверхні й зонда в нижній крапці коливань кантілевера. Оскільки в нижній крапці коливань зонд механічно взаємодіє з поверхнею, то на зміну амплітуди й фази коливань кантілевера в цьому режимі істотний вплив виявляє локальна твердість поверхні зразків.

Зрушення по фазі між коливаннями збуджуючого п'єзоелектричного

вібратора і коливаннями кантілевера, що встановилися, можна оцінити, якщо розглянути процес дисипації енергії при взаємодії зонда зі зразком. При коливаннях, що встановилися, енергія, що приходить у систему, у точності дорівнює енергії, що розсіюється системою. Енергія, що надходить у систему від п'єзовібратора за період коливань

$$E_{EX} = \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} ku_0 \cos(\omega t) \cdot \frac{dz}{dt} dt.$$

Вона витрачається на заповнення втрат при взаємодії кантілевера з атмосферою й зразком. Енергію  $E_{PA}$ , що розсіюється в атмосферу за період, можна обчислити в такий спосіб

$$E_{PA} = \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} \frac{m\omega_0}{Q} \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 dt.$$

Енергія  $E_{PS}$ , що йде на заповнення втрат при дисипативній взаємодії зонда зі зразком, рівна

$$E_{PS} = \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} F_{PS}(z) \frac{dz}{dt} dt.$$

З умови балансу випливає

$$E_{EX} = E_{PA} + E_{PS}.$$

Припускаючи, що коливання кантілевера, що встановилися, мають вигляд  $z = A \cdot \cos(\omega t + \varphi)$ , одержуємо

$$E_{PS} = \frac{\pi k u_0 A}{Q} \sin(\varphi) - \frac{\pi k \omega A^2}{\omega_0 Q}.$$

Звідси для фазового зрушення виходить наступне вираження

$$\sin \varphi = \frac{\omega A}{\omega_0 u_0} + \frac{Q E_{PS}}{\pi k u_0 A}.$$

Таким чином, фазове зрушення коливань кантілевера в "напівконтактному" режимі визначається енергією дисипативної взаємодії зонда з поверхнею зразка.

Формування АСМ зображення поверхні в режимі коливань кантілевера відбувається в такий спосіб. За допомогою п'єзовібратора збуджуються коливання кантілевера на частоті  $\omega$  (близької до резонансної частоти кантілевера) з амплітудою  $A_\omega$ . При скануванні система зворотного зв'язку АСМ підтримує постійну амплітуду коливань кантілевера на рівні  $A_0$ , що задається оператором ( $A_0 < A_\omega$ ). Напруга в петлі зворотного зв'язку (на z-електроді сканера) записується у пам'ять комп'ютера в якості АСМ зображення рельєфу поверхні.

Одночасно при скануванні зразка в кожній крапці реєструється зміна фази коливань кантілевера, яка записується у вигляді розподілу фазового контрасту.

На рис. 18.24, як приклад, наведені АСМ зображення ділянки плівки поліетилену, отримані в "напівконтактному" режимі (амплітудний і фазовий контраст).

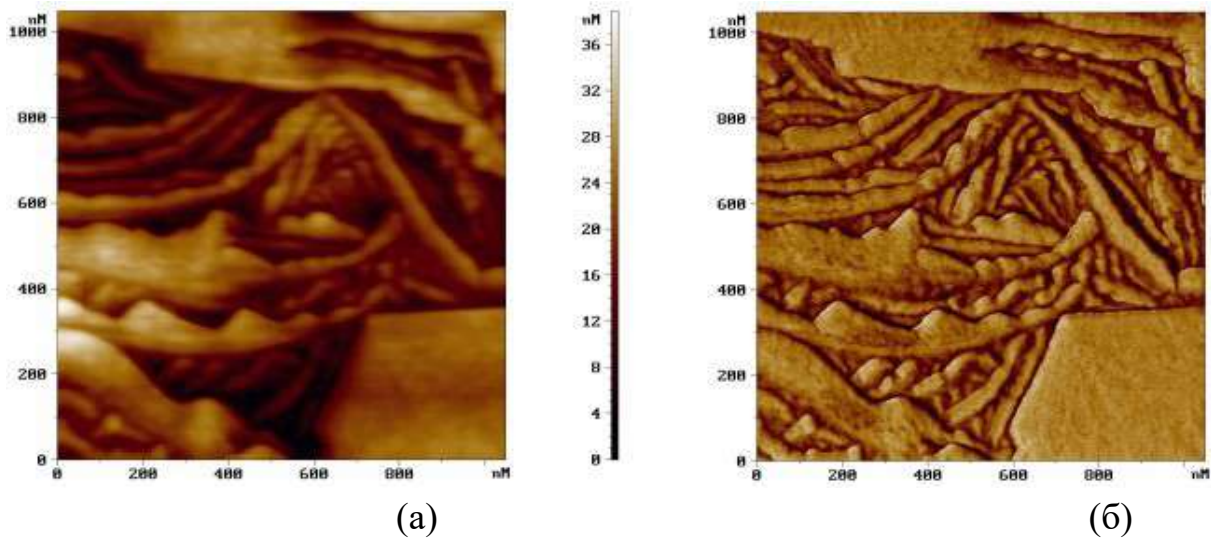


Рис. 18.24 - АСМ зображення ділянки поверхні плівки поліетилену, отримані в "напівконтактному" ("tapping mode") режимі: а - рельєф поверхні, отриманий у режимі постійної амплітуди; б - відповідний розподіл фазового контрасту

## 19. Електросилова мікроскопія

В електросиловій мікроскопії для одержання інформації про властивості поверхні використовується електрична взаємодія між зондом і зразком. Розглянемо систему, що складається із зондового датчика, у якої зонд має провідне покриття, і зразка, що представляє собою тонкий шар матеріалу на добре провідній підкладці.

Нехай між зондом і зразком подана постійна напруга  $U_0$  і змінна напруга  $U_{\sim}=U_1 \cdot \sin(\omega t)$ . Якщо тонкий шар на підкладці являє собою напівпровідник або діелектрик, то він може містити поверхневий заряд, так що на поверхні зразка існує розподіл потенціалу  $\varphi(x,y)$ . Напругу між зондом і поверхнею зразка можна представити у вигляді

$$U = U_0 + U_1 \sin(\omega t) - \varphi(x,y).$$

Система зонд – зразок має деяку електричну ємність  $C$ , так що енергія такої системи може бути представлена в наступному вигляді

$$E = \frac{CU^2}{2}.$$

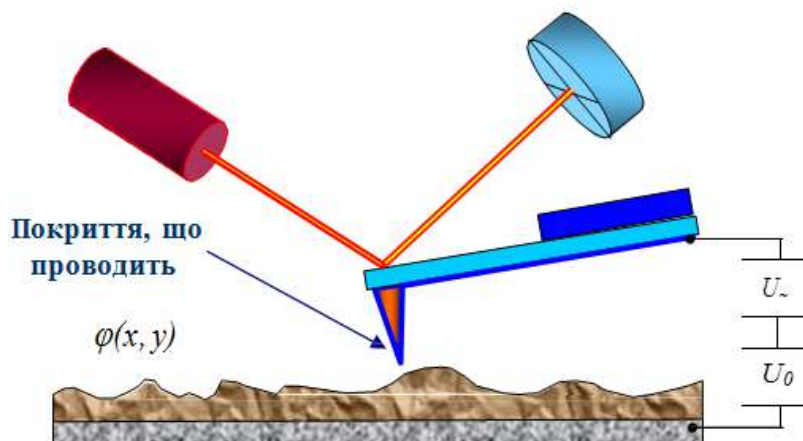


Рис. 19.1 - Схема виміру електричної взаємодії зонда зі зразком

Тоді електрична сила взаємодії зонда й зразка рівні

$$\vec{F} = -\text{grad}(E).$$

А її Z-компонента може бути представлена у вигляді

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z}.$$

Таким чином, Z-компонента електричної сили, що діє на зонд із боку зразка, дорівнює

$$F_z = -\left\{ \frac{1}{2} \left( (U_0 - \varphi(x,y))^2 + \frac{1}{2} U_1^2 \right) + [U_0 - \varphi(x,y)] \cdot U_1 \sin(\omega t) - \frac{1}{4} U_1^2 \cos(2\omega t) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z}.$$

З останнього вираження випливає, що сила взаємодії має три складові:

- постійну складову

$$F_{z(\omega=0)} = - \left\{ \frac{1}{2} \left( (U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2} U_1^2 \right) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z};$$

- складову на частоті  $\omega$

$$F_{z(\omega)} = - \left[ (U_0 - \varphi(x, y)) \cdot U_1 \sin(\omega t) \right] \times \frac{\partial C}{\partial z};$$

- складову на частоті  $2\omega$

$$F_{z(2\omega)} = \left\{ \frac{1}{4} U_1^2 \cos(2\omega t) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z}.$$

Детектування амплітуди коливань кантілевера на частоті  $2\omega$  дозволяє досліджувати розподіл уздовж поверхні величини  $C'_z(x, y)$  - похідної від ємності по координаті  $z$  (так звана ємнісна мікроскопія). За допомогою цього методу можна вивчати локальні діелектричні властивості приповерхніх шарів зразків. Для одержання високого дозволу в даній методиці необхідно, щоб електрична сила в системі зондовий датчик - зразок визначалася, в основному, взаємодією між зондом і поверхнею. Сила взаємодії зонда з поверхнею на основі простої моделі плоского конденсатора може бути представлена у вигляді

$$F_{PS} = - \frac{1}{2} U^2 \frac{\partial C}{\partial z} \cong - \frac{1}{2} \alpha U^2 \frac{\pi R^2}{h^2},$$

де  $\alpha$  – постійна величина,  $R$  – характерний радіус закруглення кінчика зонда,  $h$  – відстань зонд-поверхня (або товщина плівки діелектрика на провідній підкладці). З іншої сторони сила, що діє на кантілевер з боку зразка

$$F_{CS} = - \frac{1}{2} U^2 \frac{\partial C}{\partial z} \cong - \frac{1}{2} \alpha U^2 \frac{LW}{H^2},$$

де  $\alpha$  – постійна величина,  $L$  - довжина кантілевера,  $W$  - ширина кантілевера,  $H$  - відстань до поверхні (визначається розмірами зонда).

З умови  $F_{PS} < F_{CS}$  випливає

$$h = \sqrt{\frac{\pi R^2 H^2}{LW}}.$$

Звідси для типових значень параметрів зондових датчиків ( $L \sim 100$  мкм,  $W \sim 30$  мкм,  $H \sim 30$  мкм,  $R \sim 10$  нм) можна одержати наступну оцінку:  $h < 10$  нм.

Оскільки сама величина  $\partial C / \partial z$  залежить від відстані зонд-зразок, для дослідження діелектричних властивостей зразків застосовується двопрхідна методика. У кожному рядку сканування проводиться наступна процедура. На першому проході за допомогою п'єзовібратора збуджуються коливання кантілевера на частоті, близькій до резонансної частоти  $\omega_0$ , і знімається АСМ зображення рельєфу в "напівконтактному" режимі. Потім зондовий датчик

віддаляється від поверхні на відстань  $z_0$ , між зондом і зразком подається змінна (на частоті  $\omega = \omega_0$ ) напруга, і здійснюється повторне сканування (рис. 19.2). На другому проході датчик рухається над поверхнею по траєкторії, що повторює рельєф зразка. Оскільки в процесі сканування локальна відстань між зондовим датчиком і поверхнею в кожній крапці постійна, зміни амплітуди коливань кантилевера на частоті  $2\omega$  будуть пов'язані зі зміною ємності системи зонд-зразок внаслідок зміни діелектричних властивостей зразка.

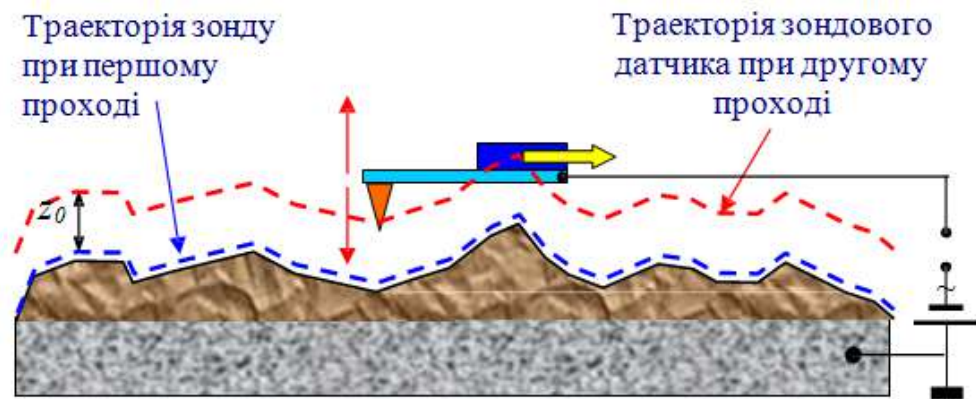


Рис. 19.2 - Двопрохідна методика ЕСМ

Таким чином, підсумковий ЕСМ кадр являє собою двовимірну функцію  $S'_z(x,y)$ , що характеризує локальні діелектричні властивості зразка.

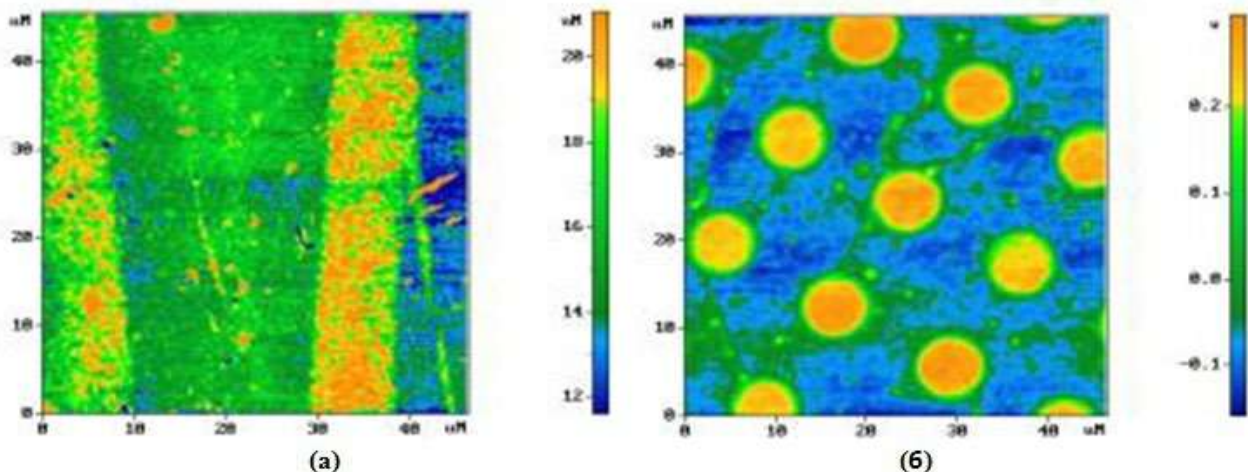


Рис. 19.3 - Рельєф поверхні (а) і розподіл поверхневого потенціалу (б) плівки азобензолу

Детектування сигналу на частоті  $\omega$  дозволяє вивчати розподіл поверхневого потенціалу  $\varphi(x,y)$  (так званий метод Кельвіна). Для цього при скануванні зразка на другому проході в кожній крапці проводиться наступна процедура. За

допомогою джерела постійної напруги підбирається величина  $U_0$  таким чином, щоб амплітуда коливань кантілевера на частоті  $\omega$  ставала рівною нулю. Це відбувається в тому випадку, якщо  $U_0 = \varphi(x,y)$  у даній крапці поверхні. На рис. 19.3. як приклад наведений АСМ зображення рельєфу поверхні й розподіл поверхневого потенціалу для композитної плівки, що містить азобензол. На зображенні поверхневого потенціалу виділяються молекули азобензолу, що мають сильний дипольний момент.

## 20. Магнітно-силова мікроскопія

Магнітно-силовий мікроскоп (МСМ) був винайдений І. Мартіном і К. Вікрамасингхом в 1987 р. для дослідження локальних магнітних властивостей зразків.

Даний прилад являє собою атомно-силовий мікроскоп, у якого зонд покритий шаром феромагнітного матеріалу з питомою намагніченістю  $\vec{M}(\vec{r})$ .

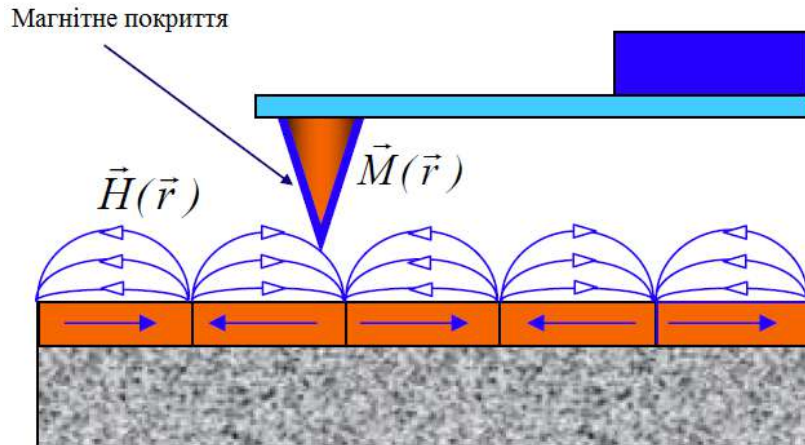


Рис. 20.1 - Зонд МСМ у магнітному полі зразка

У загальному випадку опис взаємодії зонда МСМ із полем зразка  $\vec{H}(\vec{r})$  являє собою досить складне завдання. У якості найпростішої моделі розглянемо МСМ зонд у вигляді одиночного магнітного диполя, що характеризується магнітним моментом  $\vec{m}$ . Потенційна енергія такої системи дорівнює

$$w = -(\vec{m}\vec{H}).$$

У поле  $\vec{H}$  на магнітний диполь діє сила  $\vec{f} = -\text{grad}(w) = \vec{\nabla}(\vec{m}\vec{H})$  і момент сил, рівний  $\vec{N} = [\vec{m}\vec{H}]$ .

В однорідному магнітному полі сила  $\vec{f} = 0$ , так що на диполь діє лише момент сил, який розвертає магнітний момент  $\vec{m}$  уздовж поля. У неоднорідному полі диполь втягується в область із більшою напруженістю  $\vec{H}$ .

У загальному випадку магнітний момент зонда МСМ можна представити як суперпозицію диполів виду

$$\vec{M}(\vec{r})dV,$$

де  $\vec{M}$  - питома намагніченість магнітного покриття,  $dV$  - елементарний об'єм.

Тоді повна енергія магнітної взаємодії зонда й зразка може бути представлена (див. рис. 20.2) у наступному виді



$$W_{\text{mag}} = - \int_{V_P} \vec{M}(\vec{r}') \cdot \vec{H}(\vec{r} + \vec{r}') dV'$$

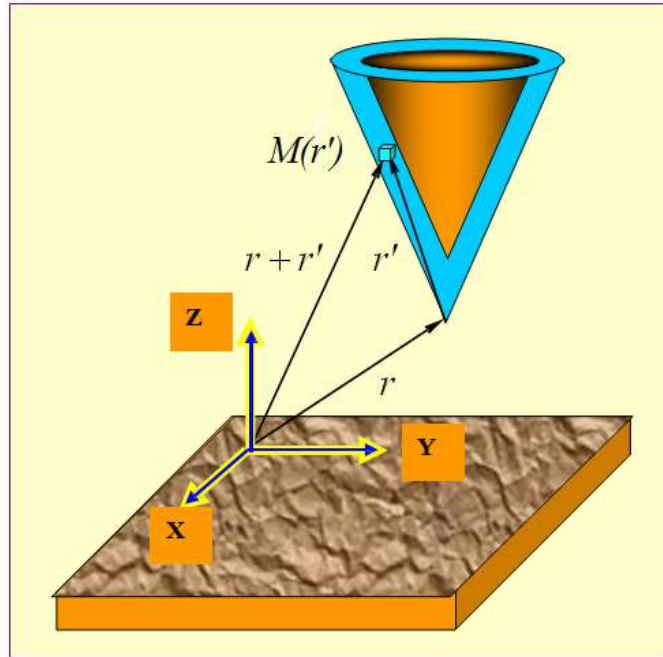


Рис. 20.2 - Взаємодія МСМ зонда з магнітним полем зразка

(інтегрування проводиться по магнітному шару зонда).

Звідси сила взаємодії зонда з полем зразка дорівнює

$$\vec{F} = -\text{grad}(W_{\text{mag}}) = \int_{V_P} \vec{\nabla}(\vec{M}\vec{H}) dV'$$

Відповідно Z-компонента сили

$$F_z = -\frac{\partial W_{\text{mag}}}{\partial z} = \int_{V_P} \left( M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) dV'$$

Для одержання МСМ зображень зразків застосовуються квазістатичні й коливальні методики.

### 20.1. Квазістатичні методики МСМ

МСМ зображення поверхні зразків, що мають слабо розвинутий рельєф поверхні, одержують у такий спосіб. Під час сканування зондовий датчик переміщається над зразком на деякій відстані  $h = \text{const}$ . При цьому величина вигину кантилевера, що реєструється оптичною системою, записується у вигляді МСМ зображення  $F(x,y)$ , що представляє собою розподіл сили магнітної взаємодії зонда зі зразком.

Для МСМ досліджень магнітних зразків із сильно розвиненим рельєфом поверхні застосовується двопрхідна методика. У кожному рядку сканування

проводиться наступна процедура. На першому проході знімається АСМ зображення рельєфу в контактному або "напівконтактному" режимі. Потім зондовий датчик віддаляється від поверхні на відстань  $z_0$ , і здійснюється повторне сканування (рис. 20.3). Відстань  $z_0$  вибирається таким чином, щоб сила Ван-Дер-Ваальса була менше сили магнітної взаємодії.

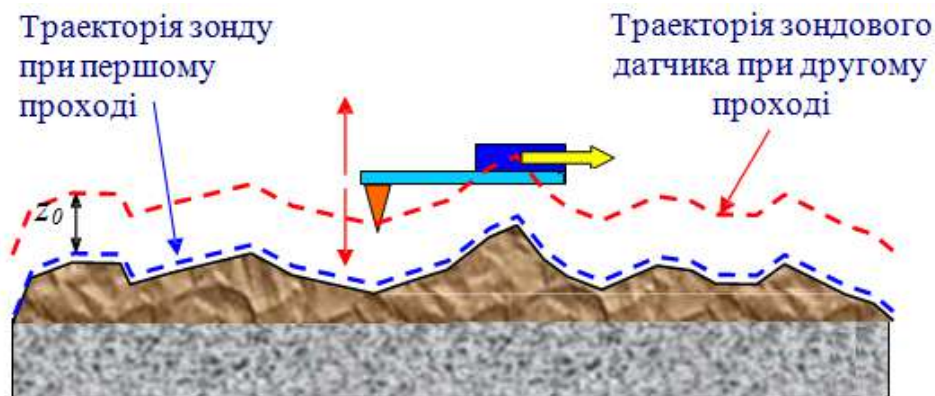


Рис. 20.3 - Двопрохідна методика одержання МСМ зображення

На другому проході датчик переміщається над поверхнею по траєкторії, що повторює рельєф зразка. Оскільки в цьому випадку локальна відстань між зондовим датчиком і поверхнею в кожній крапці постійна, зміни вигину кантилевера в процесі сканування пов'язані з неоднорідністю магнітних сил, що діють на зонд із боку зразка. Таким чином, підсумковий МСМ кадр являє собою двовимірну функцію  $F(x,y)$ , що характеризує розподіл сили магнітної взаємодії зонда зі зразком.

## 20.2. Коливальні методики МСМ

Застосування коливальних методик у магнітно-силовій мікроскопії дозволяє реалізувати більшу (у порівнянні із квазістатичними методиками) чутливість і одержувати більш якісні МСМ зображення зразків. Як було показано в розділі, присвяченому безконтактній методиці АСМ, наявність градієнта сили приводить до зміни резонансної частоти, а, отже, до зрушення АЧХ і ФЧХ системи зонд-зразок. Дані зміни резонансних властивостей системи використовуються для одержання інформації про неоднорідний розподіл намагніченості на поверхні зразків. У випадку магнітної взаємодії зонда з поверхнею зрушення резонансної частоти коливного кантилевера буде визначатися похідною по координаті  $z$  від величини  $F_z$

$$F'_z = \frac{\partial F_z}{\partial z} = \int_{V_P} \vec{M}(\vec{r}) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{H}(\vec{r} + \vec{r}') dV'$$

Або в покомпонентному вигляді

$$F'_z = \frac{\partial F_z}{\partial z} = \int_{V_P} \left( M_x \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + M_y \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + M_z \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \right) dV.$$

Для одержання МСМ зображення поверхні використовується двопрхідна методика. За допомогою п'єзовібатора збуджуються коливання кантілевера на частоті  $\omega$  поблизу резонансу. На першому проході в "напівконтактному" режимі записується рельєф поверхні. На другому проході зондовий датчик рухається над зразком по траєкторії, відповідній до рельєфу, так, що відстань між ним і поверхнею в кожній крапці дорівнює величині  $z_0 = \text{const}$ , заданій оператором. МСМ зображення формується за допомогою реєстрації змін амплітуди або фази коливань кантілевера.

Амплітуда й фаза коливань кантілевера можуть бути представлені (за умови, що варіації  $F'_z$  уздовж поверхні невеликі) у такий спосіб

$$A(F'_z) = A(F'_{z0}) + A'_{F'_z}(F'_z)|_{F'_{z0}} \Delta F'_z,$$

$$\varphi(F'_z) = \varphi(F'_{z0}) + \varphi'_{F'_z}(F'_z)|_{F'_{z0}} \Delta F'_z.$$

Тоді зміни амплітуди й зрушення фази коливань, пов'язані з варіаціями градієнта сили, будуть рівні

$$\Delta A = A_{F'_z}(F'_z) - A(F'_{z0}) = A'_{F'_z}(F'_z)|_{F'_{z0}} \Delta F'_z,$$

$$\Delta \varphi = \varphi_{F'_z}(F'_z) - \varphi(F'_{z0}) = \varphi'_{F'_z}(F'_z)|_{F'_{z0}} \Delta F'_z.$$

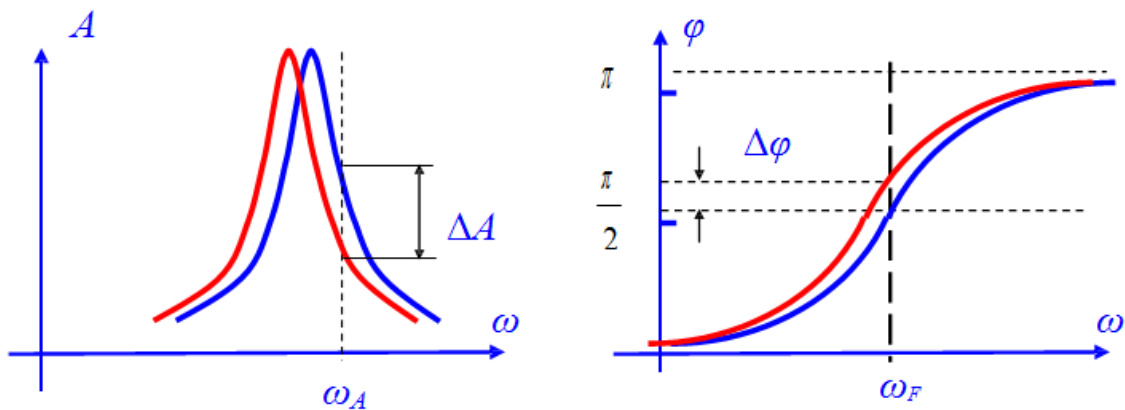


Рис. 20.4 - Зміна амплітуди й фази коливань при зміні градієнта сили

Коефіцієнти перед  $\Delta F'_z$  визначають чутливість амплітудного й фазового методів виміру. Максимум чутливості досягається при певних частотах порушення кантілевера. Для амплітудних вимірів ця частота становить

$$\omega_A = \omega_0 \sqrt{\left(1 - \frac{F'_{z0}}{k}\right) \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}}\right)},$$

при цьому

$$A'_{F'_z}(\omega_A, F'_{z0}) = -\frac{8\sqrt{2} Q^2}{\sqrt{27} k}.$$

Для фазових вимірів максимум чутливості досягається, коли частота порушення кантілевера збігається з резонансною частотою системи зонд-зразок

$$\omega_F = \omega_0 \sqrt{\left(1 - \frac{F'_{z0}}{k}\right)},$$

при цьому

$$\varphi'_{F'_z}(\omega_F, F'_{z0}) = \frac{Q}{k}.$$

Як приклад на рис. 20.5 представлені МСМ зображення поверхні магнітного диска, отримані за допомогою різних методик.

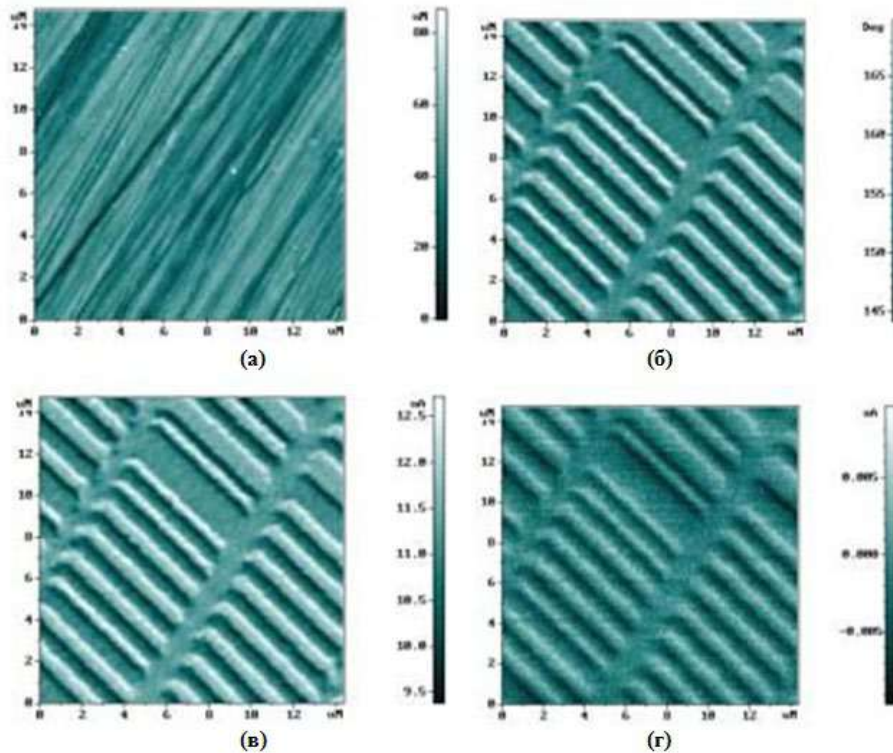


Рис. 20.5 - МСМ дослідження поверхні магнітного диска: а – АСМ зображення рельєфу поверхні; б – МСМ зображення фазового контрасту; в – МСМ зображення амплітудного контрасту; г – МСМ зображення розподілу сили взаємодії зонда з поверхнею

Контраст на МСМ зображеннях зв'язаний, в остаточному підсумку, з розподілом намагніченості в зразку. Особливості формування МСМ зображень магнітних структур можна проілюструвати за допомогою модельних розрахунків у наближенні диполь - дипольної взаємодії. У цьому випадку

магнітний зразок розбивається на елементарні об'єми, намагніченість яких описується магнітними диполями  $\vec{m}_s^j$  (рис. 20.6). Зонд у найпростішому випадку може бути представлений у вигляді окремого диполя  $\vec{m}_p$ . Тоді Z-компонента градієнта сили запишеться в такий спосіб

$$\frac{\partial}{\partial z} F_z(\vec{r}) = \sum_j (\vec{m}_p \vec{\nabla}) \frac{\partial}{\partial z} H_z^j(\vec{r} - \vec{r}_s^j),$$

де магнітне поле  $j$ -того диполя зразка в кінці кінчика зонда дорівнює

$$H_z^j(\vec{r} - \vec{r}_s^j) = \frac{3\vec{m}_s^j(z - z_{s0}^j) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s^j)}{|\vec{r} - \vec{r}_s^j|^5} - \frac{m_{sz}^j}{|\vec{r} - \vec{r}_s^j|^3}.$$

Переміщаючи зонд над магнітною структурою на деякій висоті й розраховуючи в кожній крапці зрушення фази  $\Delta\varphi = QF'_z/k$ , можна змодельовати MCM зображення.

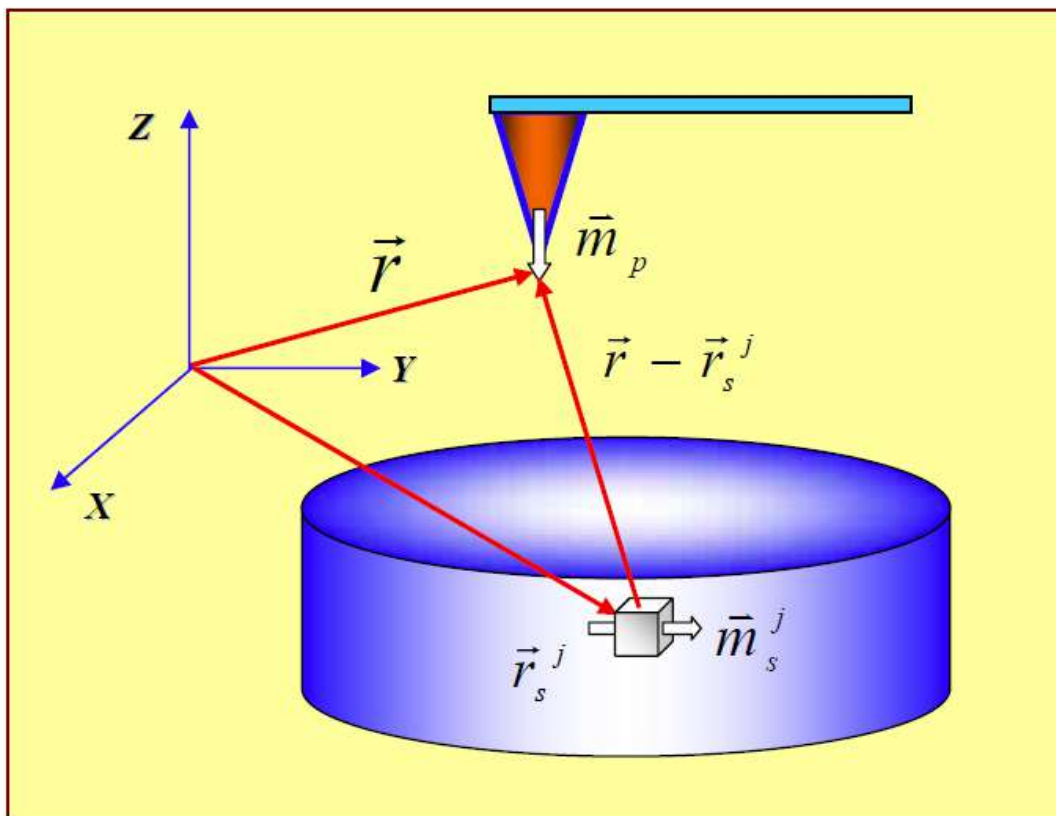


Рис. 20.6 - Взаємодія зонда зі зразком у дипольному наближенні

На рис. 20.7 як приклад представлений результати модельних розрахунків MCM зображення для однорідно намагніченої частки у вигляді еліптичного циліндра.

Експериментальне MCM зображення впорядкованого масиву магнітних часток еліптичної форми наведено на рис. 20.8.

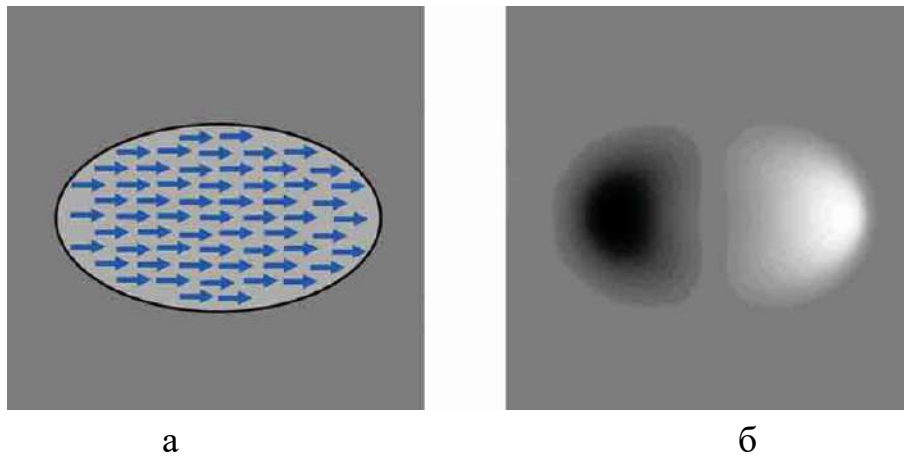


Рис. 20.7- Моделювання МСМ зображення однорідно намагніченої частки:  
 а - розподіл намагніченості в частці; б – відповідне МСМ зображення.

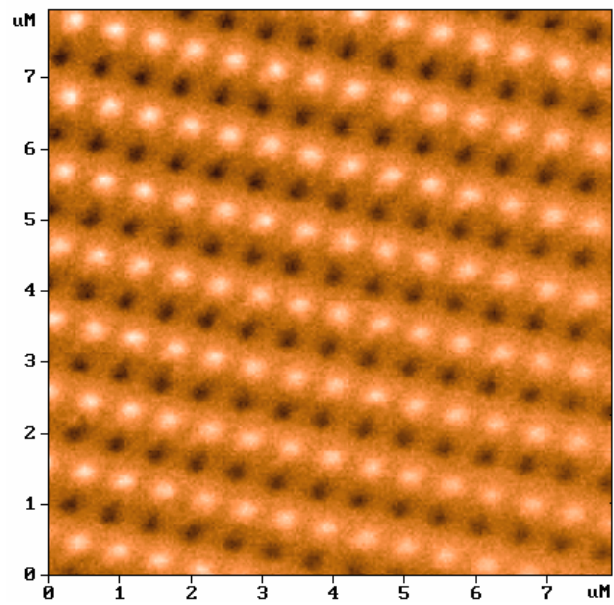


Рис. 20.8 - МСМ зображення масиву магнітних наночастинок, сформованих методом інтерференційного лазерного відпалу плівок Fe-Cr

## 21. Система керування АСМ, ЕСМ, МСМ (коливальні методики)

Спрощена схема системи керування АСМ, ЕСМ, МСМ, представлена на рис. 21.1. Електронні ключі К1 – К5 управляються напругами з вихідного регістру (ВР) і служать для конфігурування системи керування. Генератор (Г) формує гармонійні сигнали для порушення коливань кантілевера. Величина амплітуди й значення частоти сигналу генератора задаються за допомогою двоканального ЦАП-Г. Механічні коливання кантілевера збуджуються за допомогою п'єзовібратора (ПВ). Амплітуда й фаза цих коливань детектується за допомогою синхронного детектора (СД).

На першому етапі виміряються амплітудно-частотна (АЧХ) і фазо-частотна (ФЧХ) характеристики кантілевера у вільному стані (далеко від поверхні). Для цього ключ К2 замикається, і синусоїдальна напруга з генератора подається на п'єзовібратор і одночасно в якості опорної напруги на синхронний детектор. Коливання кантілевера приводять до того, що струм фотодіода буде містити змінну складову на частоті порушення. За допомогою ЦАП-Г формується пилоподібна керуюча напруга, яка перебудовує частоту генератора в обраному оператором діапазоні. Напруга з фотодіода підсилюється попереднім підсилювачем і подається на синхронний детектор. Амплітуда й фаза сигналу (синхронно з напругою ЦАП-Г) записуються за допомогою АЦП у пам'ять комп'ютера. Потім АЧХ і ФЧХ характеристики візуалізуються на екрані монітора засобами комп'ютерної графіки.

АСМ зображення поверхні в безконтактному й "напівконтактному" режимах коливань кантілевера формуються в такий спосіб. За допомогою генератора (Г) задається частота змушених коливань кантілевера поблизу резонансу. Амплітуда цих коливань детектується за допомогою синхронного детектора, і напруга  $U$ , пропорційна амплітуді, надходить на вхід схеми порівняння (СС). На інший вхід схеми порівняння подається напруга, що задається оператором за допомогою ЦАП-Set  $U_0$ , відповідна до амплітуди коливань, яку повинна підтримувати система зворотного зв'язку ( $U_0 < U$ ). При замиканні петлі зворотного зв'язку сканер буде підсувати зразок до зонда доти, поки амплітуда коливань кантілевера не зменшиться настільки, що напруга  $U$  стане рівним  $U_0$ . При скануванні зразка амплітуда коливань підтримується на заданому рівні, як і напруга в ланцюзі зворотного зв'язку, та записується в якості АСМ зображення в пам'яті комп'ютера. Як було показано вище, амплітуда коливань зменшується за рахунок зрушення АЧХ, обумовленого градієнтом сили взаємодії зонда з поверхнею. Тому АСМ зображення, одержуване при скануванні зразка в режимі постійної амплітуди коливань кантілевера, являє собою

поверхню постійного градієнта сили, яка, під час відсутності електричних і магнітних взаємодій, визначається силами Ван-Дер-Ваальса й з великою точністю збігається з рельєфом поверхні. Одночасно з рельєфом поверхні часто реєструють фазу коливань кантилевера. Це дозволяє будувати АСМ зображення фазового контрасту й аналізувати пружні властивості поверхні при "напівконтактному" режимі коливань кантилевера.

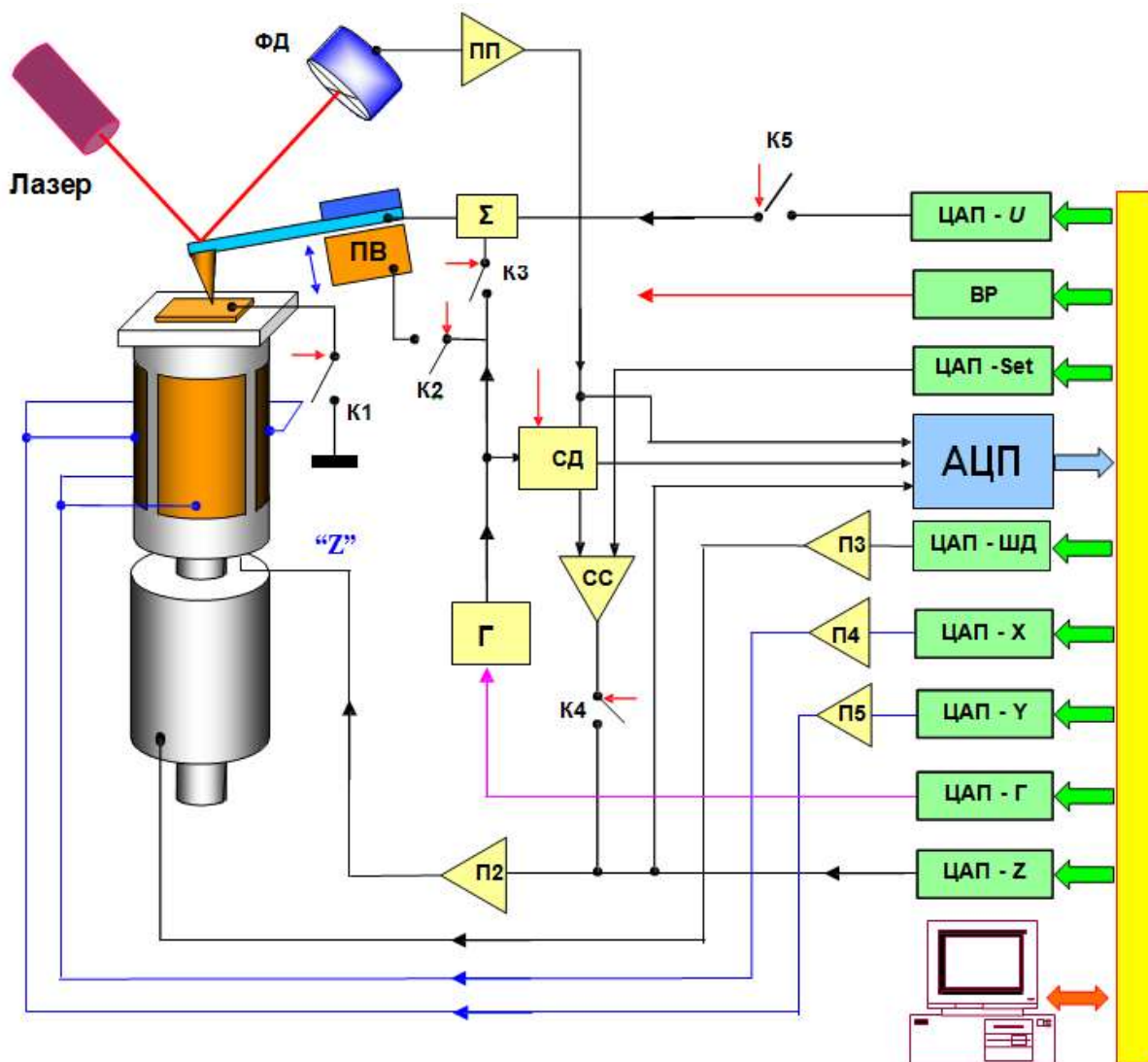


Рис. 21.1 - Спрощена схема системи керування АСМ, ЕСМ, МСМ

Дослідження магнітних зразків проводяться за допомогою спеціальних зондів з магнітним покриттям. Для одержання магнітних зображень застосовується двопрхідна методика. У кожному рядку сканування на першому проході реєструється рельєф поверхні в "напівконтактному" режимі коливань кантилевера. На другому проході зворотний зв'язок розривається, і при скануванні за допомогою ЦАП-Z зондовий датчик проводиться над зразком на деякій висоті по траєкторії, що повторює рельєф даної ділянки поверхні.



Оскільки середня відстань між зондом і зразком у кожній крапці постійна, зміни амплітуди й фази коливань кантілевера будуть зв'язані тільки зі зміною градієнта магнітної сили, що діє між зондом і поверхнею.

Використання провідних зондів дозволяє досліджувати локальні електричні властивості зразків методом ЕСМ. У цьому випадку змінна напруга з генератора (Г) і постійна напруга із ЦАП-У сумуються й подаються на зонд. Зразок заземлюється за допомогою ключа К1. Коливання кантілевера збуджуються під дією періодичної електричної сили між зондом і зразком. Амплітуда й фаза коливань на частоті порушення й на подвоєній частоті детектуються за допомогою синхронного детектора. При дослідженні неорідностей електричної взаємодії зонда зі зразком також застосовуються двопрхідні методики. На першому проході реєструється рельєф ділянки поверхні. На другому проході зондовий датчик рухається по траєкторії, відповідній до рельєфу, на деякій відстані над поверхнею. При цьому зміна амплітуди сигналу з фотодіода на подвоєній частоті записується у пам'ять комп'ютера як розподіл похідної електричної ємності системи зонд-зразок  $C'_z(x,y)$ . Для визначення локального потенціалу поверхні методом Кельвіна в кожній крапці сканування постійна складова напруги змінюється за допомогою ЦАП-У доти, поки амплітуда коливань на частоті порушення (аналізована комп'ютером) не стане рівною нулю. Відповідна до даної умови напруга записується у пам'ять для формування файлу розподілу поверхневого потенціалу  $\varphi(x,y)$ .

## 22. Ближньопольна оптична мікроскопія

Традиційні методи одержання оптичних зображень об'єктів мають істотні обмеження, пов'язані з дифракцією світла. Одним з основних законів оптики є існування так званої дифракційної межі, яка встановлює мінімальний розмір ( $R$ ) об'єкта, зображення якого може бути побудоване оптичною системою при використанні світла з довжиною хвилі  $\lambda$

$$R \approx \frac{\lambda}{2n},$$

де  $n$  - показник переломлення середовища.

Для оптичного діапазону довжин хвиль граничний розмір становить величину порядку 200÷300 нм. У ближньопольній оптичній мікроскопії використовуються інші принципи побудови зображення об'єкта, які дозволяють подолати труднощі, пов'язані з дифракцією світла, і реалізувати просторову роздільну здатність на рівні 10 нм і краще.

Ближньопольний оптичний мікроскоп (БОМ) був винайдений Дитером Полем (лабораторія фірми ІВМ, м. Цюріх, Швейцарія) в 1982 році відразу слідом за винаходом тунельного мікроскопа. В основі роботи даного приладу використовується явище проходження світла через субволнові діафрагми (отвору з діаметром багатоменше довжини хвилі падаючого випромінювання).

При проходженні світла через субволновий отвір спостерігається ряд особливостей. Електромагнітне поле в області діафрагми має складну структуру. Безпосередньо за отвором на відстанях  $Z < 100a$  розташовується так звана близька зона, у якій електромагнітне поле існує, в основному, у вигляді еванесцентних мод (мод, що не поширюються), локалізованих поблизу поверхні діафрагми. В області відстаней  $Z > 100a$  розташовується далека зона, у якій спостерігаються лише випромінювальні моди.

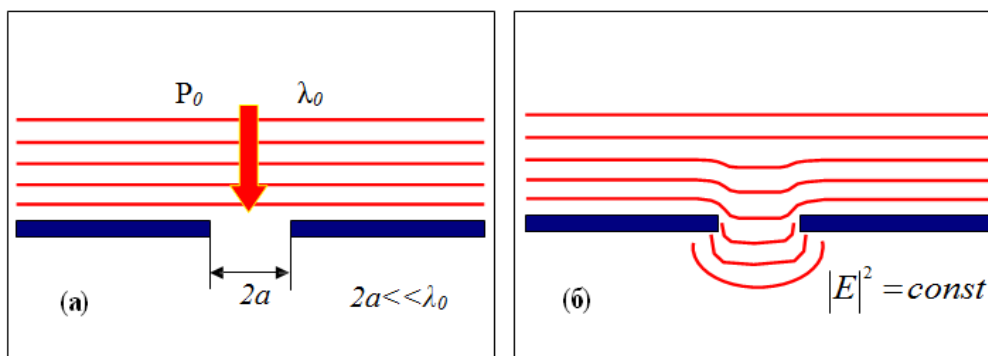


Рис. 22.1 - Проходження світла через отвір в екрані із субволновою апертурою (а) та лінії постійної інтенсивності оптичного випромінювання в області субволнового отвору (б)

Потужність випромінювання за субволновою діафрагмою в далекій зоні може бути оцінена по наступній формулі

$$P_{tr} = \frac{128}{27\pi} k^4 a^6 W_0,$$

де  $k$  – хвильовий вектор,  $W_0$  – щільність потужності падаючого випромінювання.

Оцінки показують, що для випромінювання з довжиною хвилі порядку  $\lambda = 500$  нм і діафрагми з отвором  $\sim 5$  нм потужність випромінювання в далекій зоні становить близько величин  $10^{-10}$  від потужності падаючого випромінювання. Тому, на перший погляд, здається, що використання малих отворів для побудови растрових оптичних зображень досліджуваних зразків практично неможливо. Однак, якщо помістити досліджуваний об'єкт безпосередньо за отвором у близькій зоні, то внаслідок взаємодії еванесцентних мод зі зразком частина енергії електромагнітного поля переходить у випромінювальні моди, інтенсивність яких може бути зареєстрована оптичним фотоприймачем. Таким чином, ближньопольне зображення формується при скануванні досліджуваного зразка діафрагмою із субволновим отвором і реєструється у вигляді розподілу інтенсивності оптичного випромінювання залежно від положення діафрагми  $I(x,y)$ . Контраст на БОМ зображеннях визначається процесами відбиття, переломлення, поглинання й розсіювання світла, які, у свою чергу, залежать від локальних оптичних властивостей зразка.

### 22.1. Зонди БОМ на основі оптичного волокна

На сьогоднішній день існує кілька схем реалізації ближньопольного оптичного мікроскопа. Найбільш широке застосування знайшли БОМ із зондами на основі оптичного волокна, що представляє собою аксиально-симетричний оптичний хвилевід з матеріалів з одмінними показниками переломлення (рис. 22.2).

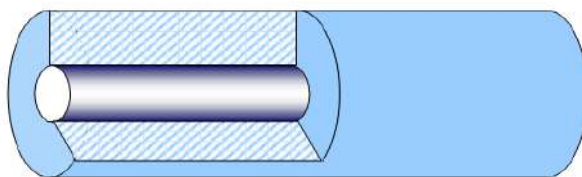


Рис. 22.2 - Схематичне зображення будови оптичного волокна

Оптичне волокно складається із серцевини (core) і оболонки (cladding). Зовні волокно покривається захисним шаром. Серцевина й оболонка виготовляються, як правило, з особливого кварцового скла. При цьому скло, використовуване для оболонки, має менший показник переломлення, ніж скло для серцевини. (На практиці показник переломлення скла регулюється з

допомогу легуючих добавок, так що коефіцієнти переломлення серцевини й оболонки різняться на величини порядку 1%). Така система, внаслідок явища повного внутрішнього відбиття, дозволяє локалізувати оптичне випромінювання в області серцевини й практично без втрат транспортувати його на великі відстані.

Зонди для БОМ виготовляються в такий спосіб. Очищений від захисного шару кінець оптичного волокна поринають у розчин, що складається з двох рідин, що не змішуються, – суміш HF,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , яка є травником для кварцу, й рідина з меншою щільністю, наприклад, толуол. Толуол розташовується поверх травника й служить для формування меніска змочування на границі толуол-травник-волокно (Рис. 22.3, а). У міру травлення товщина волокна зменшується, що приводить до зменшення висоти меніска. У результаті в процесі травлення на кінці волокна відбувається формування конусоподібного вістря (рис. 22.3, б) з характерними розмірами менше 100 нм. Потім кінчик зонда покривається тонким шаром металу. Покриття наноситься за допомогою вакуумного напилювання під кутом порядку  $30^\circ$  до осі волокна, так що на кінчику вістря в області тіні залишається незапилена ділянка малої апертури, який і є ближньопольним джерелом випромінювання. Оптимальний кут при вершині зондів становить порядку  $20^\circ$ .

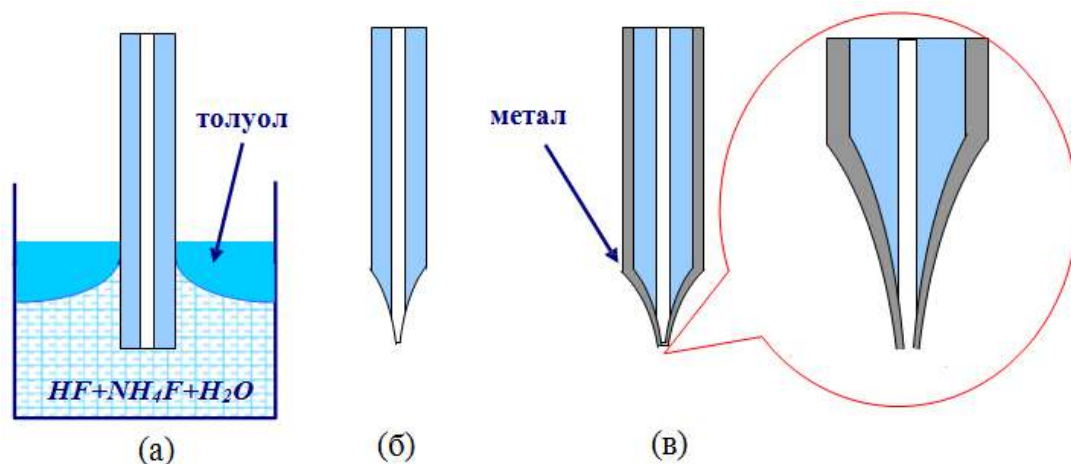


Рис. 22.3 - Виготовлення БОМ зондів на основі оптичного волокна:  
 а – хімічне травлення волокна; б – вид кінчика волокна після травлення;  
 в – напилювання тонкої плівки металу

## 22.2. «Shear-force» метод контролю відстані зонд-поверхня

Для роботи БОМ необхідно втримувати зонд над поверхнею на відстанях порядку 10 нм і менш. Існують різні розв'язки даної проблеми, однак найбільш широке поширення одержали БОМ з так званим "shear force" методом контролю відстані між зондом і зразком.

Найчастіше застосовуються схеми "shear-force" контролю з використанням п'єзодатчика на основі кварцевого резонатора камертонного типу (рис. 22.4.). Зонд БОМ кріпиться до кварцевого резонатора за допомогою клею. Змушені коливання камертона на частоті, близькій до резонансної частоти системи зонд - кварцевий резонатор, збуджуються за допомогою додаткового п'єзовібратора. При цьому зонд робить коливальний рух паралельно поверхні зразка. Вимір сили взаємодії зонда з поверхнею проводиться за допомогою реєстрації зміни амплітуди й фази вигибних коливань кварцевого резонатора на частоті порушення (по змінній складовій напруги на електродах резонатора  $U(t)$ ). Теорія "shear force" контролю досить складна, і тут ми обмежимося лише якісними міркуваннями. При зближенні зонда й зразка спостерігаються кілька ефектів. По-перше, з'являється додаткова дисипативна взаємодія зонда з поверхнею за рахунок сил грузлого тертя (у тонкому прошарку повітря, що прилягає до поверхні, і в тонкому шарі адсорбованих молекул на поверхні зразка).

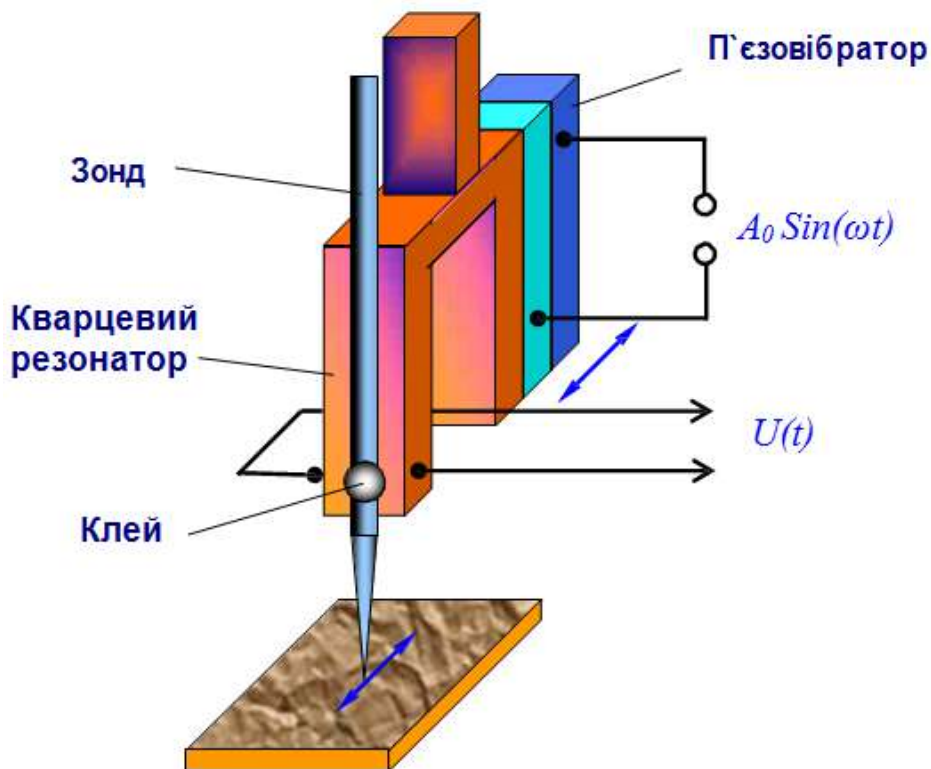


Рис. 22.4 - Схема "shear-force" датчика відстані зонд-поверхня на основі кварцевого резонатора камертонного типу

Це приводить до зменшення добротності системи, а, отже, до зменшення амплітуди коливань і розширенню АЧХ і ФЧХ системи зонд-резонатор на резонансній частоті. По-друге, при малих відстанях зонд-поверхня відбувається зміна моди коливань у системі зонд – резонатор. У вільному стані мода коливань

відповідає коливанням стрижня з вільним кінцем, а при зближенні зі зразком (у межі при торканні зонда поверхні) переходить у коливання стрижня із закріпленим кінцем. Це приводить до збільшення резонансної частоти в системі зонд-резонатор, тобто зрушенню АЧХ убік більш високих частот. Зміни амплітуди й фази вигибних коливань у системі зонд-резонатор використовуються як сигнали зворотного зв'язка для контролю відстані зонд-поверхня в ближньопольних оптичних мікроскопах.

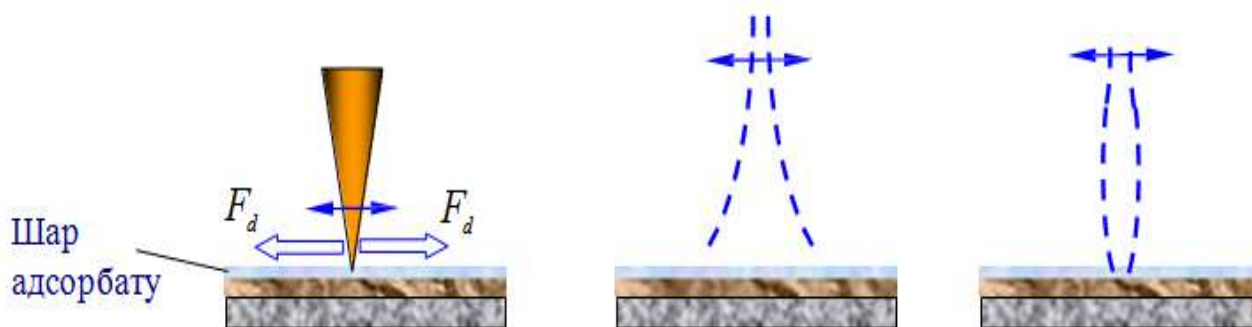


Рис. 22.5 - Дисипативні сили, що діють на зонд, і зміна моди коливань зонда поблизу поверхні зразка

### 22.3. Конфігурації БОМ

На практиці використовуються кілька конструктивних схем ближньопольного оптичного мікроскопа. Основні конфігурації БОМ показані схематично на рис. 22.6. Найбільше часто реалізується схема, у якій оптичне випромінювання лазера локалізується в просторі за допомогою волоконного зонда. Така схема дозволяє одержати максимальну потужність випромінювання в області субволнового отвору й проводити дослідження зразків як на відбиття (рис. 22.6, а), так і на просвіт (рис. 22.6, б). Для збільшення чутливості випромінювання, відбите від зразка або минуле крізь зразок, збирається на фотоприймачі за допомогою фокуруючого дзеркала або лінзи. Крім того, дана конфігурація БОМ широко використовується в експериментах по ближньопольній оптичній літографії.

В експериментах, коли потрібні високі рівні оптичного накачування (як, наприклад, при дослідженні локальних нелінійних властивостей зразків), реалізується схема, у якій потужне лазерне випромінювання направляється на досліджувану структуру, а приймання здійснюється за допомогою ближньопольного зонда (рис. 22.6, в, г).

На рис. 22.7 як приклад наведений АСМ/БОМ зображення напівпровідникової структури InAs/GaAs із квантовими крапками, отримане за допомогою мікроскопа, що працює за схемою, показаною на рис. 22.6, а.

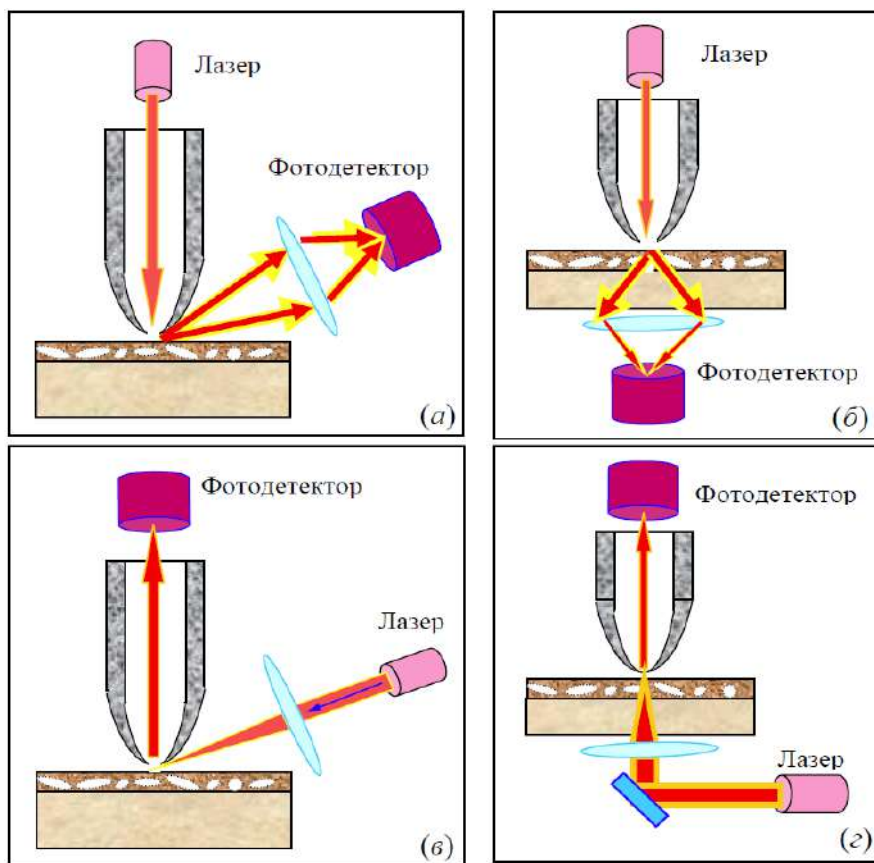


Рис. 22.6 - Можливі конфігурації ближньопольного оптичного мікроскопа

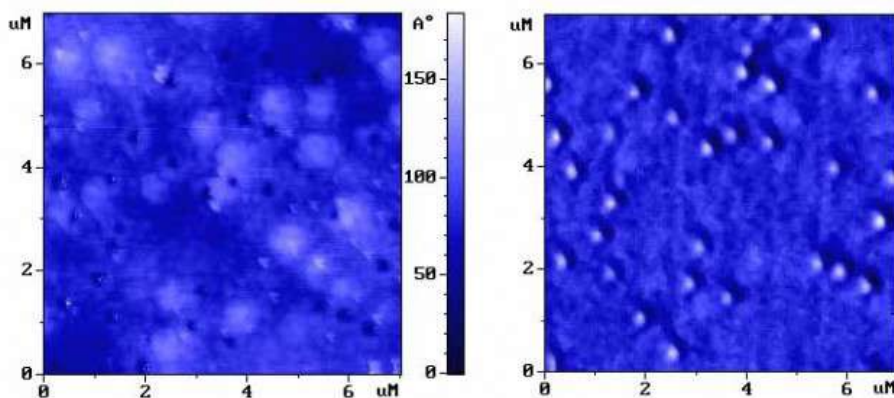


Рис. 22.7 - “Shear force” АСМ зображення поверхні (ліворуч) і ближньопольне оптичне зображення (праворуч) зразка із квантовими крапками InAs

В експерименті використовувався HeCd лазер ( $\lambda=442$  нм). Ближньопольне оптичне зображення зразка являє собою сукупність відбитого від поверхні зразка випромінювання й люмінесцентного випромінювання, відповідного до переходу між рівнями розмірного квантування в InAs крапках.

Цікава, але менш розповсюджена схема, у якій порушення структури й приймання ближньопольного випромінювання здійснюються через зонд мікроскопа, наведена на рис. 22.8.

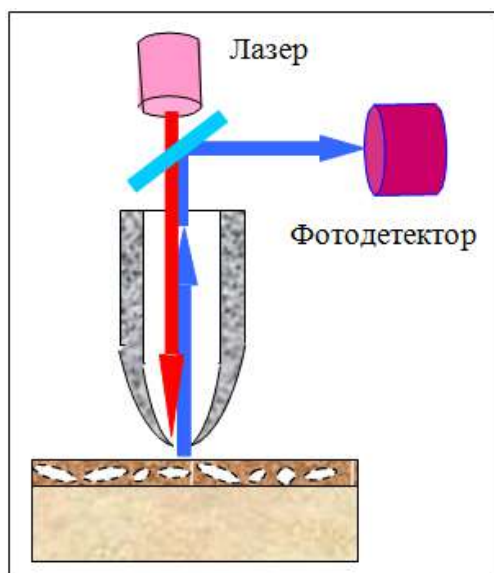


Рис. 22.8 - Схема БОМ, у якій засвічення зразка й приймання випромінювання здійснюються за допомогою того самого зонда

Таке сполучення ближньопольного джерела із ближньопольним приймачем є досить багатобічним методом, що забезпечують дуже високу просторову роздільну здатність. Однак у даній схемі випромінювання двічі проходить через субволновий отвір. Це приводить до того, що приходящий на фотоприймач сигнал має дуже низьку інтенсивність, і потрібні високочутливі методи його реєстрації. Сполучення БОМ з оптичним монохроматором дозволяє проводити локальні спектроскопічні дослідження зразків. Основні області застосування ближньопольних оптичних мікроскопів - це дослідження локальних оптичних і фотоелектричних властивостей напівпровідникових фоточутливих структур, дослідження біологічних об'єктів, нанотехнологія.



## 23. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Відмінні риси РФЕС:

- Дослідження приповерхніх шарів. Товщина аналізованого шару визначається середньою довжиною вільного пробігу  $\lambda$  (СДВП) фотоелектронів відносно непружних зіткнень, яка становить  $\lambda = 5-25 \text{ \AA}$  для металів і оксидів і  $\lambda = 40-100 \text{ \AA}$  для органічних матеріалів і полімерів.
- Неруйнуючий метод контролю поверхні: рентгенівське випромінювання не спричиняє пошкоджень зразка, що мають місце при іонній і електронній спектроскопії.
- Чутливість до локальної електронної густини. Аналіз хімічного складу зразків.

Хімічні зміни спостерігаються й в оже-спектроскопії, однак інтерпретувати їх складніше, оскільки кінетична енергія оже-електронів визначається енергіями трьох рівнів оже-переходу. Методи спектроскопії розсіяння повільних іонів та вторинної іонної мас-спектрометрії прямої інформації про хімічні зміни не дають. Тому РФЕС у цьому сенсі являє собою унікальний інструмент.

### 23.1. Фізичні принципи РФЕС

Метод заснований на явищі фотоефекта, тобто поглинанні речовиною рентгенівського випромінювання з енергією  $h\nu$  ( $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с} = 6.62 \times 10^{27} \text{ ерг}\cdot\text{с}$  – стала Планка,  $\nu$  – частота випромінювання) з наступною емісією фотоелектрона.

Рівняння фотоефекта, отримане Ейнштейном, що являє собою закон збереження енергії, для провідників має такий вигляд

$$h\nu = KE + BE_j + \phi, \quad (23.1)$$

де  $KE$  – кінетична енергія фотоелектрона,  $BE_j$  (від англ. binding energy) – енергія зв'язку електрона на електронному рівні  $j$  в атомі досліджуваної речовини, відносно рівня Фермі,  $\phi$  – робота виходу матеріалу вхідної щілини енергоаналізатору («робота виходу спектрометра»).

З рівняння (23.1) випливає, що рентгенівський квант може збудити будь-яку атомну оболонку з енергією зв'язку  $BE_j < h\nu$ , однак відмінність імовірностей фотоіонізації різних електронних оболонок приводить до неоднакової інтенсивності спектральних ліній.

Після фотоемісії на  $j$ -м рівні в атомі виникає вакансія. Такий стан є енергетично не вигідним, тому вона заповнюється електроном з більш високого енергетичного рівня  $k$ , у результаті чого виділяється енергія, що дорівнює різниці енергій зв'язку двох рівнів  $\Delta BE = BE_j - BE_k$ .

Ця енергія може бути або виділена у вигляді кванта електромагнітного

випромінювання  $h\nu = \Delta BE$  (такі електронні переходи називаються випромінювальними), або піти на іонізацію іншого електрона з рівня  $l$  за умови  $BE_l = \Delta BE$ . У результаті останнього процесу, названого оже-переходом за участю трьох електронних рівнів  $j, k$  і  $l$ , відбувається емісія оже-електрона з кінетичною енергією

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l - \phi. \quad (23.2)$$

У результаті в кінцевому стані після емісії оже-електрона атом перебуває у двічі іонізованому стані, на відміну від кінцевого стану при випромінювальному переході, який є однократно іонізованим. Схематичне зображення початкового й кінцевого станів описаних процесів показано на рис. 23.1.

Схема вимірювання енергії зв'язку в методі РФЕС для металевого зразка представлена на рис. 23.2. У тому випадку, коли між спектрометром і зразком є електричний контакт, відбувається вирівнювання рівня Фермі у всій системі «зразок-спектрометр» (рис. 23.2, а). Для провідних зразків відлік енергії зв'язки  $BE$  проводиться щодо рівня Фермі.

Кінетична енергія фотоелектрона, що залишає зразок, згідно (23.1), становить

$$KE = h\nu - BE - \phi, \quad (23.3)$$

тут  $\phi$  – робота виходу матеріалу зразка.

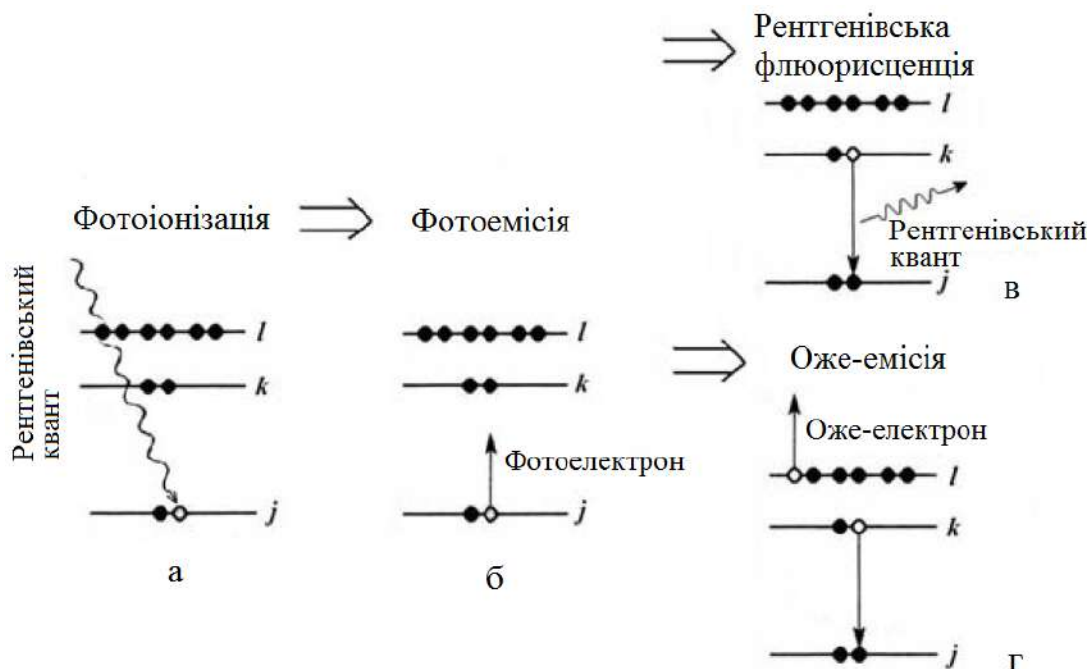


Рис. 23.1 - Схематичне зображення процесів фотоіонізації (а), фотоемісії (б), рентгенівської флюоресценції (в) і оже-рекомбінації (г)

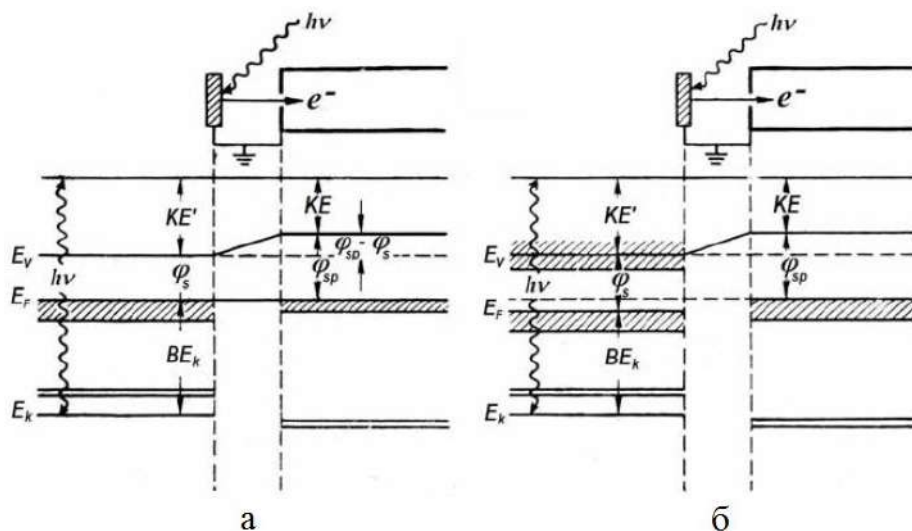


Рис. 23.2 - Схема вимірювання енергії зв'язку в РФЕС для металевого зразка в контакті зі спектрометром (а) і ізолюваного від контакту зі спектрометром (б):

$h\nu$  – квант рентгенівського випромінювання, поглинання якого супроводжується фотоіонізацією електронного рівня зразка  $E_k$ ;  $E_F$  – рівень Фермі зразка;  $E_v$  – рівень вакууму;  $\phi_s$  - робота виходу зразка;  $\phi_{sp}$  - робота виходу спектрометра;  $BE_k$  – енергія зв'язку електрона на рівні  $E_k$ , визначена щодо рівня Фермі зразка;  $KE'$  – кінетична енергія фотоелектрона, що залишає зразок;  $KE$  – кінетична енергія фотоелектрона, що реєструється енергоаналізатором.

Оскільки робота виходу матеріалу вхідної щілини спектрометра  $\phi_{sp}$  у загальному випадку не дорівнює роботі виходу матеріалу зразка, в області між зразком і вхідною щілиною спектрометра є електричне поле, дія якого на фотоелектрон приводить до зміни його кінетичної енергії. Різниця робіт виходу  $\phi - \phi_{sp}$  визначає відмінність у положенні рівнів вакууму  $E_{vac}$ , тобто рівнів енергії, для яких  $KE = 0$ , для фотоелектрона на виході зі зразка й на вході в аналізатор спектрометра. Це приводить до того, що вимірювана аналізатором кінетична енергія фотоелектрона  $KE'$  відрізняється від значення, обумовленого співвідношенням (23.3), на величину  $\phi - \phi_{sp}$ :

$$\begin{aligned} KE' &= h\nu - BE - \phi_{sp}, \\ KE' + \phi_{sp} &= KE + \phi. \end{aligned} \quad (23.4)$$

Таким чином, енергія зв'язку електрона може бути визначена з вимірюваної аналізатором кінетичної енергії  $KE'$  і відомого для спектрометра значення  $\phi_{sp}$  (яке визначається при калібруванні спектрометра, тобто вимірюванні положення відомої спектральної лінії еталонного зразка, наприклад, лінії золота  $Au4f_{7/2}$ ):

$$BE = h\nu - KE' - \phi_{sp}. \quad (23.5)$$

У випадку діелектричного або ізолюваного від контакту зі спектрометром зразка (рис. 23.2, б) співвідношення (23.5) стає невірним, оскільки положення рівнів Фермі в матеріалі спектрометра й зразка (для ізолюваного провідного зразка) уже не збігається (для діелектричного зразка поняття рівня Фермі втрачає зміст). До того ж, для таких зразків може мати місце ефект статичної зарядки, що приводить до появи додаткового потенціалу на поверхні зразка. Для визначення положень спектральних ліній у цьому випадку необхідне проведення процедури калібрування по відомій лінії в спектрі.

### 23.2. Якісний аналіз спектрів

Усі хімічні елементи різняться будовою атома. Вимірюючи енергію зв'язку електронів в атомах досліджуваної речовини (положення спектральних ліній), можна одержати інформацію про електронну структуру атома й, тим самим, ідентифікувати хімічні елементи. З цією метою спочатку одержують так званий оглядовий спектр зразка, тобто повний спектр кінетичних енергій фотоелектронів від  $KE = 0$  до  $KE = h\nu$ , що прописується для економії часу з низькою роздільною здатністю, що й дозволяє визначити енергії зв'язку основних фотоелектронних піків з точністю в кілька електронвольт. Далі для детального аналізу прописують окремі спектральні лінії (частковий спектр) у вузькому інтервалі енергій (звичайно  $\pm 5 \div 10$  еВ щодо положення піка) з більш високою роздільною здатністю. Будь-який елемент дає одну або більше спектральних ліній. Лінія з максимальною інтенсивністю називається основною і використовується для ідентифікації елемента в спектрі. Особливістю методу РФЕС є неможливість реєстрації в спектрах ліній водню й гелію.

Спектроскопічні позначення рівнів.

Стан електрона в атомі може бути описаний чотирма квантовими числами: головним квантовим числом  $n = 0, 1, 2, \dots$ ; орбітальним квантовим числом  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ , що визначають проекцію вектора орбітального моменту електрона  $\vec{l}$ ; спіновим квантовим числом  $s = \frac{1}{2}$  і квантовим числом  $j$ , що визначають величину повного моменту кількості руху електрона  $\vec{j}$ .

Спіни, орбітальні й повні моменти окремих електронів в атомі визначають величину сумарного спіну  $\vec{S}$ , орбітального  $\vec{L}$  і повного  $\vec{J}$  моменту атома. Існує кілька методів визначення повного моменту атома, що різняться способами підсумовування електронних моментів. Використання того або іншого методу залежить від сили електронної взаємодії в описуваному атомі. Розрізняють два граничні типи електронного зв'язку й відповідних правил підсумовування моментів.

Слабкий зв'язок (LS-зв'язок або рессел-саундерівський зв'язок). Даний тип

зв'язку найбільш адекватно описує атоми, у яких взаємодія орбітальних  $\vec{l}_j$  і власних  $\vec{s}_j$  моментів кількості руху електронів один з одним сильніше, чим взаємодія моментів  $\vec{l}_j$  і  $\vec{s}_j$  для кожного електрона окремо. Зв'язок орбітального й спінового моментів у цьому випадку називається слабким і є найпоширенішим у «легких» атомах з номером  $Z < 75$ . У цьому випадку вектори орбітального й спінового моментів електронів складаються окремо, утворюючи  $\vec{L} = \sum_{j=1}^N \vec{l}_j$  вектор сумарного орбітального моменту атома й сумарного спінового моменту атома  $\vec{S} = \sum_{j=1}^N \vec{s}_j$  ( $N$  – число електронів в атомі). Обидва сумарних моменту векторно складаються в повний момент атома  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

Сильний зв'язок (j-j зв'язок). Даний тип зв'язку реалізується, коли взаємодія  $\vec{l}_j$  і  $\vec{s}_j$  для кожного з електронів сильніша, ніж взаємодія окремо орбітальних і спінових моментів різних електронів між собою. Такий зв'язок існує переважно в «важких» елементах з атомним номером  $Z > 75$ .

Вектори орбітального й спінового моментів кожного електрона складаються, утворюючи вектор повного моменту електрона  $\vec{j}_j = \vec{l}_j + \vec{s}_j$ . Повний момент атома утворюється додаванням повних моментів усіх електронів  $\vec{J} = \sum_{j=1}^N \vec{j}_j$ . Метод сильного зв'язку лежить в основі термінології, використовуваної для опису оже- й фотоелектронних спектрів усіх елементів. Існує два основних способи позначення електронних рівнів: спектроскопічне й рентгенівське позначення (див. табл. 23.1). Спектроскопічні позначення описують стан електрона у вигляді  $n l_j$  (де для вказівки орбітального квантового числа  $l$  застосовуються латинські букви s, p, d, f і т.д. для  $l = 0, 1, 2, 3\dots$ ) і використовується для позначення фотоелектронних ліній у РФЕС. Рентгенівські позначення, засновані на рентгенівських індексах і спочатку введені для рентгенівської емісійної спектроскопії, використовуються для позначення піків оже-електронів як у методі РФЕС, так і в методі ОЕС.

### 23.3. Кількісний аналіз спектрів. Розрахунки інтенсивності

Інтенсивність рентгенівської фотоелектронної лінії залежить від декількох факторів, що можна представити в наступному вигляді:

$$I = A \cdot V \cdot C, \quad (23.6)$$

тут  $I$  - інтенсивність (кількість фотоелектронів, що випускаються в одиницю часу),  $A$  - характеристика процесу фотоіонізації (імовірність іонізації атома рентгенівським випромінюванням),  $V$  характеристика зразка (довжина вільного пробігу фотоелектронів у зразку),  $C$  - апаратний фактор (реєстрація фотоелектронів, що вилетіли зі зразка).

Розглянемо кожен складову.

Таблиця 23.1 - Рентгенівські й спектроскопічні позначення електронних рівнів

Кількість електронів в оболонці	Квантові числа			Рентгенівський індекс	Спектроскопічне позначення рівня (РФЕС)	Рентгенівське позначення рівня (ОЕС)
	n	l	j			
2	1	0	1/2	1	1s <sub>1/2</sub>	K
6	2	0	1/2	1	2s <sub>1/2</sub>	L <sub>1</sub>
		1	1/2	2	2p <sub>1/2</sub>	L <sub>2</sub>
			3/2	3	2p <sub>3/2</sub>	L <sub>3</sub>
10	3	0	1/2	1	3s <sub>1/2</sub>	M <sub>1</sub>
		1	1/2	2	3p <sub>1/2</sub>	M <sub>2</sub>
			3/2	3	3p <sub>3/2</sub>	M <sub>3</sub>
	2	3/2	4	3d <sub>1/2</sub>	M <sub>4</sub>	
		5/2	5	3d <sub>3/2</sub>	M <sub>5</sub>	

### 23.3.1. Характеристика процесу фотоіонізації

Загальна кількість фотоелектронів, що народжуються при іонізації nl оболонки m атомів в об'ємі зразка при його опроміненні рентгенівським випромінюванням з інтенсивністю I<sub>0</sub> є

$$N = I_0 m \sigma_{nl} \quad (23.7)$$

Основною характеристикою процесу фотоіонізації, що визначає інтенсивність спектральної лінії, є переріз фотоіонізації.

Переріз фотоіонізації  $\sigma_{nl}(h\nu)$  для вільного атома визначається ймовірністю іонізації оболонки атома із квантовими числами n і l при надходженні одного фотона з енергією hν на поверхню зразка одиничної площі в одиницю часу.

Переріз фотоіонізації є пропорційним квадрату матричного елемента переходу системи під дією фотона hν з початкового (initial) стану |i>, описуваного хвильовою функцією Ψ<sub>i</sub> у кінцевий (final) іонізований стан |f> з хвильовою функцією Ψ<sub>f</sub>:

$$\sigma_{nl} \sim |\langle \Psi_f | \hat{H} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (23.8)$$

де  $\hat{H}$  – гамільтоніан взаємодії фотона з електроном.

У найпростішому випадку обчислення перерізу проводять в одноелектронному наближенні, записуючи хвильові функції Ψ у вигляді детермінанта Слетера (суперпозиції одноелектронних хвильових функцій) і вважаючи, що основний ефект фотоемісії зводиться до збудження електрона зі зв'язаного стану φ<sub>nl</sub> у вільний стан φ<sub>ph</sub>, тоді як інші «пасивні» орбіталі залишаються незмінними. У цьому випадку можна записати

$$|\langle \Psi_f | \hat{H} | \Psi_i \rangle|^2 = |\langle \varphi_{ph} | \hat{H} | \varphi_{nl} \rangle|^2 \cdot |\langle \Psi_f(N-1) | \hat{H} | \Psi_i(N-1) \rangle|^2 \quad (23.9)$$

Зневажаючи релаксацією електронної підсистеми в кінцевому стані («заморожені орбіталі») одержимо наступне співвідношення для перерізу фотоіонізації

$$\sigma_{nl} = \frac{4\pi\alpha a_0^2}{3} h\nu \left| \int \varphi_{ph}^* \vec{r} \varphi_{nl} d\vec{r} \right|^2 \quad (23.10)$$

де  $\alpha$  – стала тонкої структури,  $a_0$  – радіус Бора.

Для одержання перерізу фотоіонізації для всієї  $nl$ -підоболонки необхідно провести підсумовування по всіх кінцевих станах і усереднення по всіх орбіталях  $\varphi_{nl}$  (тобто по двом можливим значенням орбітального моменту фотоелектрона  $(l)$  і  $(l+1)$ , що визначаються правилами відбору, і всім значенням магнітних квантових чисел).

На рис. 23.3 представлені розрахункові залежності перерізу фотоіонізації різних електронних оболонок атомів від атомного номера для ряду елементів при збудженні рентгенівським випромінюванням з енергією 1.5 кеВ.

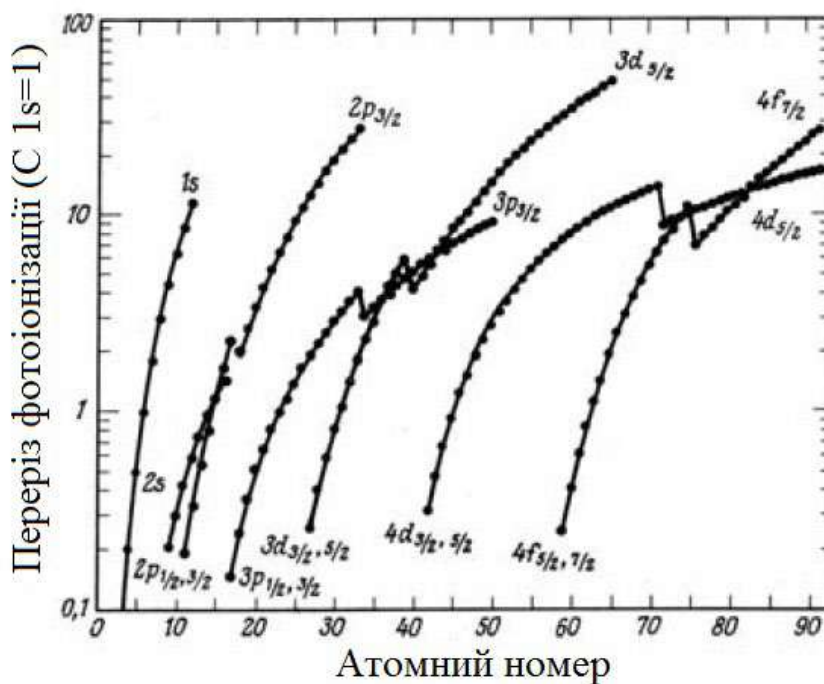


Рис. 23.3 - Розрахункові залежності нормованого на переріз збудження  $C_{1s=1}$  перерізу фотоіонізації різних електронних оболонок атомів від атомного номера елемента при збудженні рентгенівським випромінюванням з енергією  $h\nu = 1.5$  кеВ. За одиницю прийнятий переріз фотоіонізації оболонки  $1s$  атома вуглецю

Загальний переріз фотоіонізації являє собою інтегральну величину по всіх кутах випромінювання фотоелектронів відносно напрямку поширення фотонів.

Оскільки енергоаналізатор спектрометра реєструє лише частину фотоелектронів, що випромінюються в напрямку тілесного кута  $\Omega$ , обумовленого геометрією спектрометра (діаметром входної щілини аналізатора електронів, відстанню до зразка й кутом між напрямком розповсюдження фотонів і нормаллю до поверхні зразка (рис. 23.4), необхідно знати кутову залежність фотоемісії.

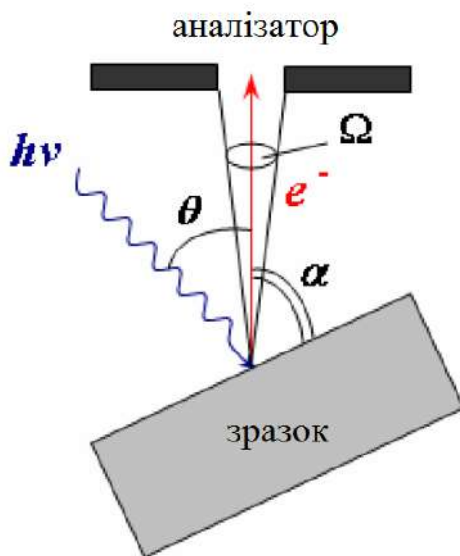


Рис. 23.4 - Схематичне зображення геометрії спектрометра й зразка при РФЕС:  $\theta$  – кут між напрямком падаючого рентгівського випромінювання з енергією  $h\nu$  та фотоелектроном, що випромінюється;  $\alpha$  – кут повороту зразка щодо входної щілини аналізатора;  $\Omega$  - тілесний кут, у напрямку якого емітовані фотоелектрони, потрапляють у енергоаналізатор

Дану залежність можна знайти, використовуючи уявлення про диференціальний переріз фотоіонізації, який характеризує  $d\sigma_{nl}/d\Omega$  потік фотоелектронів за одиницю часу в тілесний кут  $\Omega$

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta \left( \frac{3}{2} \sin^2\theta - 1 \right) \right]. \quad (23.11)$$

Тут величина  $\beta$  – параметр асиметрії, що приймає значення в інтервалі  $-1 \leq \beta \leq 2$ ,  $\theta$  – кут між напрямками розповсюдження фотона й фотоелектрона. Параметр асиметрії залежить від орбітального моменту, радіальних хвильових функцій електронних орбіталей початкового й кінцевого стану й залежних від кінетичної енергії фотоелектрона фазових зсувів. Значення  $\beta > 0$  вказує на те, що максимум інтенсивності фотоелектронів припадає на  $\theta = 90^\circ$ , а негативні значення  $\beta$  свідчать, що переважає емісія в напрямку, паралельному розповсюдженню фотонів. Для s-оболонки ( $l = 0$ ) величина  $\beta = 2$ ,



для  $p, d, \dots$  оболонок ( $l = 1, 2, \dots$ ) область зміни  $\beta$  визначається нерівністю  $1 \leq \beta < 2$ . Так, для урану  $\beta = 0.86$ , а для літію (LiIs)  $\beta = 2$ .

У підсумку, для характеристики процесу фотоіонізації одержуємо наступне співвідношення

$$A = k \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta \left( \frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]. \quad (23.12)$$

Тут величина  $k$  введена для обліку втрат інтенсивності основного піка фотоелектронів за рахунок сателітів і звичайно приймає значення  $k = 0.8 \div 0.9$ .

### 23.3.2. Характеристика зразка

Даний фактор ураховує загальне число породжених з імовірністю  $\sigma$  фотоелектронів і зменшення їх числа за рахунок взаємодії з матеріалом зразка при русі в ньому.

Для напівнескінченного зразка, що складається з різних компонентів, величина  $V = c \cdot \lambda$ , де  $c$  — атомна концентрація елементів у зразку,  $\lambda$  — середня довжина вільного пробігу (СДВП) фотоелектронів у зразку.

Величина  $\lambda$  визначається непружними втратами енергії фотоелектронів при русі у твердому тілі. Існують наступні види непружних втрат:

а) втрати, обумовлені розсіюванням фотоелектронів на фонах з характерними значеннями енергії  $\Delta E_{ph} \leq 0.01$  еВ;

б) втрати, обумовлені розсіюванням фотоелектронів на плазмонах,  $\Delta E_{pl} \approx 5 \div 25$  еВ;

в) втрати, обумовлені народженням фотоелектроном одночасткових електронних збуджень (перехід електронів з валентної зони в збуджений стан),  $\Delta E_{ee} \sim 10$  еВ;

г) втрати, обумовлені іонізацією фотоелектроном остовів (збудження остовних електронів),  $\Delta E_{ост} = 10 \div 1000$  еВ.

Втрати енергії на збудження фонів на  $4 \div 5$  порядків менше кінетичної енергії фотоелектронів і не можуть дати істотного внеску у визначення довжини вільного пробігу. Переріз же збудження остовних електронів на два порядки менше перерізу збудження плазмонів і валентних електронів. Таким чином, найбільш імовірними процесами є процеси б) та в).

Середня довжина вільного пробігу фотоелектронів  $\lambda \sim (n\sigma)^{-1}$  ( $n$  — число атомів розсіювачів,  $\sigma$  — переріз непружного розсіювання фотоелектронів) залежить від атомного номера елементів, зменшуючись зі збільшенням атомного номера елементів у періоді (зліва направо) і збільшуючись у групі (зверху вниз), а також від енергії фотоелектрона. Згідно із загальною теорією непружного розсіювання, залежність перерізу  $\sigma$  від енергії  $E$  повинна носити немонотонний характер, зростаючи при малих енергіях внаслідок збільшення ймовірності протікання процесів (а)-(г) і зменшуючись за законом  $1/\sqrt{E}$  відповідно до

оптичної теорема при більших енергіях. На рис. 23.5 представлена експериментальна залежність середньої довжини вільного пробігу електронів від їхньої кінетичної енергії в різних матеріалах. Мінімум кривої ( $\lambda \sim 5 \text{ \AA}$ ) припадає на енергію  $KE \sim 50 \text{ eV}$ , що пояснюється максимальним перерізом плазмонних і одноелектронних збуджень.

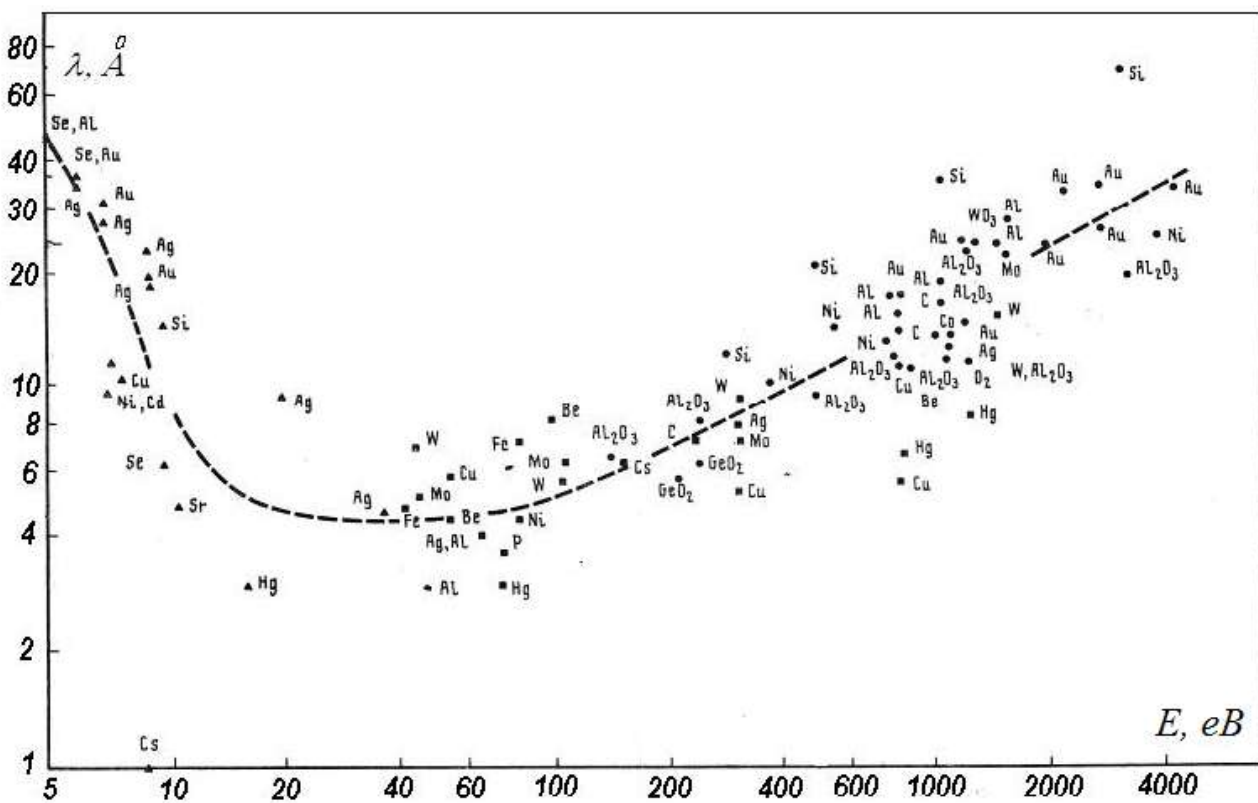


Рис. 23.5 - Залежність СДВП електронів  $\lambda$  від їхньої кінетичної енергії  $E$

Емпірична крива, що описує дану залежність і показана пунктирною лінією на рисунку, при малих енергіях ( $KE < 20 \text{ eV}$ ) поводитья як  $\lambda \sim 1/KE^2$ , а при більших енергіях ( $KE > 100 \text{ eV}$ )  $\lambda \sim \sqrt{KE}$ . Для оцінки величини СДВП основних фотоелектронів з характерними енергіями  $KE > 100 \text{ eV}$  може бути використане наступне співвідношення:

$$\lambda = 1.16 \cdot r^{3/2} KE^{1/2}, \quad (23.13)$$

де  $r$  – атомний радіус матеріалу зразка.

Залежність  $\lambda(KE)$  на всьому діапазоні енергій може бути описана емпіричним співвідношенням:

$$\lambda = AKE^{-2} + B \cdot KE^{1/2},$$

де  $A$ ,  $B$ , а і  $b$  – константи.

При фіксованій кінетичній енергії електрона довжина його вільного пробігу зменшується зі збільшенням атомного номера  $Z$  в одному періоді й зростає при збільшенні  $Z$  для елементів в одній групі таблиці Менделєєва. Так, для елементів

третього періоду від Na до Si СДВП при кінетичній енергії електронів  $KE = 1$  кеВ становить  $\lambda(\text{Na}) = 36.5 \text{ \AA}$ ,  $\lambda(\text{Mg}) = 25.1 \text{ \AA}$ ,  $\lambda(\text{Al}) = 20.5 \text{ \AA}$ ,  $\lambda(\text{Si}) = 19.6 \text{ \AA}$ , а для елементів другої групи від Mg до Sr  $\lambda(\text{Mg}) = 25.1 \text{ \AA}$ ,  $\lambda(\text{Ca}) = 27.6 \text{ \AA}$ ,  $\lambda(\text{Sr}) = 31.7 \text{ \AA}$ .

Для експериментального визначення СДВП використовують приймання нанесення суцільної плівки товщиною  $d \sim \lambda$  на поверхню зразка. При цьому інтенсивність фотоелектронного піка від матеріалу зразка експоненціально залежить від товщини нанесеної плівки  $I = I_0 \cdot \exp(-d/\lambda)$ , де  $I(d = 0) = I_0$  - інтенсивність піка від чистого зразка. Тоді легко показати, що  $\lambda = d/\ln(I_0/I(d))$ . Таким чином, вимірявши інтенсивності піків  $I_0$  і  $I(d)$ , або значення  $I$  для декількох товщин плівки, а також товщину плівки  $d$  (наприклад, за допомогою кварцових вагів або методом зворотного резерфордівського розсіювання), можна визначити СДВП.

Альтернативним варіантом є вимірювання кутової залежності інтенсивності фотоелектронного піка при фіксованій товщині нанесеної плівки  $d = \text{const}$ . З рис. 23.6 видно, що при реєстрації фотоелектронів, що рухаються під кутом  $\alpha$  до поверхні зразка, довжина пройденого шляху становить  $d/\sin \alpha$ . У цьому випадку  $\lambda = d/(\sin \alpha \cdot \ln(I_0/I(d)))$ .

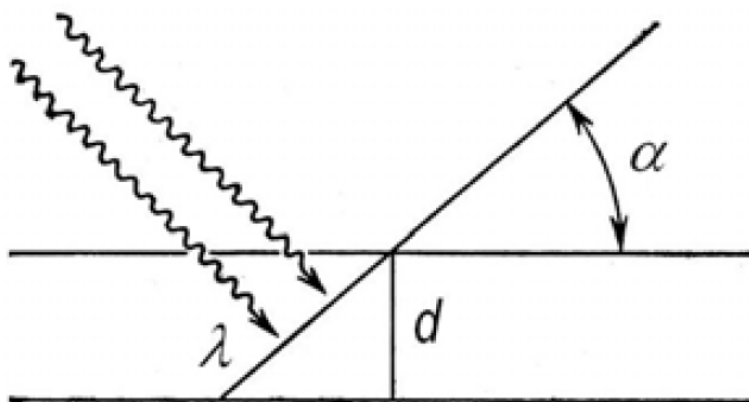


Рис. 23.6 - Ілюстрація залежності ефективною аналізованої глибини зразка  $d$  від кута вильоту фотоелектронів  $\alpha$ . Тут  $\lambda$  – середня довжина вільного пробігу електрона в зразку

У підсумку, фактор  $V$  для зразка з нанесеною на його поверхню тонкою плівкою товщини  $d$  становить:

$$V = c \cdot \lambda \cdot e^{-d/\lambda}. \quad (23.14)$$

### 23.3.3. Апаратний фактор

Апаратний фактор ураховує проникну здатність  $T$  аналізатора електронів, що представляє собою відношення числа фотоелектронів, що надходять на

детектор електронів (на виході аналізатора), до загального числа фотоелектронів, випущених зі зразка в межах тілесного кута  $\Omega$ , який визначається діаметром вхідної щілини аналізатора й відстанню від неї до зразка (див. рис. 23.4).

Для більш ефективного детектування електронів їх сповільнюють, прикладаючи електричне поле, зменшуючи кінетичну енергію  $KE_2$  електрона на виході з аналізатора (перед влученням у детектор) в  $k < 1$  раз:

$$KE_2 = k \cdot KE_1.$$

Залежно від способу вповільнення розрізняють два режими роботи енергоаналізатора: режим з постійним коефіцієнтом уповільнення (FRR — fixed retardation rate) і режим з постійною енергією пропускання (FAR — fixed analyzer transmission).

Режим з постійним коефіцієнтом уповільнення (режим FRR). У цьому режимі коефіцієнт уповільнення  $k = \text{const}$  і енергія  $KE_2 \sim KE_1$ . Значення  $k$  може бути різним залежно від роздільної здатності й збільшення (низьке, середнє, високе). Розгортка спектра в цьому випадку здійснюється зміною потенціалу на обкладках енергоаналізатора. У даному режимі проникна здатність аналізатора пропорційна кінетичній енергії фотоелектрона

$$T_{\text{FRR}} \sim KE_1 \cdot \Omega \quad (23.15)$$

і, отже, інтенсивність спектральних ліній лінійно зростає зі збільшенням кінетичної енергії. Недоліком даного режиму є слабка чутливість до елементів, спектральні лінії яких характеризуються низкою кінетичною енергією.

Режим з постійною енергією пропускання (режим FAR). У цьому випадку енергія електронів на виході з аналізатора  $KE_2 = \text{const}$ , а розгортка по енергії проводиться шляхом зміни коефіцієнта  $k$  у процесі реєстрації спектра. Величина  $KE_2$  може різнитися залежно від роздільної здатності й не залежить від збільшення. При цьому проникна здатність аналізатора зворотно пропорційна кінетичній енергії фотоелектрона

$$T_{\text{FAR}} = \frac{KE_2}{KE_1^n} \Omega. \quad (23.16)$$

Тут теоретичне значення показника  $n = 1$ , а на практиці воно звичайно становить  $n \approx 1/2$ . Перевага режиму FAR полягає в досягненні більшої інтенсивності, ніж у FRR при малих значеннях кінетичної енергії.

Крім інтенсивності окремих піків фотоелектронів, режим роботи аналізатора впливає також на форму фону оглядового спектра РФЕС, обумовленого вторинними й непружно розсіяними електронами. Так, при малих значеннях  $KE$  інтенсивність фону в режимі FAT ( $T \sim 1/KE$ ) значно більше, ніж у режимі FRR ( $T \sim KE$ ), що затрудняє кількісний аналіз спектральних ліній глибоких остовних рівнів у режимі FAT. Як приклад на рис. 23.7 наведені оглядові спектри чистої міді, отримані у двох режимах роботи аналізатора.

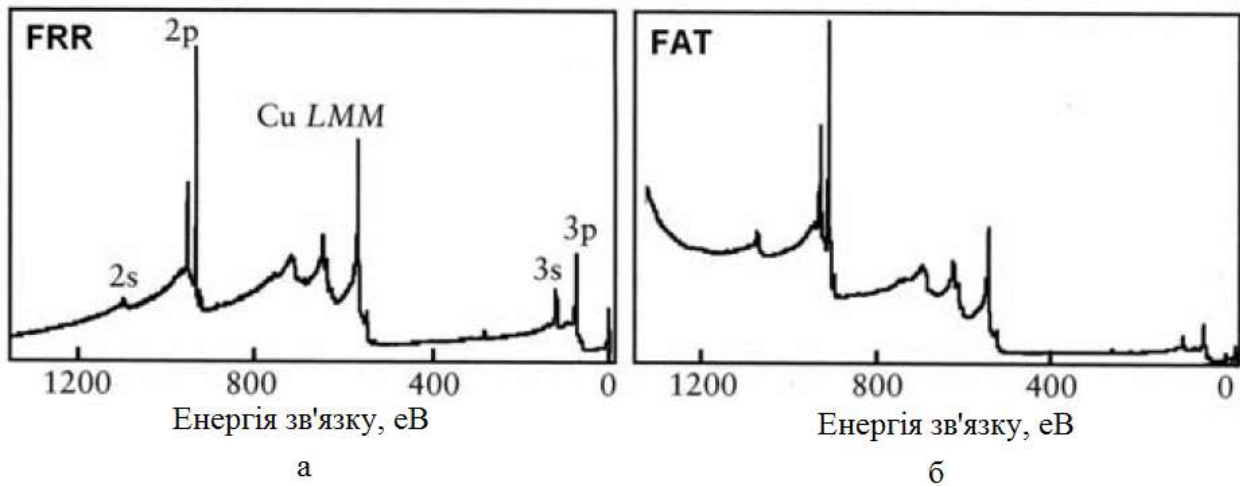


Рис. 23.7 - Оглядовий фотоелектронний спектр Cu, виміряний у різних режимах роботи напівсферичного аналізатора: а – з постійним коефіцієнтом уповільнення (режим FRR), б – з постійною енергією пропускання (режим FAT)

### 23.3.4. Вплив геометрії експерименту

У загальному випадку кут між напрямком руху фотоелектронів, що надходять в енергоаналізатор, і поверхнею зразка може бути будь-яким. У тому випадку, коли фотоелектрони вилітають не по нормалі до зразка, розмір аналізованої області поверхні зразка визначається не тільки площею вхідної щілини аналізатора, але й кутом  $\alpha$  повороту зразка щодо цієї щілини (див. рис.23.6), що також впливає на інтенсивність фотоелектронних піків.

З урахуванням цього, апаратний фактор можна представити в наступному вигляді:

$$C = I_0 \cdot A_0 \sin^{-1} \alpha T(KE) \cdot F(KE),$$

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого рентгенівського випромінювання;  $T(KE)$  проникна здатність аналізатора,  $F(KE)$  – ефективність детектора фотоелектронів, що дорівнює відношенню числа електронів, зареєстрованих детектором, до загального числа електронів, що надходять на нього.

### 23.3.5. Інтенсивність фотоелектронної лінії

У загальному вигляді інтенсивність фотоелектронного піка з урахуванням співвідношень (20), (22) і (25) може бути представлена як:

$$I = I_0 \cdot \frac{A_0}{\sin \alpha} \cdot T(KE) \cdot F(KE) \cdot k \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta \left( \frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] \cdot c \cdot \lambda \cdot e^{-\frac{d}{\lambda}}. \quad (23.17)$$

Для проведення кількісного аналізу зразка методом РФЕС, тобто для визначення атомних концентрацій  $c_i$  складових його елементів, розглядають співвідношення інтенсивностей основних фотоелектронних ліній елементів, що присутні у зразку. Для прикладу розглянемо двокомпонентний зразок, що складається з атомів елементів 1 і 2. Тоді відношення інтенсивностей їх фотоелектронних ліній у режимі роботи аналізатора FAT с  $T \sim 1/KE$  становить:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1 \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta_1 \left( \frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] \lambda_1 k_1 KE_2}{c_2 \sigma_2 \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta_2 \left( \frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] \lambda_2 k_2 KE_1}. \quad (23.18)$$

Тут ми скоротили всі величини, що залишаються однаковими для даного спектра ( $I_0$ ,  $A_0$ ,  $\alpha$ ) і зневажаємо відмінністю ефективності детектування  $F(KE)$  і коефіцієнта  $k$ , що враховує сателіти. Оцінимо роль величини  $\beta$ , яка може бути різною ( $-1 \leq \beta \leq 2$ ) для оболонок розглянутих елементів. Найбільше можливе значення відношення  $I_1/I_2$  досягається при  $\beta = 2$  і  $\sin^2 \theta = 1$  і дорівнює  $I_1/I_2 = 1.5$ . Найменше значення досягається при  $\beta = -1$  і  $\sin^2 \theta = 1$  і становить  $I_1/I_2 = 0.75$ . Отже, максимальна помилка в результаті зневаги величиною  $\beta$  (тобто вважаючи  $\beta_1 = \beta_2$ ) складе 50%. Однак на практиці звичайно вона не перевершує  $\sim 20\%$ . Для простоти далі ми також зневажимо відмінністю в коефіцієнті  $k = 0.8-0.9$ .

Тоді вважаючи  $\lambda \sim \sqrt{E}$ , одержимо просте співвідношення

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1 \sqrt{KE_2}}{c_2 \sigma_2 \sqrt{KE_1}}. \quad (23.19)$$

Якщо на поверхні зразка присутні забруднення (адсорбат) товщиною  $d$ , тоді

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1 \sqrt{KE_2}}{c_2 \sigma_2 \sqrt{KE_1}} \cdot e^{-\left( \frac{d}{\lambda_1} - \frac{d}{\lambda_2} \right)}. \quad (23.20)$$

Позначимо  $\lambda_1 = \lambda(KE_1)$ ,  $\lambda_2 = \lambda(KE_2)$ . Оскільки товщина адсорбата не перевищує кілька атомних шарів, то для оцінки візьмемо  $d^{-1} = \lambda_1^{-1} + \lambda_2^{-1}$ , звідки

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \sim \frac{\sqrt{KE_1} \sqrt{KE_2}}{\sqrt{KE_1} + \sqrt{KE_2}}. \quad (23.21)$$

Тоді маємо

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 \sigma_1}{c_2 \sigma_2} \cdot C, \quad (23.22)$$

де

$$C = C(E_1, E_2) = \sqrt{\frac{KE_2}{KE_1}} \cdot e^{\frac{\sqrt{KE_1} - \sqrt{KE_2}}{\sqrt{KE_1} + \sqrt{KE_2}}}.$$

Введемо позначення  $\sqrt{(KE_2/KE_1)} = \xi$  та одержимо

$$C = \xi \cdot \exp\left(\frac{1 - \xi}{1 + \xi}\right)$$

Оцінимо внесок параметра  $C$  при характерних значеннях кінетичних енергій основних електронів  $KE \sim 500 \div 1000$  еВ. При  $\xi = E_2/E_1 = 1.5$  величина  $C$  становить  $C = 1.1$ , а при  $\xi = E_2/E_1 = 2.5$  складає  $C = 1.25$ . Якщо  $KE_1/KE_2 < 2$ , то помилка для  $c_1/c_2$  не перевершує  $20 \div 30\%$ . Отже, внесок цього параметра виявляється відносно малим, і тоді співвідношення (23.22) спрощується

$$\frac{I_1}{I_2} \approx \frac{c_1 \sigma_1}{c_2 \sigma_2}. \quad (23.23)$$

Відзначимо, що співвідношення (23.23) тим точніше, чим ближче одне до одного значення  $KE_1$  і  $KE_2$ . Звідси

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1}{I_2} \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right). \quad (23.24)$$

Для визначення відносних перерізів фотоіонізації  $\sigma_1/\sigma_2$  використовують градуіровочні криві. Для їхнього одержання вимірюють залежність  $I_1/I_2 = f(\sigma_1/\sigma_2)$  для еталонних багатоелементних зразків з відомими значеннями концентрацій  $c$ .

На практиці ж звичайно використовують так звані значення факторів чутливості  $S$ , відомих для основних ліній усіх елементів і пропорційних перерізу фотоіонізації. У цьому випадку інтенсивність лінії  $i$ -го елемента виражається у вигляді  $I_i = c_i \cdot S_i$ . Значення факторів чутливості, що виражені у відносних одиницях (звичайно за  $S=1$  приймають чутливість до фтору F1s або вуглецю C1s) для ряду елементів представлені в табл. 2.

Таблиця 23.2 - Чутливість деяких елементів

Елемент	Фактор чутливості
F1s	1
Cu2p <sub>3/2</sub>	4.3
Au4f	1.9
Si2p	0.17

Отже,  $c_i = I_i/S_i$ , а співвідношення концентрацій двох елементів

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2}. \quad (23.25)$$

Відносна атомна концентрація елемента  $x$  у багатокомпонентній системі визначається як

$$n_x = \frac{c_x}{\sum_i c_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}, \quad (23.26)$$

де підсумовування проводиться по всіх елементах зразка.

#### 23.4. Кількісний аналіз спектрів. Розрахунок енергії зв'язку

Енергія зв'язку  $BE$  електрона на рівні  $j$  в атомі визначається як різниця повних енергій багатоелектронної системи в початковому (до процесу фотоіонізації) і кінцевому (після фотоіонізації) стані

$$BE_j = E^f(j) - E^i. \quad (23.27)$$

Розрахунок повної енергії багатоелектронної системи являє собою складне завдання, розв'язання якого в загальному випадку можливо лише чисельно за допомогою різних методів. Найбільш простий з них, що дає якісне уявлення про

процеси, що відбуваються, є метод Хартрі-Фока. У рамках цього методу хвильова функція  $\Psi$  для системи з  $N$  електронів може бути представлена у вигляді детермінанта Слетера (J. Slater):

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (23.28)$$

Тут вектор  $\vec{x}_i$  позначає набір трьох просторових координат  $i$ -го електрона  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  і його спін  $+1/2$  або  $1/2$ , а  $\chi_i(\vec{x})$  – одноелектронні хвильові функції («спін-орбіталі»), що являють собою добуток функції яка залежить тільки від просторових координат електрона  $\varphi_i = (\vec{r}_i)$ , і функції, що залежить тільки від спіна. У даній спін-орбіталі просторові частини хвильових функцій збігаються для обох напрямків спіну. Детермінант Слетера відображає розподіл  $N = 2n$  електронів по  $N$  спінорбіталах усіма  $N!$  можливими способами. Строго говорячи, представлення хвильової функції у вигляді (23.28) справедливо тільки для систем із заповненими оболонками. Для систем з незаповненими оболонками хвильова функція звичайно представляється у вигляді суми детермінантів Слетера.

На відміну від прямого добутку одноелектронних хвильових функцій (так звані добутки Хартрі  $\Psi_H(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \prod_{i=1}^N \chi_i(\vec{x})$ ), детермінант Слетера задовольняє принципу асиметричності для ферміонів  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = -\Psi(\vec{r}_j, \vec{r}_i)$ . Так, наприклад, для двохелектронної системи хвильова функція буде мати вигляд

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(\vec{x}_1) \cdot \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \cdot \chi_2(\vec{x}_1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix}.$$

Із цього співвідношення прямо виводиться заборона Паулі:  $\Psi(\vec{x}_1 = \vec{x}_2) = 0$ , тобто два електрони не можуть займати ту саму спінорбіталь.

Просторові частини одноелектронних хвильових функцій  $\varphi_i = (\vec{r})$  визначаються з рівнянь Хартрі-Фока. Гамільтоніан системи з  $N$  електронів і  $M$  ядер із зарядом  $Z$  має вигляд

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \sum_{k>j} \frac{e^2}{r_{kj}} + \sum_{l>m} \frac{Z_l Z_m e^2}{r_{lm}}$$

Тут перший член описує кінетичну енергію електронів (оператор Лапласа  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ), другий – енергію кулоновського притягнення електронів і ядер, а третій і четвертий – кулонівську енергію відштовхування електронів і ядер відповідно. У цьому випадку рівняння Хартрі-Фока можуть бути записані у вигляді



$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{\vec{r}_{1l}} \right] \varphi_i(\vec{r}_1) + \sum_{k=1}^n [2J_k - K_k] \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1) \quad (23.29)$$

де

$$J_k \varphi_i(\vec{r}_1) = \int \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}$$

$$K_k \varphi_i(\vec{r}_1) = \int \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_2) \varphi_k(\vec{r}_1) d\vec{r}$$

Після знаходження самоузгодженого рішення системи рівнянь (23.29) можна визначити величини одноелектронних орбітальних енергій  $\varepsilon_i$  по формулі

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{\text{HF}} \equiv \varepsilon_i^0 + \sum_{k=1}^n [2J_k - K_k]$$

де  $\varepsilon_i^0$  – рішення рівняння  $H^0 \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i^0 \varphi_i(\vec{r}_1)$  з гамільтоніаном

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{\vec{r}_{1l}}$$

а  $J_{ik}$  і  $K_{ik}$  – кулонівські та обмінні інтеграли, відповідно

$$J_{ik} = \langle \varphi_i | J_k | \varphi_i \rangle = \iint \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$K_{ik} = \langle \varphi_i | K_k | \varphi_i \rangle = \iint \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\vec{r}_2) \varphi_k(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Загальна енергія системи в початковому стані не дорівнює сумі одноелектронних значень енергії

$$E^i = \langle \Psi^i | H | \Psi^i \rangle = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^0 + \sum_{i,k=1}^n [2J_{ik} - K_{ik}] \quad (23.30)$$

Відзначимо, що в це співвідношення не включений адитивний член, що описує ядерне відштовхування.

Обчислення енергії системи в кінцевому стані, тобто після фотоіонізації, являє собою більш складне завдання, оскільки утворення дірки призводить до зміни одноелектронних хвильових функцій  $\varphi_i(\vec{r})$ , що входять у співвідношення для  $\Psi_f$  (релаксації електронної підсистеми). Для спрощення завдання звичайно використовують теорему Купманса (Koortmans), яка є справедливою за умови, що одноелектронні хвильові функції системи в початковому стані збігаються з відповідними одноелектронними хвильовими функціями системи в кінцевому стані. Фізично це означає відсутність релаксації електронної системи. У цьому випадку співвідношення для енергії системи в кінцевому стані може бути отримане з формули (23.30) виключенням членів, пов'язаних з одним із двох електронів на  $j$ -й оболонці

$$E^f(j) = \varepsilon_i^0 + 2 \sum_{i \neq j}^n \varepsilon_i^0 + \sum_{i,k=1}^n [2J_{ik} - K_{ik}] - \sum_{i=1}^n [2J_{ij} - K_{ij}]$$

Тоді, згідно (23.27), енергія зв'язку електрона на  $j$ -оболонці може бути представлена у вигляді

$$BE_j = -\varepsilon_i^0 - \sum_{i=1}^n [2J_{ij} - K_{ij}] = -\varepsilon_i^{HF} \quad (23.31)$$

що і є змістом теореми Купманса. При виводі цього співвідношення передбачалося, що ядра при фотоіонізації не змінюють своїх положень, оскільки період коливань ядер ( $\sim 10^{13}$  с) набагато більше часу фотоіонізації ( $\sim 10^{16} \div 10^{15}$  с, див. нижче). Слід зазначити, що теорема Купманса не виконується для частково заповнених оболонок перехідних металів, де енергія зв'язку електрона суттєво залежить від заповнення інших станів.

Розглянутий метод визначення енергії зв'язку є справедливим тільки в тому випадку, коли процесами електронної релаксації можна зневажити, тобто коли характерний час релаксації  $\tau_{rel}$  значно більше часу процесу фотоіонізації  $\tau_{phi}$ . У зворотному випадку, коли  $\tau_{rel} \leq \tau_{phi}$ , система буде релаксувати у процесі іонізації. Тому в якості одноелектронних орбіталей і значень енергії краще використовувати орбіталі й енергії, що одержуються розв'язанням відповідної задачі для іонного стану.

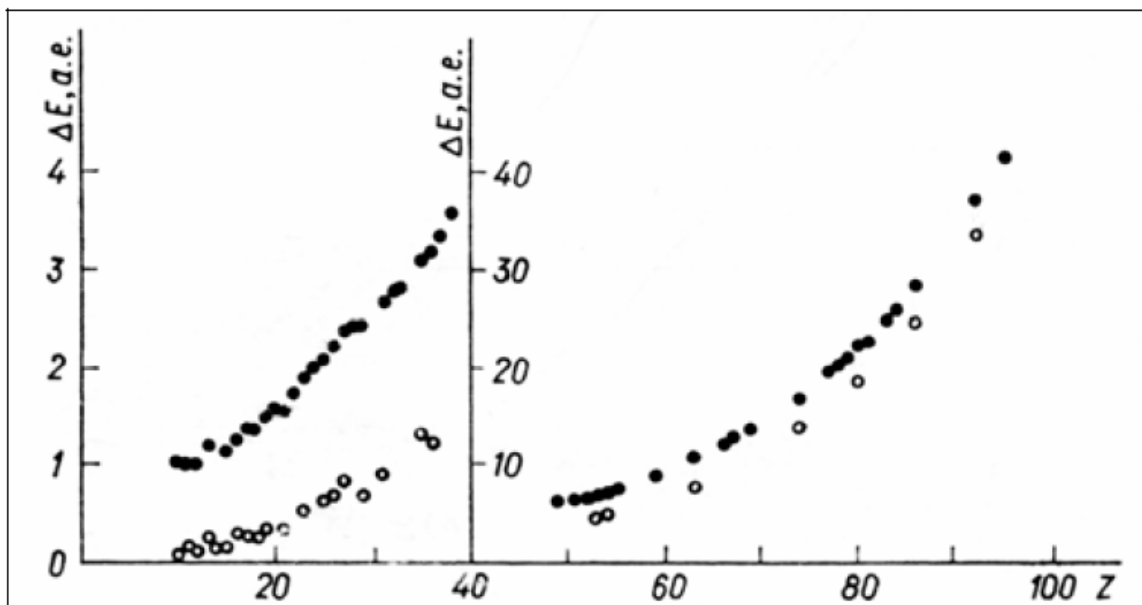


Рис. 23.8 - Залежність різниці  $\Delta E$  між теоретичними значеннями енергії зв'язку  $1s$  електронів, обчислена методами А (●) і В (○) та відповідними експериментальними значеннями, від атомного номера елемента  $Z$ . Як видно, для глибоких остовних рівнів метод В дає більш точний збіг з експериментальними даними

Перший метод визначення ВЕ названий у літературі методом А (адіабатичне наближення, або метод «заморожених» орбіталей), а другий – методом В (наближення раптового збурювання). Порівняння розрахункових значень із експериментальними показує (рис. 23.8), що для 1s електронів краща збіг з експериментом дають результати, отримані методом В. Це означає, що для остовних електронів час релаксації менше або порівняний із часом іонізації. У той же час для зовнішніх орбіталей кращий збіг з експериментом дає метод А.

Розглянемо характерні часи процесів, що супроводжують фотоемісію. Час фотоіонізації  $\tau_{\text{phi}}$  можна оцінити як  $\tau_{\text{phi}} \sim a/v_e \sim (1 \div 2) \cdot 10^{-17}$  с ( $a \sim 2 \text{ \AA}$  – характерний розмір атома,  $v \sim 10^9$  см/с – швидкість фотоелектрона з кінетичною енергією  $KE = 300 \div 1200$  еВ при фотоіонізації остовного рівня з енергією зв'язку  $BE = 50 \div 950$  еВ квантом рентгенівського випромінювання  $h\nu = 1253.6$  еВ). Відгук електронної системи на появу остовної дірки призводить до релаксаційних процесів, які можна умовно розділити на дві складові: внутрішньоатомну (intraatomic relaxation) і міжатомну (extraatomic або interatomic relaxation) релаксацію. Внутрішньоатомна релаксація обумовлена відгуком локалізованих електронів іонізованого атома й може бути умовно розглянута як збільшення локальної електронної щільності близько даного атома, у той час як міжатомна релаксація обумовлена перерозподілом електронного заряду у всьому твердому тілі. Очевидно, що міжатомна релаксація найбільш чутлива до електронної структури речовини: вона більш яскраво виражена в металах і відсутня в ізольованих атомах газу. Характерні часи внутрішньоатомної й міжатомної релаксації можна оцінити як  $\tau_r^{\text{in}} \leq a/v \sim 10^{-16}$  с і  $\tau_r^{\text{ex}} \leq d/v_F \sim 10^{-15}$  с відповідно ( $v_F \approx 10^8$  см/с – швидкість електрона на рівні Фермі,  $d \sim 10 \div 30 \text{ \AA}$  – характерний розмір кластера).

Наступним процесом є процес рекомбінації остовної дірки зовнішнім електроном (випромінювальна рекомбінація або оже-рекомбінація), що визначає характерний час життя остовної дірки. Даний час  $\tau_h$  можна оцінити з принципу невизначеності:  $\tau_h \sim \hbar/\gamma \sim 10^{-15}$  с ( $\gamma \sim 0.5$  еВ – власна ширина спектральної лінії). Так, час життя дірки на остовному рівні 2р перехідних металів, головним чином, визначається  $L_{23}M_{45}M_{45}$  оже-переходом (наприклад, для Cr відношення ймовірностей Р оже- і випромінювального переходів становить  $P_{\text{auger}}/P_{\text{rad}} = 3 \times 10^{-3}$ , а час життя остовної дірки  $\tau_h = 1/P_{\text{auger}} \approx 1.9 \times 10^{-15}$  с).

Таким чином, ієрархію характерних часів процесів, що супроводжують фотоіонізацію, можна представити у вигляді

$$\tau_{\text{phi}} < \tau_r^{\text{in}} < \tau_r^{\text{ex}} \sim \tau_h. \quad (23.32)$$

Процес релаксації обумовлений тим, що стан електронної системи з неекранованою остовною діркою не має мінімальної потенційною енергії.

Екранування дірки електронами призводить до зниження загальної енергії системи, тому є енергетично вигідним процесом. Різниця повної енергії системи до та після процесу релаксації називають енергією релаксації. Відповідно до поділу процесів релаксації на внутрішню й міжатомну, енергію релаксації  $R$  також умовно представляють у вигляді суми енергії внутрішньоатомної й міжатомної релаксації:  $R = R^{in} + R^{ex}$ .

Енергія, що виділилась в процесі релаксації, може бути унесена фотоелектроном, що вилітає, що призведе до збільшення його кінетичної енергії й відповідному зменшенню вимірюваної РФЕС енергії зв'язку на величину  $R$

$$BE_j = h\nu - KE_j - \varphi = -\varepsilon_j^{HF} - R_j. \quad (23.33)$$

Тут  $-\varepsilon_j^{HF}$  енергія зв'язку електрона на рівні  $j$ , отримана методом Хартрі–Фока в наближенні «заморожених» орбіталей ( без урахування релаксації), а  $R_j$  – енергія релаксації електронної системи у відповідь на утворення дірки на рівні  $j$  у результаті фотоіонізації. Схематично даний процес представлений на рисунку 23.9.

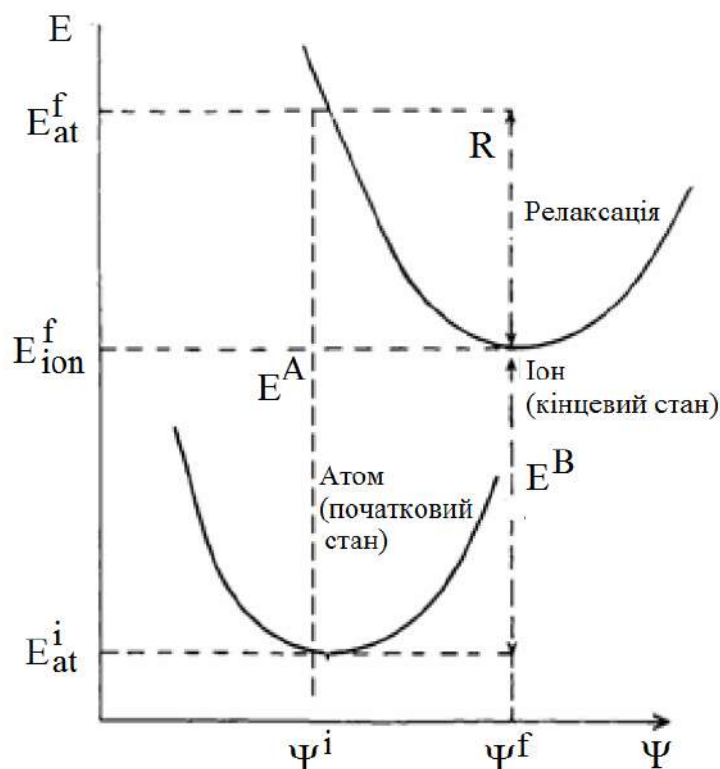


Рис. 23.9 - Схематична залежність енергії електронної системи  $E$  від параметра, що характеризує її стан, що описується хвильовою функцією  $\Psi$ :  $E_{at}^i$  – енергія системи в початковому стані (до фотоіонізації),  $E_{at}^f$  – енергія системи в кінцевому (іонізованому) стані до релаксації,  $E_{ion}^f$  – енергія системи в кінцевому стані після релаксації,  $R$  – енергія релаксації,  $E_A$  і  $E_B$  – енергії зв'язку, що визначаються в наближенні заморожених орбіталей і раптового збурювання, відповідно

Повна енергія  $E$  системи (атома – у початковому стані та іона – у кінцевому стані) схематично представлена в залежності від параметра, що характеризує стан системи, описуваний його хвильовою функцією  $\Psi$ . У наближенні «заморожених орбіталей» хвильові функції системи (атома) при фотоіонізації не змінюються, і повна енергія системи збільшується на величину  $E_{at}^f - E_{at}^i = E^A = -\varepsilon_j^{HF}$ . Релаксація електронної підсистеми призводить до зміни хвильових функцій і переходу системи в стан, що відповідає мінімуму повної енергії іона  $E_{ion}^f$ .

Різниця енергій системи в початковому й кінцевому стані після релаксації становить  $E_{ion}^f - E_{at}^f = E^B = E^A - R_j = -\varepsilon_j^{HF} - R_j$ .

В якості пояснення до терміна «енергія релаксації» скористаємося наступною уявленням про енергію зв'язку. Згідно (23.37), запишемо енергію зв'язку електрона на рівні  $j$  у вигляді різниці повної енергії багатоелектронної системи в початковому стані (з  $N_j$  електронами на основному рівні  $j$ ) і кінцевому стані (з  $N_j - 1$  електронами):

$$BE_j = E^f - E^i = E(N_j - 1) - E(N_j). \quad (23.34)$$

Розкладемо повну енергію системи як функцію числа електронів у ряд Тейлора в точці  $E(N_j - \delta N_j)$ , де  $\delta N_j \ll N_j$ :

$$E(N_j - \delta N_j) \approx E(N_j) - \frac{\partial E}{\partial N_j} \delta N_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial N_j^2} (\delta N_j)^2 + \dots \quad (23.35)$$

Оскільки частинна похідна повної енергії по числу заповнення рівня  $j$  являє собою орбітальну енергію  $\varepsilon_j$  електрона на даному рівні  $\partial E / \partial N_j$ , то при  $\delta N_j = 1$  з (23.34) і (23.35) випливає

$$BE_j = -\varepsilon_j + \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial N_j} + \dots \quad (23.36)$$

Порівнюючи співвідношення (23.36) і (23.33) видно, що другий доданок у співвідношенні (23.36), що є енергією релаксації, можна інтерпретувати як зміну енергії електрона на рівні  $j$  внаслідок зменшення на одиницю загального числа електронів у системі (тобто іонізації).

Відзначимо, що внесок енергії релаксації у вимірювану РФЕС енергію зв'язку електрона в атомі обумовлений особливістю методики РФЕС, а саме – необхідністю виривання електрона з атома для вимірювання його енергії зв'язку. У первинному ж, зв'язаному стані електрона в атомі його енергія зв'язку не включає величину енергії релаксації. Однак така специфіка методу РФЕС має й свої переваги, оскільки дозволяє досліджувати процеси електронного екранування у твердому тілі. Наприклад, відомо, що електронна структура нанокластерів металу еволюціонує зі зменшенням числа атомів у кластері,

переходячи від безперервної зони металу до дискретних рівнів ізолюваного атома. Очевидно, що зміна електронної структури впливає на процеси електронної релаксації. Дійсно, експериментально було виявлено, що енергія релаксації в кластері металу зменшується при зменшенні його розміру, що відображає факт ослаблення міжатомної релаксації й електронного екранування аж до переходу в неметалічний стан.

Окрім релаксаційних ефектів на величину енергії зв'язку також впливають кореляційні й релятивістські ефекти, що не враховуються в методі Хартрі-Фока. З урахуванням поправок на ці ефекти співвідношення для енергії зв'язку електрона на рівні  $j$  в атомі може бути представлено у вигляді

$$BE_j = -\varepsilon_j^{\text{HF}} - R_j + \Delta E^{\text{corr}} + \Delta E^{\text{rel}}, \quad (23.37)$$

де  $\Delta E^{\text{corr}}$  і  $\Delta E^{\text{rel}}$  – різниця електрон-електронних кореляційних і релятивістських енергій для початкового й кінцевого станів системи. Для відображення характерного порядку величин у співвідношенні (46) приведемо їхні значення, розраховані для рівня  $O1s$  молекули води:  $-\varepsilon^{\text{HF}} = 559.5$  еВ,  $R = 20.4$  еВ,  $\Delta E^{\text{corr}} = 0.5$  еВ і  $\Delta E^{\text{rel}} = 0.4$  еВ. Таким чином, кореляційні й релятивістські поправки становлять  $\sim 0.1\%$  від значення  $BE$ . Згідно з оцінками, основну частину енергії релаксації становить енергія внутрішньоатомної релаксації, а енергія міжатомної релаксації не перевищує одиниці електронвольт.

### 23.5. Апаратура для РФЕС

Блок-схема установки для РФЕС представлена на рисунку 23.10. Основними елементами спектрометра є, поміщені в камеру надвисокого вакууму, джерело рентгенівського випромінювання (рентгенівська гармата), енергоаналізатор електронів і детектор електронів, а також електронний модуль реєстрації спектрів і керування режимами роботи спектрометра. Далі розглянемо докладно кожний із зазначених елементів.

#### 23.5.1. Джерело рентгенівського випромінювання

Схема рентгенівського джерела представлена на рисунку 23.11. Пристрій складається з катода й анода. Катод являє собою нитку розжарювання та є джерелом електронів, що працює на ефекті термоелектронної емісії. Різниця потенціалів, що прикладається між катодом і анодом, прискорює електрони, гальмування яких у матеріалі анода супроводжується емісією гальмівного й характеристичного рентгенівського випромінювання.

Гальмівне рентгенівське випромінювання характеризується безперервним енергетичним спектром у межах  $0 < h\nu \leq E_e$ , де  $E_e = mv^2/2$  кінетична енергія електронів, що гальмуються.

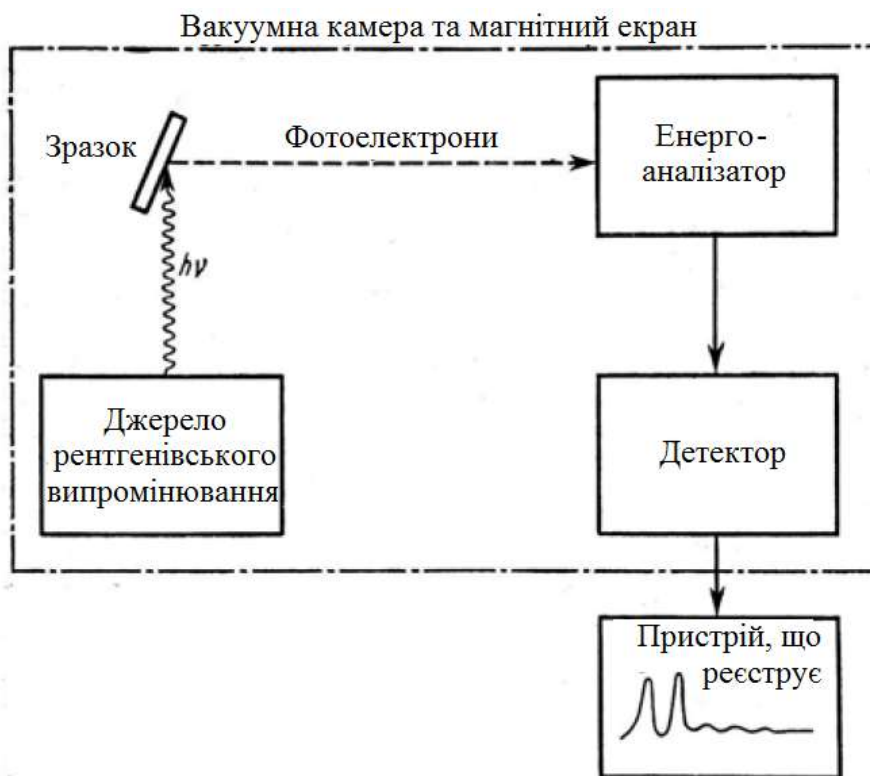


Рис. 23.10 - Блок-схема основних елементів рентгенівського фотоелектронного спектрометра

Максимум інтенсивності гальмівного випромінювання припадає приблизно на половину максимальної енергії (рис. 23.11), а сама інтенсивність визначається струмом емісії катода, прискорюючою напругою між катодом і анодом і матеріалом анода.

Характеристичне рентгенівське випромінювання виникає внаслідок іонізації електронним ударом основних електронних рівнів атомів матеріалу анода й наступних процесів випромінювальної рекомбінації. При цьому енергія рентгенівського випромінювання визначається різницею енергій зв'язків рівнів, що беруть участь у переході (рис. 23.12).

Коефіцієнт корисної дії перетворення енергії швидких електронів в енергію характеристичного рентгенівського випромінювання становить  $\sim 1\%$  внаслідок малої ймовірності випромінювальних переходів у порівнянні з безвипромінювальними. Наслідком малого ККД також є нагрівання анода. З цієї причини усередині анода виконується канал для водяного охолодження. Величина  $h\nu$  у загальному випадку тим більше, чим більше атомний номер елемента матеріалу анода, однак збільшення енергії випромінювання супроводжується розширенням лінії  $W_{h\nu}$ , що знижує роздільну здатність спектрометра.

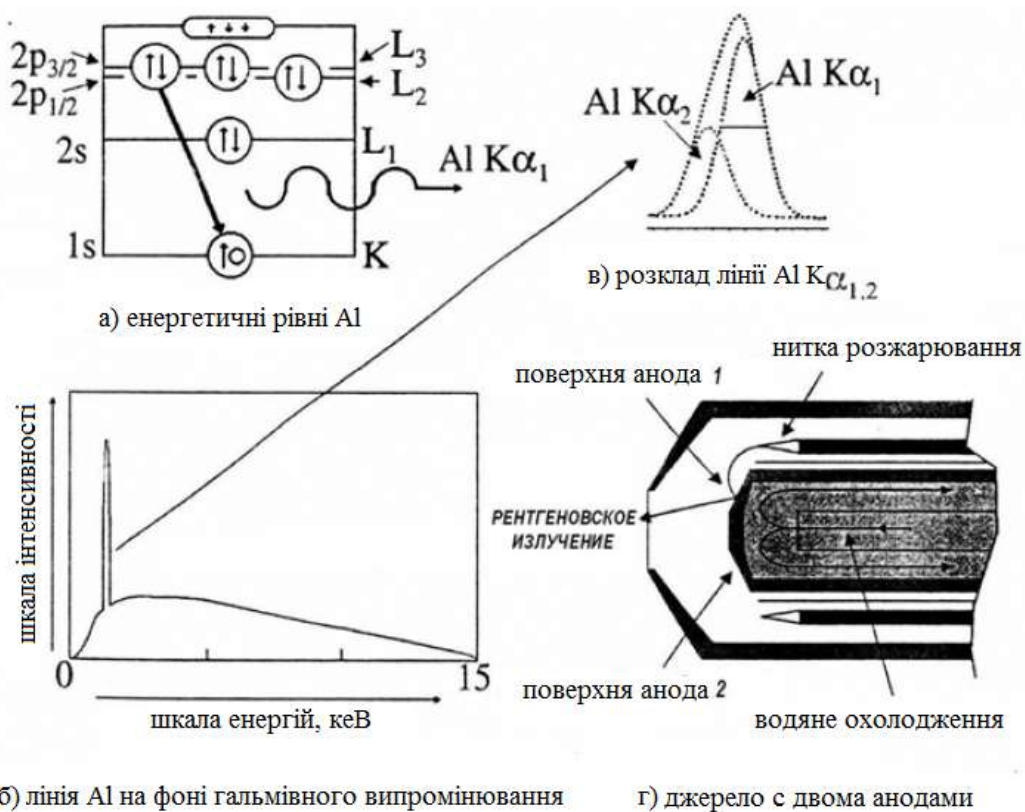


Рис. 23.11 - Обладнання й принцип роботи рентгенівського джерела: а – діаграма енергетичних рівнів Al, що ілюструє випромінювальний перехід електрона із заповненого рівня 2p на вільний рівень 1s з емісією характерного рентгенівського випромінювання  $AlK\alpha$ ; б – спектр випромінювання рентгенівського джерела, що складається з вузької лінії характерного рентгенівського випромінювання на широкому фоні гальмівного рентгенівського випромінювання; в – спектр лінії  $K\alpha$  характерного рентгенівського випромінювання, розкладений на дві компоненти  $Al K\alpha_1$  і  $Al K\alpha_2$ , що відповідають переходам з рівня  $2p_{1/2}$  і  $2p_{3/2}$  і віддалені друг від друга на  $\sim 0.43$  eV, що призводить до сумарної ширини рентгенівської лінії  $\sim 0.85$  eV при ширині кожної з компонентів  $\sim 0.5$  eV; г – схематичне зображення перерізу подвійного анода рентгенівського джерела

Оскільки в рентгенівському спектрі емісії анода присутнє як гальмівне, так і характерне випромінювання, необхідно здійснити фільтрацію спектра, залишивши лише найбільш інтенсивну лінію характерного випромінювання. Для обрізання хвоста спектра гальмівного випромінювання між анодом і зразком встановлюють спеціальну сітку-анод («вікно»), яка поглинає частину рентгенівського випромінювання, а також затримує електрони, розсіяні на аноді. Матеріал вікна залежить від енергії характерного випромінювання, що визначається матеріалом анода. Так, для магнієвого джерела з лінією  $Mg K\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV) використовують алюмінієве вікно.



Інтенсивність випромінювання, що пройшло крізь вікно визначається співвідношенням

$$I = I_0 e^{-\rho\chi(h\nu)z}, \quad (23.38)$$

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого випромінювання,  $\rho$  – густина матеріалу вікна,  $z$  – товщина вікна й  $\chi(h\nu)$  – масовий коефіцієнт поглинання.

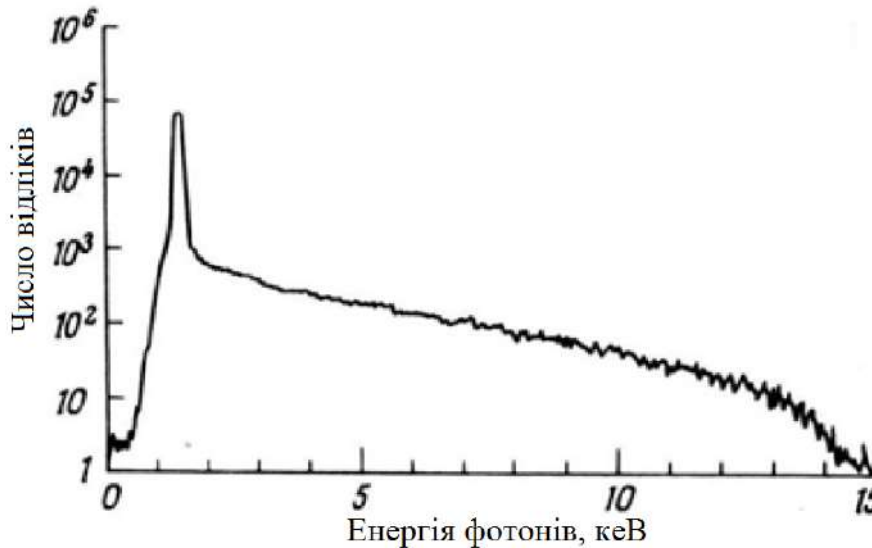


Рис. 23.11 - Рентгенівський емісійний спектр Al анода, що бомбардується електронами з кінетичною енергією 15 кеВ, та складається з лінії характеристичного випромінювання Al  $K_\alpha$  з енергією  $\sim 1.5$  кеВ і широкого спектра гальмівного випромінювання

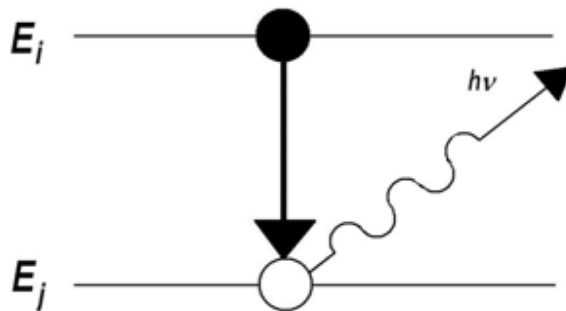


Рис. 23.12 - Схема випромінювального переходу з емісією характеристичного рентгенівського випромінювання

Залежність коефіцієнта поглинання від енергії випромінювання схематично показана на рисунку 23.13.

Пік поглинання на енергії  $h\nu = 1486,6$  еВ обумовлений іонізацією оболонки Al 1s. Таким чином, вікно «вирізає» з рентгенівського спектра випромінювання в області енергій  $h\nu > 1486,6$  еВ. Насправді певне ослаблення інтенсивності відбувається й для енергій  $h\nu < 1486,6$  еВ, тому вікно повинне бути досить

тонким. Звичайно з цією метою використовують фольгу товщиною кілька сотень мікрон. Крім алюмінію, у якості матеріалу вікна можна також використовувати берилієву фольгу.

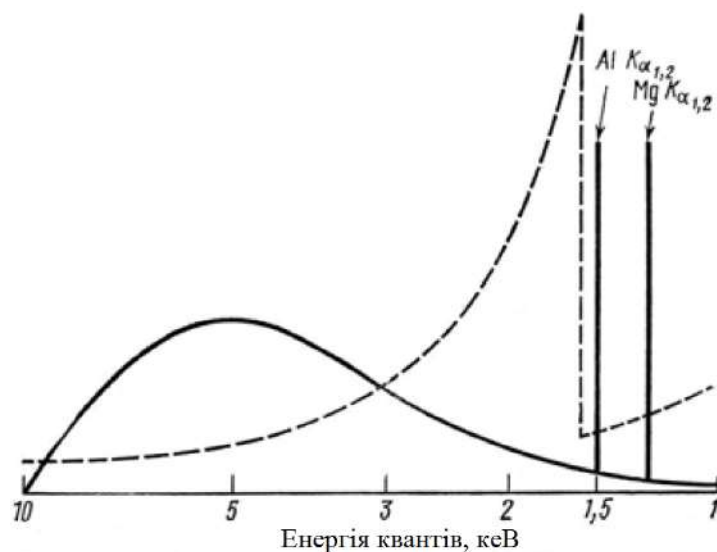


Рис. 23.13 - Залежність коефіцієнта поглинання алюмінієвого вікна й інтенсивності рентгенівського випромінювання лінії Mg K<sub>α</sub> від енергії рентгенівського випромінювання

У якості матеріалу анода використовують різні елементи, що дають рентгенівські лінії з енергіями від сотень до десятків тисяч електронвольт. Крім енергії, вони різняться також шириною лінії. Дані про найбільше часто використовувані джерела представлені в таблиці 23.3.

Із представлених у таблиці джерел He і He<sup>+</sup> являють собою гелієві лампи, використовувані в ультрафіолетовій спектроскопії. Серед твердотільних джерел найбільш використовуваними є Mg і Al. На рисунку 23.14 схематично представлені електронні оболонки атома у твердому тілі, що збуджуються різними джерелами рентгенівського випромінювання.

Для зменшення природньої ширини лінії характеристичного рентгенівського випромінювання в сучасних спектрометрах використовують монохроматори. Принцип дії монохроматора заснований на дифракції рентгенівського випромінювання на кристалічній решітці. Схема монохроматора у вигляді кола Роуланда представлена на рисунку 23.15.

У цій схемі на колі Роуланда радіуса R<sub>R</sub> установлені анод рентгенівського джерела, зразок і сферичний кристал кремнію. Падаюче на кристал під кутом θ рентгенівське випромінювання дифрагує на атомних площинах і знову фокусується на зразку. Умова бреггівської дифракції має вигляд

$$2d \sin\theta = \lambda, \quad (23.39)$$

де  $d$  – міжплощинна відстань у кристалі,  $\lambda = c/\nu$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Таблиця 23.3 - Параметри основних джерел рентгенівського випромінювання

Матеріал анода й лінія переходу	Енергія $h\nu$ , eV	Ширина лінії $W_{h\nu}$ , eV	Інтенсивність лінії $I$ , фотон/с.
He I	21.2	0.003	$1 \cdot 10^{12}$
He <sup>+</sup> II	40.8	0.017	$1 \cdot 10^{11}$
Y M $\xi$	132.8	0.450	$3 \cdot 10^{11}$
Mg K $\alpha$	1253.6	0.680	$1 \cdot 10^{12}$
Al K $\alpha$	1486.6	0.830	$1 \cdot 10^{12}$
Ti K $\alpha$	4510.0	2.000	$5 \cdot 10^{11}$

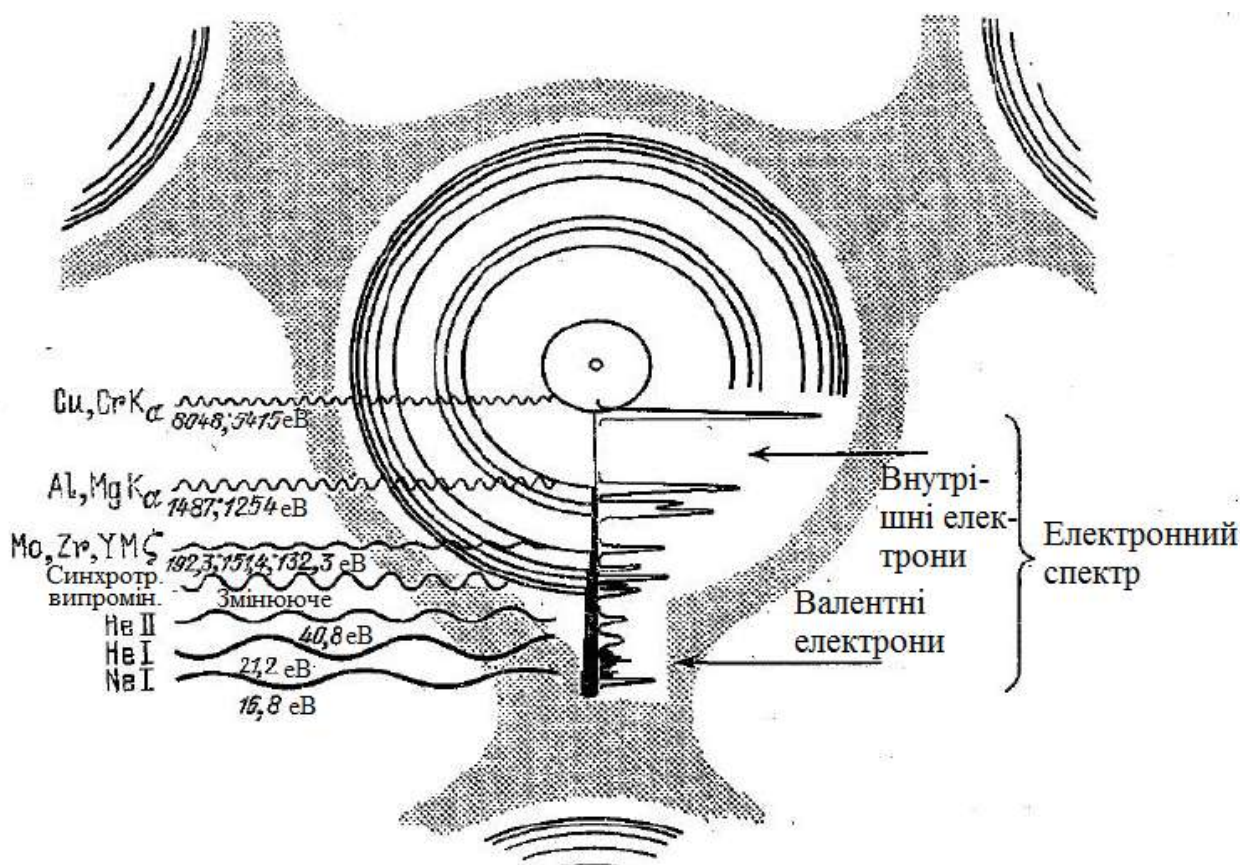


Рис. 23.14 - Схематичне зображення остовних і валентних електронних оболонок атома у твердому тілі й використовуваних у методі РФЕС джерел збуджуючого рентгенівського випромінювання. Фотоелектронний спектр відображає структуру електронних рівнів досліджуваної речовини

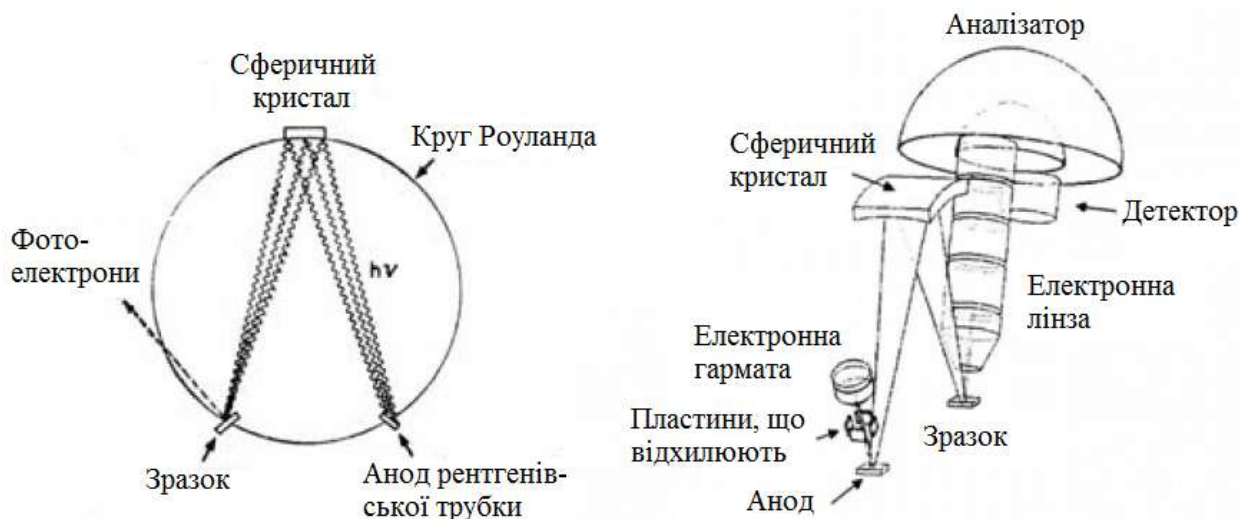


Рис. 23.15 - Схема обладнання рентгенівського монохроматора у вигляді кола Роуланда

Для випромінювання лінії Al  $K_{\alpha}$  з енергією 1486.6 eV величина  $\lambda = 8.34 \text{ \AA}$ , звідки одержуємо значення кута  $\theta = 13.4^{\circ}$  для монокристала  $\text{SiO}_2$  з  $d = 4.26 \text{ \AA}$ . Якщо в падаючому на кристал рентгенівському випромінюванні присутні довжини хвиль в інтервалі  $\lambda \pm \Delta\lambda$ , де  $\Delta\lambda$  визначається шириною лінії, то у відбитому випромінюванні залишиться тільки та частина, довжина хвилі для якої задовольняє умові дифракції Брегга (23.39). У силу того, що цій умові задовольняє лише мала частка падаючого випромінювання ( $\sim 1\%$ ), інтенсивність випромінювання на виході монохроматора значно послабляється (що призводить і до малої інтенсивності спектральних ліній). Для підвищення інтенсивності іноді використовують схему з декількома колами Роуланда, що лежать у різних площинах, які перетинаються по прямій, що з'єднує анод і зразок (рисунок 23.16).

Використання монохроматора дозволяє зменшити ширину рентгенівського джерела Mg і Al до  $0.3 \div 0.5 \text{ eV}$ , що збільшує роздільну здатність спектрометра. У якості ілюстрації на рисунку 23.17 показані нормовані по інтенсивності спектри основного рівня Ag3d, отримані з використанням монохроматичного й немонхроматичного рентгенівського випромінювання.

### 23.5.2. Енергоаналізатор

Енергоаналізатор необхідний для того, щоб вимірювати число фотоелектронів залежно від їхньої енергії. Аналізатор електронів може бути або магнітним, або електростатичним, він повинен перебувати в умовах надвисокого вакууму й бути ізольованим від зовнішніх магнітних і електричних полів (у тому числі від магнітного поля Землі). В електростатичних енергоаналізаторах зовнішні магнітні поля усувають за допомогою спеціальних екранів.

Енергоаналізатори можуть мати різну геометрію. У більшості електронних спектрометрів використовують електростатичні енергоаналізатори. Вони

можуть бути розділені на два класи: аналізатори відхиляючого типу й аналізатори затримуючого поля.



Рис. 23.16 - Умовна схема обладнання рентгенівського монохроматора із трьома колами Роуланда, використовувана для підвищення інтенсивності монохроматичного рентгенівського випромінювання.

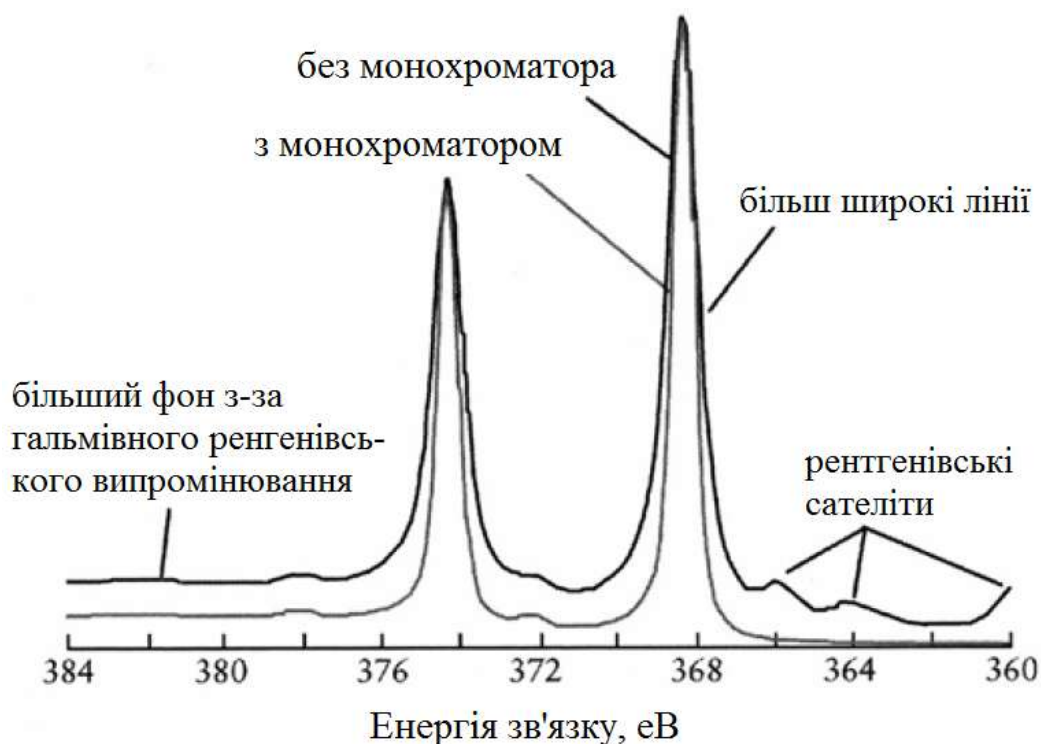


Рис. 23.17 - Нормовані по інтенсивності РФЕ спектри рівня  $Ag3d$ , отримані з використанням монохроматичного й немонахроматичного рентгенівського випромінювання. Використання монохроматора призводить до більш вузьких спектральних ліній, меншого фону й відсутності рентгенівських сателітів

В аналізаторах відхиляючого типу реєструються тільки електрони, кінетична енергія яких лежить у межах вузького діапазону енергій. Виділення електронів з потрібною енергією проводиться шляхом використання геометрії, у якій тільки електрони з певною енергією проходять по заданій траєкторії до детектора електронів. Це досягається шляхом прикладення електростатичного поля в напрямку, перпендикулярному до напрямку руху електронів. Найпоширенішими аналізаторами відхиляючого типу є концентричний напівсферичний аналізатор, аналізатор типу «циліндричне дзеркало», аналізатор типу «сферичне дзеркало» і  $127^\circ$  градусний секторний циліндричний аналізатор.

Аналізатори затримуючого поля працюють шляхом відсікання електронів з кінетичною енергією менше, ніж  $eV_0$ , де  $V_0$  – напруга, що прикладається до затримуючого електрода. Найпоширеніший тип аналізатора затримуючого поля – це чотирисітковий аналізатор, який зазвичай використовують в установках по дифракції повільних електронів.

Далі буде розглянуто три найбільш широко використовувані типи енергоаналізаторів.

#### **23.5.2.1. Концентричний напівсферичний аналізатор**

Даний тип аналізатора називають ще електростатичним напівсферичним аналізатором або сферичним відхиляючим аналізатором. Конструкція напівсферичного аналізатора схематично показана на рисунку 23.18.

Основними елементами аналізатора є два електроди у вигляді концентричних півсфер. На зовнішню півсферу щодо внутрішньої півсфери подається негативний потенціал, що створює в просторі між ними електростатичне поле.

Перед входом в аналізатор електрони проходять через систему електростатичних лінз, що формують гальмує поле. Вхідні в аналізатор електрони під дією електростатичного поля рухаються по круговій траєкторії з радіусом  $R$ . При заданій геометрії аналізатора кінетична енергія фотоелектрона  $KE$ , що пройшов через аналізатор, визначається різницею потенціалів на електродах  $\Delta\phi$

$$KE = \frac{e\Delta\phi R}{2\Delta R}, \quad (23.40)$$

де  $\Delta R$  – відстань між напівсферичними електродами.

Реєстрація спектра відбувається шляхом зміни напруги, що прикладається до електродів таким чином, щоб через вихідну щілину аналізатора на детектор послідовно проходили електрони з різною енергією. Такий режим роботи аналізатора називається режимом з постійним коефіцієнтом уповільнення. В іншому режимі роботи аналізатора, що називається режимом з постійною енергією пропускання, на електроди аналізатора подається постійна різниця

потенціалів, але варіюється електричне поле, що гальмує електрони на вході в аналізатор. Фотоелектрони вповільнюються в цьому полі й через аналізатор проходять тільки ті електрони, швидкість яких відповідає умові (23.40).

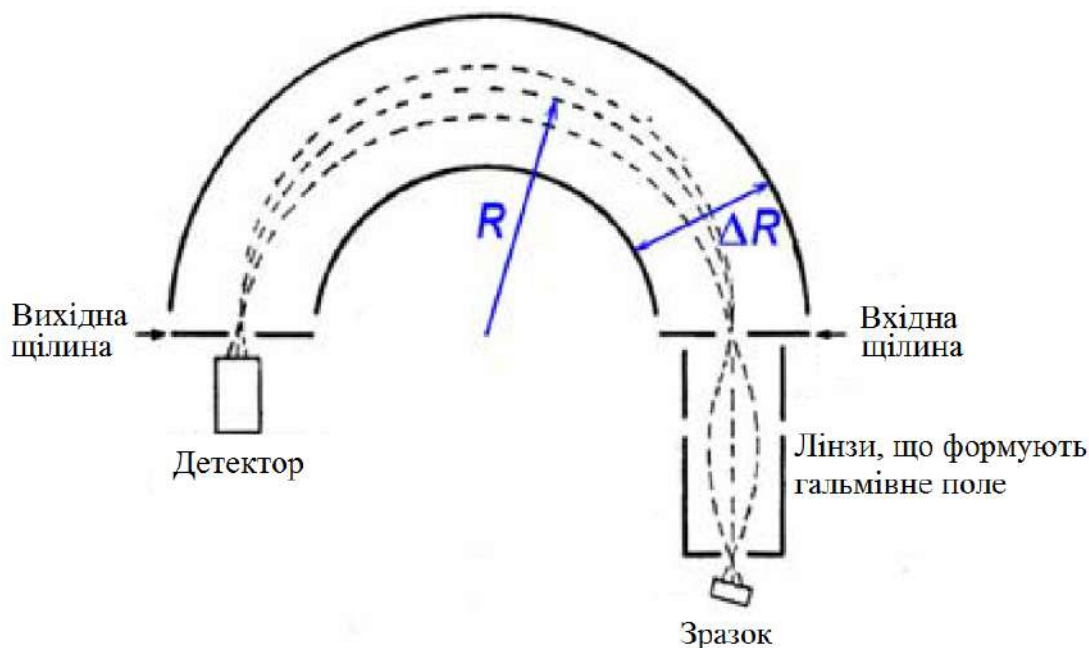


Рис. 23.18 - Схематичне зображення конструкції концентричного напівсферичного аналізатора.  $R$  – радіус траєкторії руху електронів в електричному полі, що створюється різницею потенціалів, яка подається на зовнішній і внутрішній напівсферичні електроди з відстанню між ними  $\Delta R$

Напівсферичний аналізатор є просторово фокусуєчим: точкове джерело електронів зображується у вигляді точки на виході аналізатора.

Важливою характеристикою аналізатора є його роздільна здатність

$$R_E = KE/\Delta KE,$$

де  $\Delta KE$  – мінімальна різниця кінетичної енергії електронів, лінії які ще можуть бути розрізнені в спектрі,  $KE$  – середнє значення кінетичної енергії електронів (звичайно  $KE \gg \Delta KE$ ).

Роздільна здатність напівсферичного аналізатора визначається радіусом  $R$ , шириною  $S$  входної та вихідної щілин аналізатора й кутом розкиду електронного пучка (кутом збору електронів)  $\alpha$  на вході в аналізатор

$$R_E = \frac{2R}{S + R(\alpha/2)^2}$$

При типових значеннях параметрів аналізатора  $R = 127$  мм,  $S = 1$  мм і  $\alpha = 3^\circ$ , його роздільна здатність становить  $R_E \approx 190$ . У той же час для вимірювання типових зсувів енергії зв'язку  $\Delta E \sim 0.1$  еВ при кінетичній енергії фотоелектронів  $KE \sim 1$  кеВ необхідна наявність аналізатора з  $R_E \approx 104$ .

Досягнення такої роздільної здатності вимагає занадто малого кута збору електронів і ширини щілин аналізатора. Тому на практиці перед вхідною щілиною аналізатора звичайно встановлюється блок уповільнення, що зменшує кінетичну енергію фотоелектронів до величини  $\sim 10$  еВ. У цьому випадку  $KE/\Delta KE \sim 10/0.1 \sim 100$  і наявна роздільна здатність аналізатора виявляється достатньою для вимірювання зсувів енергії.

#### **23.5.2.2. Аналізатор типу «циліндричне дзеркало»**

Енергоаналізатор типу циліндричного дзеркала складається із двох коаксіальних циліндрів. Досліджуваний зразок і детектор електронів розташовані на осі циліндрів (рис. 23.19). Внутрішній циліндр залишається заземленим, а на зовнішній подається негативний потенціал. Різниця потенціалів між внутрішнім і зовнішнім циліндрами створює радіальне поле, що гальмує електрони. Вхідна й вихідна щілини аналізатора розташовані на краях порожнього внутрішнього циліндра по його окружності. Завдяки своїй осьовій симетрії циліндричне дзеркало діє як енергоаналізатор із просторовим фокусуванням.

Як показано на рисунку 23.19, фотоелектрони вповільнюються в гальмуючому полі напівсферичних сіток, входять через вхідну щілину в аналізатор під кутом  $42.3 \pm 6^\circ$  і відхиляються в радіальному полі між циліндрами. Далі вони проходять через вихідну щілину й надходять на детектор. При заданих параметрах через аналізатор пройдуть тільки електрони з певною кінетичною енергією. Екран на осі внутрішнього циліндра не дає електронам проходити прямо від зразка до детектора. Для одержання спектра можна або змінювати потенціал на зовнішньому циліндрі, або гальмуюче поле. Роздільна здатність аналізатора типу циліндричного дзеркала визначається шириною щілини  $S$  і радіусом внутрішнього циліндра  $R_1$  згідно з співвідношенням  $R_E \approx 5.56R_1/S$ . У порівнянні з напівсферичним аналізатором, аналізатор типу циліндричного дзеркала характеризується більш високою пропускну здатністю, а, отже – чутливістю внаслідок великого кута збору електронів ( $\pm 6^\circ$ ), однак має меншу роздільну здатність. В силу цього аналізатори такого типу найчастіше використовуються в оже-електронній спектроскопії.

#### **23.5.2.3. Бездисперсійний енергоаналізатор**

У бездисперсійному енергоаналізаторі, схема якого представлена на рисунку 115, є два сферично-симетричні гальмуючі поля. Перше з них слугує відбивним фільтром, який відбиває тільки повільні електрони, а друге – фільтром, що пропускає тільки електрони великої енергії. Смуга відбиття першого з них перекривається зі смугою пропускання другого в невеликому енергетичному інтервалі, яким, як показано у верхній частині рисунку 23.20, і



визначається смуга пропускання енергоаналізатора.

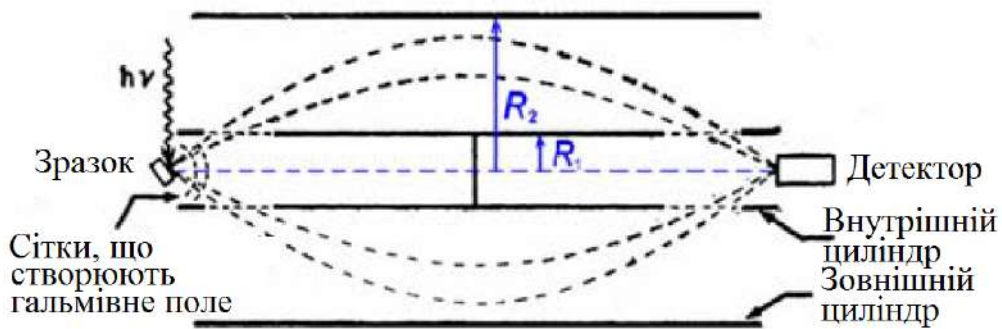


Рис. 23.19 - Схематичне зображення конструкції аналізатора типу «циліндричне дзеркало».  $R_1$  і  $R_2$  – радіуси внутрішнього й зовнішнього циліндричних електродів

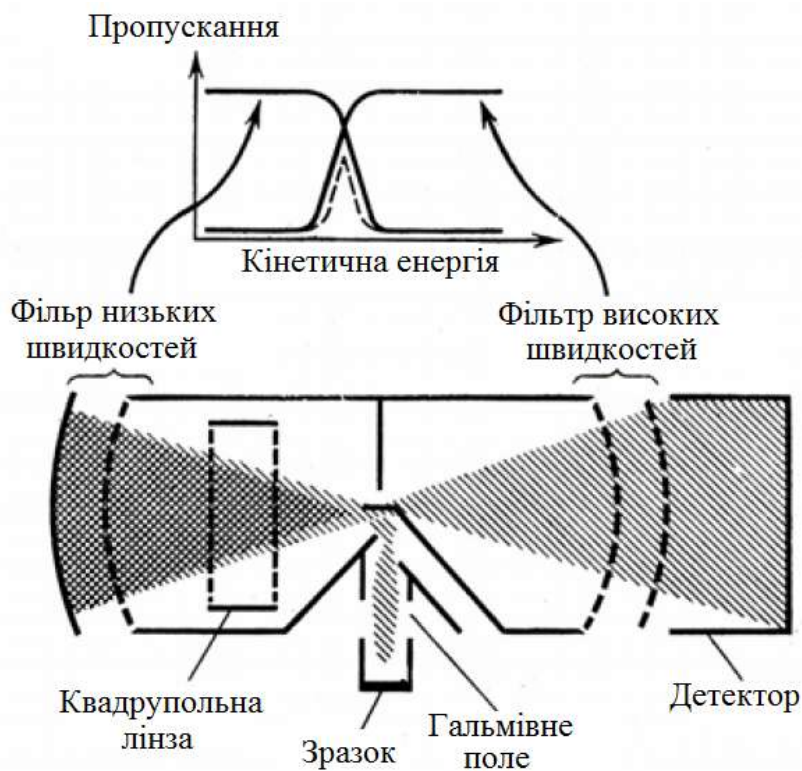


Рис. 23.20 - Схематичне зображення конструкції бездисперсійного енергоаналізатора й залежність коефіцієнта відбиття фільтра низьких енергій і коефіцієнта пропускання фільтра високих енергій від кінетичної енергії електронів. Перекриття смуг відбиття й пропускання фільтрів визначають смугу пропускання аналізатора

Фотоелектрони, що покинули зразок, попередньо гальмуються до швидкостей, які відповідають смузі пропускання аналізатора. Пройшовши плоскопаралельний аналізатор низької роздільної здатності, розташований під

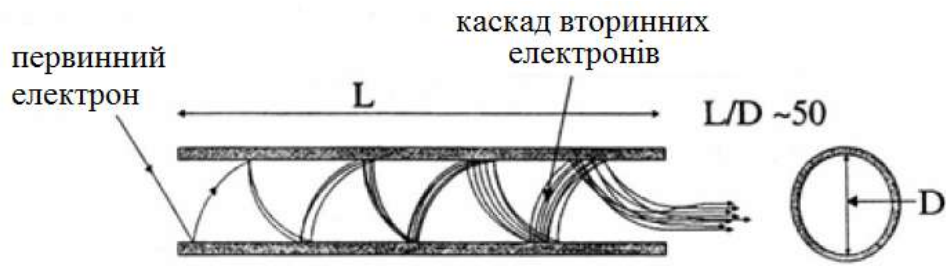
кутом  $45^\circ$  до падаючого пучка, електрони з енергією у виділеному інтервалі відхиляються й через вхідну діафрагму направляються до фільтра низьких енергій. Ті з електронів, енергія яких не перевищує номінального значення, що відповідає потенціалу фільтра, відбиваються назад і фокусуються крізь центральну діафрагму аналізатора, а електрони з більшою енергією надходять на поверхню електростатичного дзеркала й, розсіюючись, виходять із пучка. Електрони, відбиті фільтром низьких енергій, фокусуються квадрупольною лінзою й надходять на фільтр високих енергій. Ті з них, енергія яких вище номінальної енергії фільтра, проходять до детектора, а інші вертаються назад в аналізатор і не реєструються. Спектр одержують, змінюючи гальмуюче поле при постійному значенні енергії, що пропускається аналізатором.

### **23.5.3. Детектор електронів**

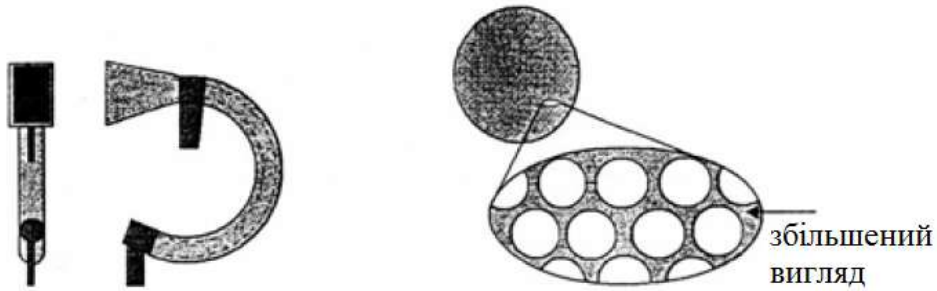
Практично, у всіх комерційних фотоелектронних спектрометрах у якості детектора електронів використовується каналний електронний помножувач. Канальний електронний помножувач являє собою тонку трубку з напівпровідного скла, уздовж якої прикладається різниця потенціалів (2-4 кВ). При зіткненні електронів, що надходять усередину трубки, з її стінкою відбувається генерація вторинних електронів. Ці електрони прискорюються й відхиляються в поле прикладеної різниці потенціалів, зазнаючи багаторазових зіткнень з поверхнею, що призводить до каскаду вторинних електронів, які збираються на виході із трубки (рисунок 23.21, а).

Для оптимізації роботи помножувача його виготовляють у вигляді закрученої по спіралі трубки (див. рисунок 23.21, б). Вихідний сигнал помножувача – це послідовність імпульсів, що надходять на підсилювач, а потім – на цифроаналоговий перетворювач, багатоканальний аналізатор і керуючий комп'ютер. У силу своєї компактності на виході із вхідної щілини енергоаналізатора може бути встановлено відразу кілька каналних електронних помножувачів, що дає можливість підвищити чутливість спектрометра. Багатоканальний електронний помножувач являє собою пластину, що складається із сотень і навіть тисяч паралельних каналних електронних помножувачів діаметром  $\sim 10$  мкм і довжиною каналу 12 мм (див. рис. 23.21, в).

Детектор такої конфігурації є просторово чутливим і може використовуватися для одержання зображень.



а) схема прямого каналного електронного помножувача



б) схема вигнутого помножувача в) схема багатоканального помножувача у вигляді пластини

Рис. 23.21 - Схематичне зображення конструкції каналного електронного помножувача: а – прямий каналний електронний помножувач із довжиною каналу  $L$  і діаметром  $D$ ; б – вигнутий каналний помножувач із прямокутним вхідним отвором; в – багатоканальний електронний помножувач

## 24. Оже-електронна спектроскопія

Відмінними рисами методу ОЕС є:

- поверхнева чутливість методу;
- чутливість до хімічного стану елементів;
- можливість сканування зразка сфокусованим електронним пучком, що дозволяє одержувати карту розподілу елементів по поверхні зразка (оже-електронна мікроскопія) із субмікронною роздільною здатністю (у сукупності з пошаровим іонним травленням можна також одержати тривимірну карту розподілу елементів у поверхневих шарах зразка);
- використання аналізаторів електронів типу циліндричного дзеркала, що мають більшу чутливість в порівнянні з іншими типами аналізаторів.

### 24.1. Фізичні основи ОЕС

В основі методики ОЕС лежать наступні процеси:

- іонізація основних електронних рівнів первинним електронним пучком з енергією  $E_p$  і інтенсивністю  $I_p$  (так званим електронним ударом);
- оже-рекомбінація (тобто безвипромінювальний,  $jkl$  оже-перехід);
- емісія оже-електрона з кінетичною енергією  $KE_{jkl}$ ;
- реєстрація енергетичного спектра оже-електронів, що покинули зразок.

Схематично послідовність даних процесів показана на рисунку 24.1.

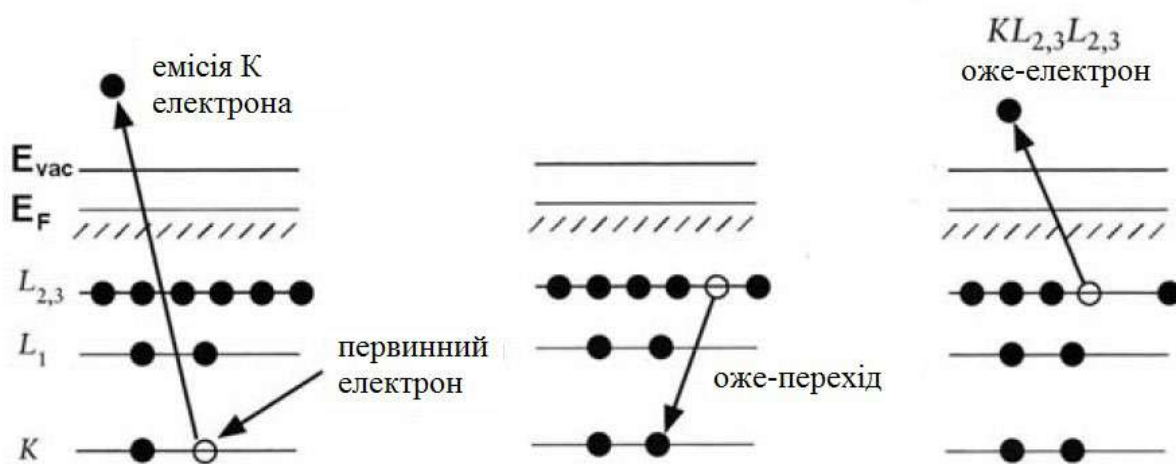


Рис. 24.1 - Схеми оже-переходу  $KL_{23}L_{23}$

Як уже згадувалося вище, оже-перехід являє собою електронний перехід за участю трьох електронних рівнів: іонізованого первинним електронним пучком рівня  $j$ , рівня  $k$ , з якого відбувається перехід електрона на вакантне місце на рівні  $j$ , і рівень  $l$ , з якого відбувається емісія оже-електрона, який уносить енергію, що виділяється в результаті електронного переходу  $k \rightarrow j$ . У цьому випадку говорять про  $jkl$  оже-перехід. Для позначення оже-переходів використовують

рентгенівські позначення електронних рівнів, що брали участь у переході. Так, оже-перехід електрона з рівня  $k = 2p_{1/2}$  на іонізований рівень  $j = 1s$  з емісією електрона з рівня  $l = 3d$  позначається як  $KL_2M_{45}$  оже-перехід (тут індекс 45 позначає участь електронів з обох рівнів спінорбітального дублету  $3d_{3/2,5/2}$ ). У загальному вигляді оже-електронні переходи за участю остовних рівнів позначають як ССС, а за участю валентних – ССV і CVV.

Для іонізації остовного рівня з енергією зв'язку  $BE_j$  необхідне виконання енергетичної умови  $E_p \geq BE_j$ . У принципі, для оже-переходу не важливо, яким образом відбувається іонізація остовного рівня. Тому, у відповідності зі способом іонізації розрізняють оже-електронну спектроскопію (іонізація електронним пучком), збуджувану рентгенівським випромінюванням оже-спектроскопію (фотоіонізація), іонну оже-спектроскопію (іонізація іонним пучком).

Переваги використання електронного пучка:

- простота одержання електронного пучка потрібної енергії  $E_p \sim 1.5 \div 5.0$  кеВ і інтенсивністю  $I_p \sim 1 \div 100$   $\mu A$  ;
- можливість фокусування електронного пучка (до одиниць мікронів) і сканування їм поверхні зразка, що дозволяє одержувати інформацію про локальну елементну сполуку зразка (оже-електронна мікроскопія).

У загальному випадку, рекомбінація, утвореної остовної дірки може бути або випромінювальною (тобто супроводжуватися емісією характеристичного рентгенівського випромінювання), або безвипромінювальною (тобто супроводжуватися емісією оже-електрона). Імовірність випромінювальної й безвипромінювальної рекомбінації залежить від енергії зв'язку остовного рівня. Випромінювальна рекомбінація переважає при енергії іонізації (енергії зв'язку)  $BE_j > 10$  кеВ.

При цьому енергія емітованого рентгенівського випромінювання становить одиниці й десятки кілоелектронвольт, а глибина виходу – одиниці мікрон. Таким чином, хоча положення ліній характеристичного рентгенівського випромінювання однозначно визначається елементним складом зразка, рентгенівська емісійна спектроскопія (або рентгенівський мікроаналіз) не є поверхневим методом, оскільки дає інформацію про інтегральний елементний склад поверхневих шарів зразка товщиною в одиниці мікрон. Безвипромінювальна або оже-рекомбінація найбільш імовірна для рівнів з  $BE_j < 10$  кеВ. При цьому кінетична енергія оже-електронів становить  $KE_{jkl} \sim 1$  кеВ, а їх довжина пробігу в матеріалі зразка – одиниці нанометрів. Таким чином, ОЕС є поверхневою методикою.

На рисунку 24.2 представлена залежність імовірностей випромінювальної й

безвипромінювальної рекомбінації від атомного номера елемента  $Z$  для К-оболонки.

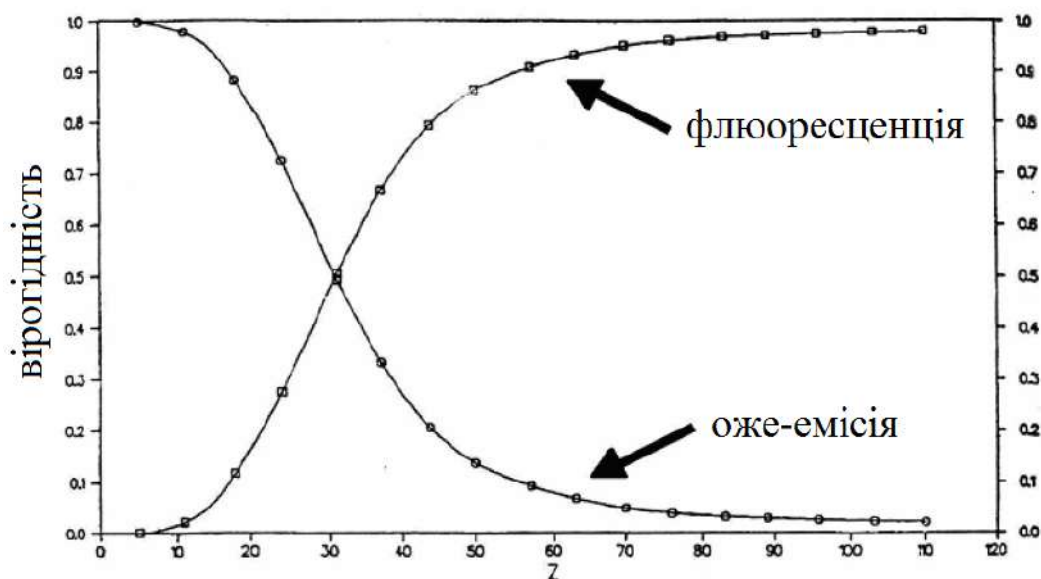


Рис. 24.2 - Залежність ймовірності випромінювальної (флюоресценція) і безвипромінювальної (оже-емісія) рекомбінації від атомного номера елемента для К-оболонки

З рисунка видно, що для елементів з  $Z < 20$ , що відповідає енергії  $BE_j < 2$  кеВ, ймовірність оже-рекомбінації набагато більше ймовірності випромінювальної рекомбінації. Аналогічна залежність має місце й для інших електронних оболонок.

#### 24.2. Загальний вид електронного спектра в ОЕС

Типовий оглядовий спектр ОЕС, отриманий при енергії первинного електронного пучка  $E_p = 1$  кеВ, представлений на рисунку 24.3.

Він складається з наступних характерних областей:

- гострий інтенсивний пік пружнорозсіяних поверхнею первинних електронів з енергією  $KE = E_p$ ;
- сателіти піка пружнорозсіяних первинних електронів, головним чином – плазмонні сателіти. Ці піки можуть бути використані для характеристики чистоти поверхні зразка, тому що енергія плазмонних збуджень залежить від діелектричної проникності шару на поверхні зразка;
- широкий низькоенергетичний пік непружнорозсіяних первинних і вторинних електронів, що виникають внаслідок каскадних оже-переходів. Ці електрони відповідальні за загальний спектральний фон;
- оже-електронні піки невеликої інтенсивності.

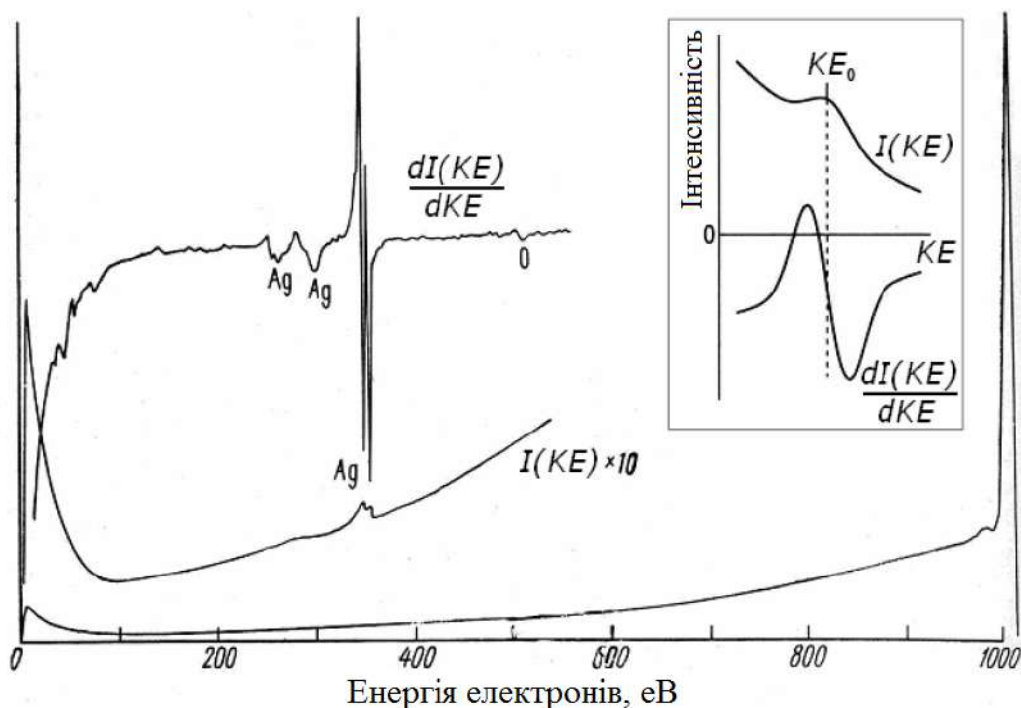


Рис. 24.3 - Оглядовий оже-електронний спектр срібла в інтегральному  $I(E)$  і диференціальному  $dI(E)/dE$  вигляді. На вставці показано спектр окремої лінії оже-електронів в інтегральному й диференціальному вигляді

Для посилення слабких оже-електронних піків використовують оже-електронні спектри в диференціальному вигляді:  $dI(KE)/dKE$  (див. рис.119). Це дозволяє:

- збільшити інтенсивність слабких піків, тому що похідна не залежить від інтенсивності самого піка  $I(KE)$ ;
- заглушити фон непружнорозсіяних електронів, який слабо залежить від енергії поблизу аналізованого оже-електронного піка ( $dI_{\text{фон}}/dKE \sim 0$ );
- полегшити визначення положення широких оже-електронних ліній.

У диференціальному вигляді положення піка прийнято характеризувати положенням високоенергетичного мінімуму, який не відповідає максимуму  $KE_{jkl}$  оже-піка в інтегральному вигляді  $I(KE)$ , а відповідає значенню  $KE_{jkl} + W/2$ , де  $W$  – ширина спектральної лінії. Використання високоенергетичного мінімуму обумовлене тим, що він, як правило, є більш чітко вираженим для різних хімічних сполук того самого елемента (оскільки хімічний зсув головним чином змінює структуру низькоенергетичної частини спектральної лінії).

#### 24.2.1. Розрахунки кінетичної енергії оже-електрона

Розглянемо кілька способів визначення кінетичної енергії оже-електрона  $KE_{jkl}$ .

1. У самому грубому наближенні величину  $KE_{jkl}$  відповідно до закону збереження енергії можна представити як різницю енергій зв'язку рівнів, що

брали участь у переході:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l - \varphi. \quad (24.1)$$

Тут  $\varphi$  – робота виходу матеріалу зразка. Це співвідношення, однак, не враховує ефекту релаксації, тобто зміни енергії зв'язку електронних рівнів  $k$  і  $l$  у присутності остовної дірки, а також взаємодії дірок у кінцевому, двічі іонізованому стані  $(k, l)$ .

2. Урахування зміни значень  $BE_{k,l}$  у присутності дірки на  $j$  і  $k$  рівнях, відповідно, для CVV оже-переходів можна провести в наближенні еквівалентних остовів. У рамках даного наближення вважається, що для зовнішніх електронних оболонок поява глибокої остовної дірки еквівалентна збільшенню на одиницю заряду ядра. При цьому  $BE_{k,l}^Z \approx BE_{k,l}^{Z+1}$ . Тоді співвідношення (24.1) можна представити у вигляді:

$$KE_{jkl}^Z = BE_j^Z - BE_k^{Z+1} - BE_l^{Z+1} - \varphi. \quad (24.2)$$

3. Інший варіант урахування того ж ефекту був запропонований Чангом і Дженкінсом для оже-переходів з еквівалентними рівнями  $k$  і  $l$ :

$$KE_{jkl}^Z = BE_j^Z - \frac{1}{2}(BE_k^Z + BE_k^{Z+1}) - \frac{1}{2}(BE_l^Z + BE_l^{Z+1}) - \varphi. \quad (24.3)$$

4. Урахування взаємодії двох дірок у кінцевому стані приводить до більш коректного співвідношення для кінетичної енергії оже-електрона:

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k(j^+) - BE_l(k^+) - F(k, l) - \varphi, \quad (24.4)$$

де величина  $F(k, l)$  – енергія взаємодії двох дірок на рівнях  $k$  і  $l$  у кінцевому стані. З урахуванням розділення енергії зв'язку на енергію початкового й кінцевого станів співвідношення (24.4) представляється у вигляді:

$$KE_{jkl} = \varepsilon_j - R_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l + R_{k,l}^T - F(k, l) - \varphi. \quad (24.5)$$

Тут  $R_{k,l}^T$  – енергія релаксації кінцевого двоходіркового стану. Вважаючи  $\Delta R^T = R_{k,l}^T - R_k - R_l$ , одержимо

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l + \Delta R^T - F(k, l) - \varphi. \quad (24.6)$$

Розрахункові значення енергій  $\Delta R^T$  і  $F(k, l)$  для трьох перехідних металів 3d-ряду наведені в табл. 24.1. Видно, що внесок різниці  $\Delta R^T - F(k, l)$  у кінетичну енергію оже-електрона становить  $\leq 1\%$ .

#### 24.2.2. Форма оже-електронних спектрів

Форма оже-електронних ліній у загальному випадку виявляється більш складною, ніж форма фотоелектронних ліній. Ширина лінії визначається, крім приладового розширення, ширинами електронних рівнів, що брали участь в оже-переході. У силу цього для ССС оже-переходів за участю глибоких остовних рівнів ширина лінії є порівняною із шириною фотоелектронних ліній остовних рівнів. Для оже-переходів за участю одного або двох валентних електронів ситуація виявляється іншою. Оскільки у твердому тілі валентні рівні утворюють



зону, ширина якої становить  $W_{VB} \sim 5$  eВ, те енергія валентного електрона, що брав участь в оже-переході, може приймати будь-які значення в інтервалі  $W_{VB}$ . У цьому випадку для  $CCV$  оже-переходів за участю одного валентного електрона ймовірність переходу  $P_{CCV}$ , а, отже, і інтенсивність лінії  $I(E)$ , буде пропорційна щільності станів у валентній зоні  $\rho(E)$ :

$$I(E) \sim P_{CCV} \sim \rho(E). \quad (24.7)$$

Таблиця 24.1 - Значення кінетичної енергії оже-електронів  $KE$ , різниці енергії релаксації двохдіркового й однодіркового станів  $\Delta R^T$ , енергії взаємодії двох дірок  $F$ , а також абсолютне й відносне значення величини  $\Delta R^T - F$ , розраховані для  $L_3VV$  оже-переходу в  $Ni$ ,  $Cu$  і  $Zn$

Елемент	$KE (L_3VV)$ , eВ	$\Delta R^T$ , eВ	$F$ , eВ	$\Delta R^T - F$ , eВ	Внесок $\Delta R^T - F$ у $KE$ , %
Ni	846	28.1	26.6	1.5	0.2
Cu	919	21.6	26.3	4.7	0.5
Zn	992	21.9	29.4	7.5	0.8

Для  $CVV$  оже-переходов за участю двох валентних електронів ймовірність переходу повинна бути пропорційна самозгортці щільності станів

$$I(E) \sim P_{CCV} \sim \int \rho(E - E') \rho(E') dE'. \quad (24.8)$$

Для деяких систем (наприклад,  $Al$ ) це дійсно виявляється приблизно справедливим. Зокрема, лінія оже-електронів виявляється помітно розширеною й має форму, що відповідає розрахунковій при використанні операції самозгортки, хоча порівняння завжди ускладнюється необхідністю виключення внеску непружних втрат експериментальних даних. У цілому, самозгортка щільності одноелектронних станів задовільно описує форму експериментальної лінії, коли ймовірність переходу не залежить від того, який стан валентної зони бере участь у переході. Однак у загальному випадку при розрахунках форми лінії необхідно розглядати матричні елементи переходу системи з початкового (одна остовна дірка) у кінцеве (дві дірки у валентній зоні й оже-електрон) стан. Правила відбору в оже-процесі можуть приводити до того, що частина переходів виявляється забороненою. Правильне урахування матричних елементів дозволяє задовільно описати спостережувану форму оже-ліній для деяких елементів (наприклад,  $Si$ ). Разом з тим для ряду  $d$ -металів навіть таке наближення не дає адекватного опису експериментальних спектрів. Було показано, що важливу роль відіграє взаємодія двох дірок у кінцевому стані. Тут можна розглядати два

граничні випадки.

Якщо енергія взаємодії двох дірок у кінцевому стані  $F \sim 0$  (особливо при урахуванні електронного екранування), то можна вважати, що дірки у валентній зоні повністю делокалізовані. Тоді форма лінії задовільно описується самогорткою двохдіркової густини станів. Якщо ж енергія взаємодії двох дірок, що перебувають на одному атомі, велика, то двохдіркова щільність станів із двома локалізованими дірками виявляється зміщеною по енергії відносно густини станів, що відповідає двом розділеним (невзаємодіючим) діркам. Якщо енергія  $F$  велика в порівнянні із шириною зони одночасткових станів  $W$ , то стан таких локалізованих дірок відщеплюється від зони делокалізованих станів, так що дві дірки виявляються зв'язаними. У цьому випадку основний внесок в оже-перехід вносять ці зв'язані стани. Цей висновок ілюструється на прикладі розрахунків густини станів, результати яких представлені на рисунку 24.4.

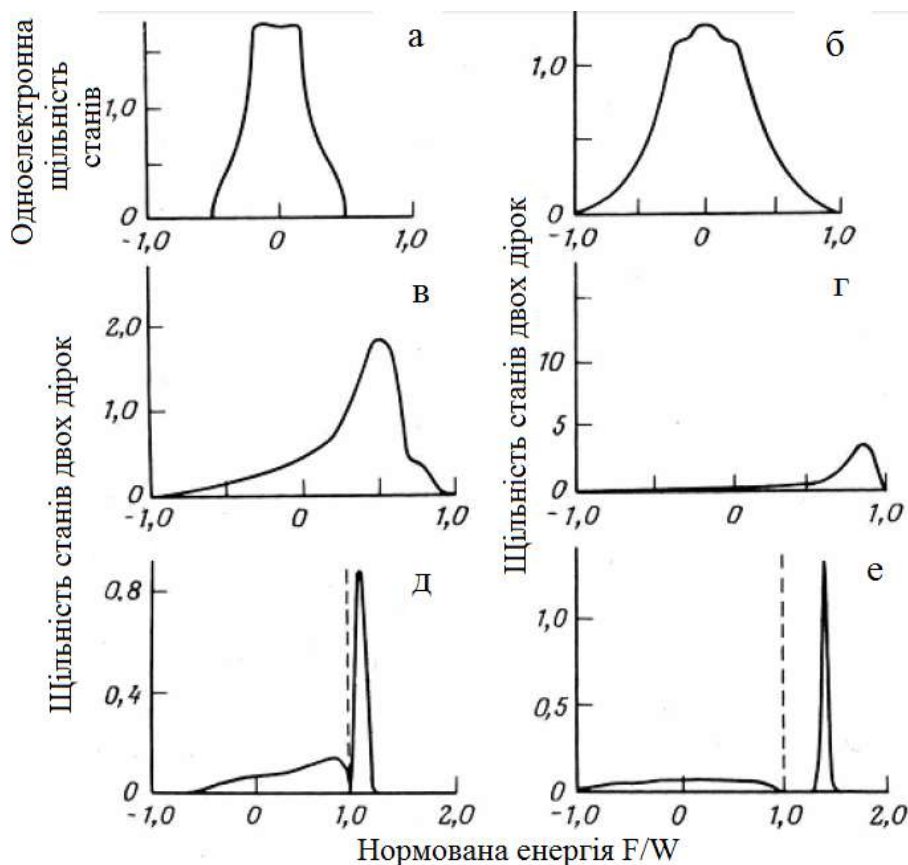


Рис. 24.4 - Результати модельних розрахунків одноелектронної густини станів s-зони (а) і густини двохдіркових станів, що утворилися у валентній зоні в результаті оже-переходу, при значеннях параметра  $F/W$ , що складають 0 (б), 0.33 (в), 0.67 (г), 1.0 (д) і 1.33 (е). Шкала енергій дана в одиницях півширини валентної зони  $W$ , а густина двохдіркових станів відкладена при збільшенні енергії дірки (а значить зменшенні кінетичної енергії оже-електрона) зліва направо

Густина одноелектронних станів  $s$ -зони показана на рис. 24.4, а; на наступних малюнках наведені густини двоходіркових станів при різних значеннях параметра  $F/W$ . При  $F = 0$  двоходіркова густина станів являє собою самозгортку одноелектронної густини станів. Зі зростанням енергії взаємодії дірок центр ваги двоходіркової густини станів зміщується на зв'язаний двоходірковий стан. Цей стан є локалізованим енергетично, однак дві дірки, залишаючись зв'язаними одна з одною, можуть переміщатися у твердому тілі подібно екситону.

Таким чином, залежно від співвідношення величин енергії взаємодії дірок  $F$  і ширини валентної зони  $W$  у спектрі будуть спостерігатися або вузькі, або розширені оже-електронні лінії. На рисунку 24.5 наведені значення  $F$  і  $W$  для ряду  $3d$ -металів, у якому при збільшенні ступені заповнення валентної зони відбувається зменшення  $W_{VB}$  і зростання  $F$ . З рисунку 24.5 видно, що для кобальту виконується співвідношення  $F < W_{VB}$ , у той час як для міді  $F > W_{VB}$ , тобто можливе відщиплення локалізованого діркового стану. Отже, ширина оже-електронної лінії  $CVV$  для  $Co$  повинна бути більше, ніж для  $Cu$ , що й спостерігається в експерименті (рисунок 24.6).

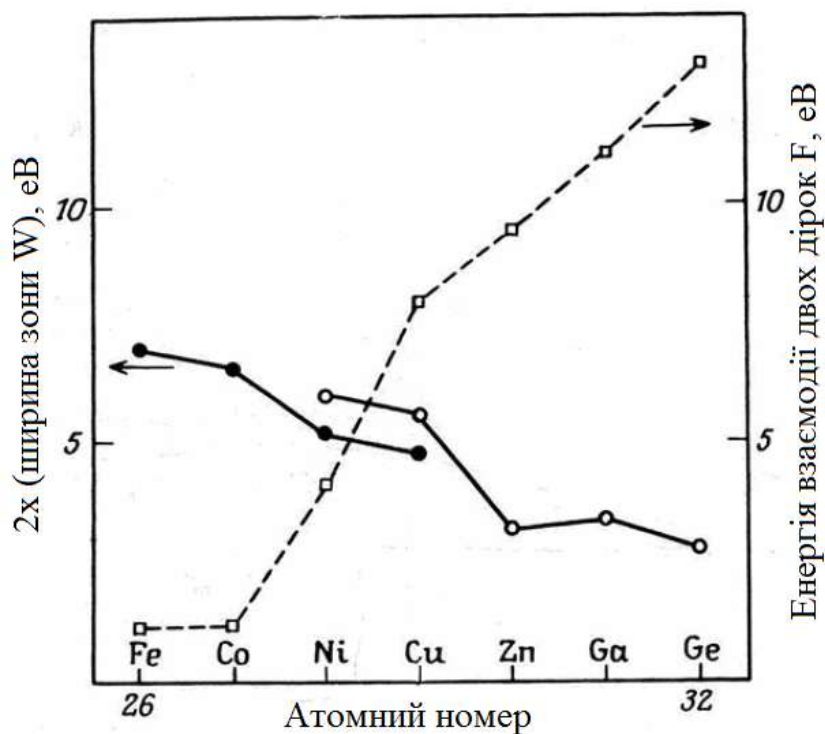


Рис. 24.5 - Залежності енергії взаємодії двох дірок  $F$  і ширини валентної зони  $W$  від атомного номера елементу для  $3d$  ряду

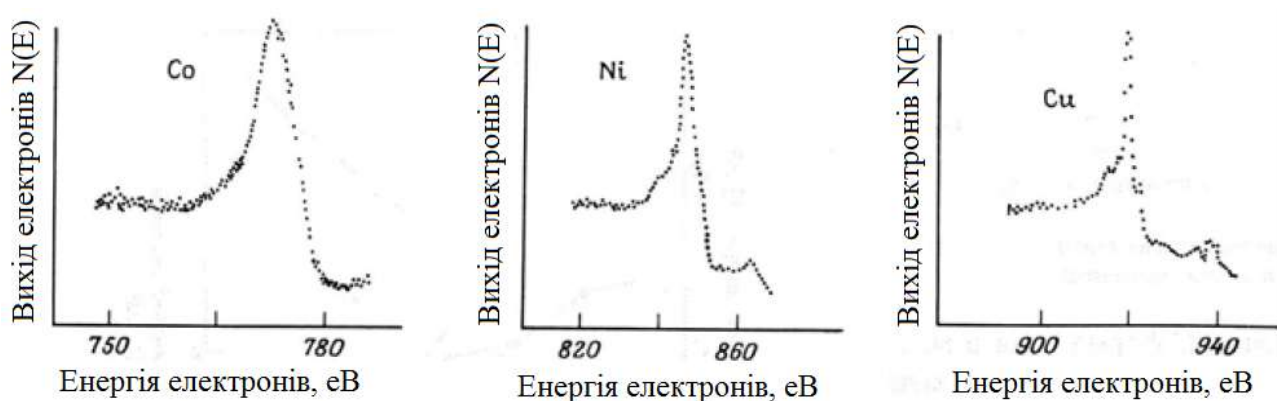


Рис. 24.6 - Оже-Електронні спектри переходу L3VV для Co, Ni і Cu

### 24.2.3. Тонка структура оже-електронних спектрів

Оскільки енергія лінії оже-електронів визначається різницею енергій зв'язку електронних рівнів, що брали участь у переході, то в оже-електронних спектрах спостерігаються ті ж ефекти тонкої структури, що й у фотоелектронних спектрах: хімічний і розмірний зсув лінії, спінорбітальне й мультиплетне розщеплення, сателіти. Оскільки фізичний механізм усіх згаданих ефектів уже обговорювався нами в главі, присвяченій РФЕС, зупинимося дещо докладніше тільки на хімічному зсуві оже-електронних ліній.

Як правило, величина хімічного зсуву кінетичної енергії оже-електрона  $\Delta KE$  більше ніж хімічний зсув енергії зв'язку фотоелектрона  $\Delta BE$ , що обумовлено відмінністю кінцевих станів процесів оже-електронної й фотоелектронної емісії (оже-перехід призводить до появи двічі іонізованого стану). Присутність у досліджуваному зразку елементів у різних хімічних станах може призвести до появи тонкої структури в диференціальних оже-електронних спектрах. Наприклад, наявність невеликої кількості оксиду на поверхні металу призведе до присутності в спектрі з боку менших KE додаткового піка меншої інтенсивності, що відповідає металу в окисненому стані. При диференціюванні такого спектра з боку менших кінетичних енергій буде з'являтися «тонка структура».

При дослідженні CVV оже-електронних спектрів атомів неметалів, адсорбованих на різних поверхнях, вид спектрів тих самих атомів на поверхні різних підкладок виявляється різним. Це пояснюється тим, що в CVV оже-переходах в адсорбованих атомах можуть брати участь валентні електрони не тільки самих атомів, але й поверхні підкладки, структура валентної зони якої для різних підкладок різна.

### 24.2.4. Інтенсивність спектральних ліній оже-електронів

Інтенсивність спектральної лінії оже-електронів, що збуджуються електронним ударом з енергією первинного електронного пучка  $E_p$  і інтенсивністю  $I_p$ , може бути представлена в наступному вигляді

$$I = I_p \tilde{\sigma}_p(E_p) T(E) D(E) \int_0^h n(x) e^{-x/\lambda(E)} \cos\theta dx. \quad (24.8)$$

Тут  $\tilde{\sigma}_p(E_p)$  – переріз іонізації  $j$ -го електронного рівня з енергією зв'язку  $BE_j$  електронним ударом з енергією  $E_p$ ;  $T(E)$  – коефіцієнт пропускання аналізатора;  $D(E)$  коефіцієнт детектування аналізатора;  $n(x)$  – розподіл концентрації аналізованого елемента по глибині зразка товщиною  $h$ ;  $\lambda(E)$  – довжина вільного пробігу оже-електрона з кінетичною енергією  $E$  в матеріалі зразка;  $\theta$  – кут між напрямком вильоту реєструємого аналізатором оже-електрона й нормаллю до поверхні зразка.

За умови  $\lambda \ll h$  (характерні значення  $\lambda \sim 10 \text{ \AA}$  і  $h \sim 1 \text{ мм}$ ) і однорідного розподілу елемента в межах зондуємого поверхневого шару зразка інтеграл у співвідношенні (24.8) зводиться до вигляду

$$\int_0^h n(x) e^{-x/\lambda(E)} \cos\theta dx \approx n\lambda(E) \cos\theta, \quad (24.9)$$

де  $\lambda(E) \cos\theta$  – глибина виходу оже-електронів.

Основними параметрами, що визначають відмінність інтенсивностей ліній оже-електронів у спектрах, є концентрація елемента й переріз іонізації.

Залежність перерізу іонізації електронного рівня  $j$  електронним ударом від енергії первинних електронів для всіх електронних рівнів усіх елементів має універсальний вигляд, представлений на рис. 24.7 і описується наступною емпіричною залежністю:

$$\sigma_j(E_p) = \frac{1.3 \cdot 10^{-13} b \cdot c(E_p)}{E_p^2}. \quad (24.10)$$

Тут переріз виражений у квадратних сантиметрах,  $BE_j$  – енергія зв'язку іонізуємого рівня (в електронвольтах),  $b$  – константа, що залежить від електронної оболонки ( $b = 0.25$  для К-оболонки,  $b = 0.35$  для L-оболонки), а  $c(E_p)$  – універсальна функція, вид якої якісно збігається із залежністю  $\sigma \cdot BE_K^2 \sim c(E_p)$ , представленою на рисунку 24.7. Максимум перерізу іонізації оболонки з енергією зв'язку  $BE_j$  відповідає значенню енергії первинних електронів  $E_p \sim (3 \div 4) BE_j$ .

Звичайно в ОЕС аналізуються спектри оже-електронів, породжених у результаті оже-переходів за участю основного іонізованого рівня з енергією зв'язку  $BE_j \leq 1.0 \div 1.5 \text{ кеВ}$ . Згідно рис. 24.7, для цього бажано використовувати первинний пучок електронів з енергією  $E_p \leq 3 \div 5 \text{ кеВ}$ . При фіксованій енергії первинного електронного пучка з найбільшою ймовірністю будуть збуджуватися тільки певні електронні оболонки. Так, при  $E_p = 10 \text{ кеВ}$  максимальним перерізом іонізації характеризуються оболонки: К – для елементів від Li до Si (відзначимо, що KLL оже-перехід в Li з електронною конфігурацією  $1s^2 2s^1$  енергетично можливий тільки для металевого літію й неможливий для Li в

атомарному стані);  $L_3$  – для елементів від Mg до Rb;  $M_5$  – для елементів від Ga до Os.

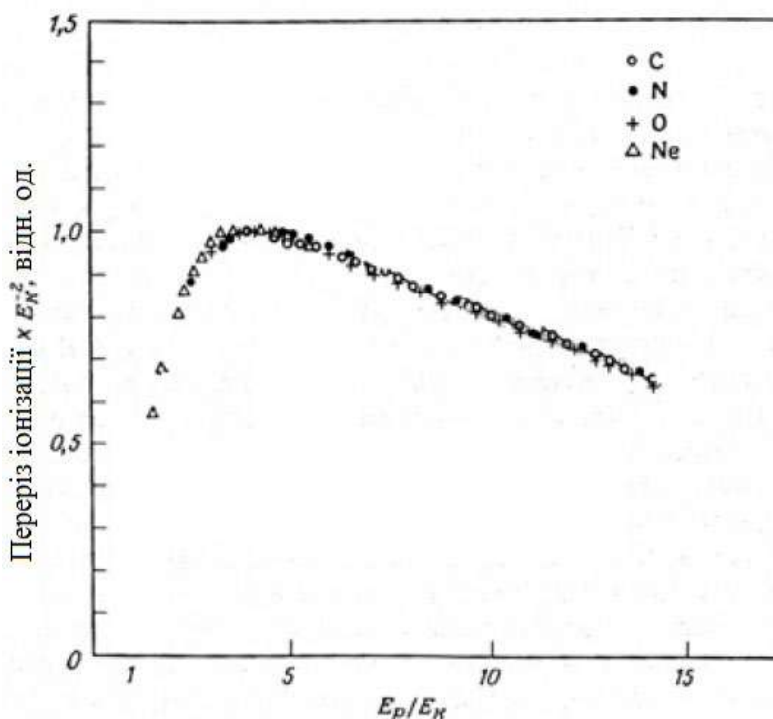


Рис. 24.7 - Експериментальна залежність перерізу іонізації К-Оболонки  $\sigma$  від енергії первинних електронів  $E_p$ , побудована в зведених координатах  $\sigma \cdot VE_K^2$  ( $E_p/VE_K$ ), для C, N, O і Ne ( $VE_K$  – енергія зв'язку К-Оболонки)

Таким чином, у кожній частині періодичної таблиці існують свої найбільш помітні оже-серії. Наприклад, для 3d металів спостерігається LMM триплет з найбільш інтенсивними лініями оже-переходів  $L_3M_{45}M_{45}$ ,  $L_3M_{23}M_{45}$  і  $L_3M_{23}M_{23}$ . Зі зростанням порядкового номера в цих металах інтенсивність лінії  $L_3M_{45}M_{45}$  збільшується внаслідок збільшення ступеня заповнення валентної d-зони електронами.

Скористаємося співвідношенням (24.10) для оцінки струму оже-електронів, збуджуваних електронним пучком з інтенсивністю  $I_p = 10$  мкА в одному моношарі атомів ( $n = 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup>). Покладемо  $b = 0.3$ ,  $c = 0.5$  і  $VE_j = 500$  еВ. Тоді для цих значень порядок величини перерізу іонізації становить

$$\sigma = 1.3 \cdot 10^{-13} \cdot 0.3 \cdot 0.5 / 500^2 \sim 10^{-19} \text{ см}^2.$$

Струм емісії оже-електронів, згідно (24.8) при  $T = D = 1$  становить

$$I = I_p \sigma_n \sim 10^{-9} \text{ А.}$$

Для одержання цього співвідношення ми скористалися малістю аналізованої товщини зразка (один моношар) у порівнянні з довжиною вільного пробігу. Таким чином, ефективність виходу оже-електронів становить

$$I/I_p \sim 10^{-9} \text{ А} / 10^{-5} \text{ А} = 0.01\%,$$

тобто досить низка.

Крім іонізації електронних оболонок первинними електронами, можливе додаткове збільшення перерізу іонізації за рахунок вторинних і зворотно розсіяних електронів. На рисунку 24.8 схематично представлені різні області поширення електронів у зразку при його опроміненні первинним пучком.

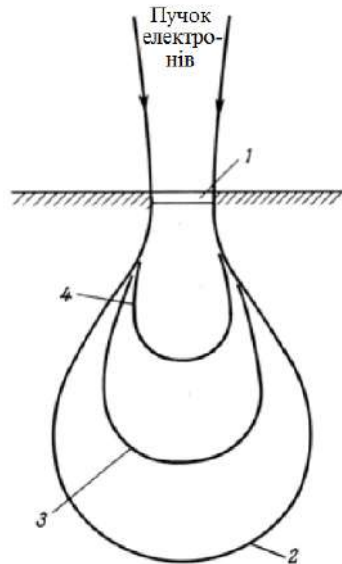


Рис. 24.8 - Схема поширення електронів у приповерхній області зразка при дослідженні методом ОЕС: 1 – оже-електрони, які можуть бути емітовані зі зразка; 2 – електрони високих енергій; 3 – іонізовані атоми; 4 – зворотно розсіяні первинні електрони

Область 4 відповідає проникненню в зразок первинних електронів високої енергії з можливим каналюванням і становить  $\sim 1\div 2$  мкм. Далі йде область іонізованих атомів 3 і область зворотно розсіяних електронів 2 з енергією  $E_p$ . Найменшою глибиною  $\lambda \sim 10 \text{ \AA}$  характеризується область виходу оже-електронів (аналізуєма товщина зразка). Нехай  $f(E)$  – енергетичний спектр зворотно розсіяних електронів. Тоді загальний переріз іонізації електронної оболонки можна записати у вигляді

$$\tilde{\sigma}_j(E_p) = \sigma_j(E_p) + \int_{BE_j}^{E_p} f(E)\sigma_j(E)dE = \sigma_j(E_p) \cdot [1 + r(E_p, BE_j)] \quad (24.11)$$

У цьому співвідношенні перший член представляє власне переріз іонізації  $j$ -ї оболонки первинними електронами з енергією  $E_p$ , а другий – добавку за рахунок іонізації зворотно розсіяними електронами зі спектром енергій від  $E_p$  до  $BE_j$ .

Відзначимо також, що додатковий внесок в інтенсивність оже-електронної лінії можуть давати оже-переходи Костера-Кроніга, а ефект дифракції електронів призводить до кутових залежностей інтенсивності оже-сигнала.

### 24.3. Кількісний аналіз оже-електронних спектрів

Кількісний аналіз методом ОЕС заснований на залежності інтенсивності оже-електронних ліній від концентрації елемента в поверхневому шарі зразка (див. співвідношення (24.8)) і багато в чому аналогічний кількісному аналізу в методі РФЕС. Для визначення відносної атомної концентрації елементів у багатокомпонентному зразку використовують інтенсивності оже-електронних ліній і відомі з довідкової літератури значення факторів чутливості, що враховують відмінність перерізів іонізації для різних електронних оболонок і їх залежність від енергії первинних електронів. У загальному випадку відношення концентрацій двох елементів в аналізуємому шарі зразка можна представити у вигляді

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot F(\sigma_A, \sigma_B, E_p), \quad (24.12)$$

де  $F$  – функція перерізів іонізації й енергії первинних електронів (у найпростішому випадку являє собою відношення факторів чутливості для елементів А та В).

Порівняння характеристик ОЕС і РФЕС.

У багатьох рисах методи рентгенівської фотоелектронної й оже-електронної спектроскопії є близькими, однак існує кілька відмінностей, що дозволяють віддавати перевагу тому або іншому методу залежно від поставленого завдання. Порівняння основних характеристик двох методик дослідження поверхні наведено в таблиці 24.2.

Таблиця 24.2 - Порівняння характеристик методів РФЕС і ОЕС

Характеристика	РФЕС	ОЕС
Відносна чутливість	$\leq 1 \text{ ML}$ , не відчуває H та He	$\leq 1 \text{ ML}$ , не відчуває H, He й атомарний Li
Глибина аналізуємого шару	310 нм	310 нм
Просторова роздільна здатність	Стандартний РФЕС ~ 1мм; «наноЕСХА»: ~ 100 нм	< 12 нм
Кількісний аналіз тонкої структури спектрів	+	+/-
Якісний аналіз	+	+



Відносна чутливість, обумовлена відношенням інтенсивностей спектральних ліній, для обох методів становить частки моношару, однак існують принципові обмеження по реєстрації ряду елементів.

Абсолютна чутливість, обумовлена інтенсивністю спектральних ліній, більше в методу ОЕС, оскільки при однакових перерізах іонізації набагато простіше збільшити інтенсивність первинних електронів, ніж рентгенівського випромінювання.

Краща просторова роздільна здатність також досягається в методі ОЕС, що обумовлене простотою фокусування електронного пучка в порівнянні з рентгенівським випромінюванням. Просторова роздільна здатність методу ОЕС (~10 нм) значно перевищує роздільну здатність стандартних РФЕ спектрометрів (~1 мм), і на порядок перевищує найкращу досягнуту на сьогоднішній день просторову роздільну здатність РФЕС (~100 нм, «наноЕСХА»). Кількісний аналіз тонкої структури спектрів, що дає інформацію про електронні властивості зразка (таких як густина станів на рівні Фермі), в ОЕС набагато більш складний, ніж у РФЕС, у силу участі в оже-переході трьох електронних рівнів. Якісний аналіз, у тому числі інформація про хімічний стан елемента в зразку, для РФЕС і ОЕС приблизно однаковий.

Таким чином, виходячи з наведених характеристик, можна сказати, що використання методу ОЕС виправдане для проведення експрес-аналізу елементного й хімічного складу зразка, а також одержання карти розподілу елементів по поверхні зразка. У той же час метод РФЕС більш підходить для проведення дослідження тонких електронних ефектів, таких як плазмонні та одноелектронні збудження.

#### **24.4. Апаратура для ОЕС**

Апаратура для ОЕС багато в чому подібна до апаратури для РФЕС, що докладно розглядалася в попередній главі. У випадку спектрометрів, призначених тільки для досліджень методом ОЕС, зазвичай використовують енергоаналізатори типу циліндричного дзеркала через їх більшу чутливість порівняно з аналізаторами типу сферичного конденсатора. У тому випадку, коли спектрометр являє собою комбайн, оснащений кількома аналітичними методиками, такими як РФЕС, ОЕС, СРПІ, для всіх методик використовується один енергоаналізатор (як правило, типу сферичного конденсатора).

## 25. Спектроскопія розсіювання повільних іонів

Методи іонної спектроскопії засновані на використанні в якості «зонда» прискореного пучка іонів з енергією  $E_0$  і реєстрації енергетичного спектра розсіяних первинних іонів. В залежності від енергії застосованого іонного пучка розрізняють:

- спектроскопію розсіювання повільних іонів (СРПІ, або LEIS - Low Energy Ion Scattering spectroscopy) з енергіями  $E_0 = 0.1 \div 10$  кеВ;
- спектроскопію розсіювання швидких іонів (СРШІ, або HEIS – High Energy Ion Scattering spectroscopy) з енергіями  $E_0 = 0.01 \div 2$  МеВ;
- спектроскопію зворотного резерфордівського розсіювання (ЗРР або RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy) з енергіями  $E_0 > 2$  МеВ.

Іноді в окремий метод виділяють спектроскопію розсіювання іонів середніх енергій (MEIS – Medium Energy Ion Scattering spectroscopy) як проміжну між СРПІ й СРШІ.

У тому випадку, коли реєструється спектр вторинних іонів, вибитих первинним пучком з поверхні зразка, говорять про вторинну іонну мас-спектрометрію (ВІМС).

Основний принцип аналізу поверхні методом СРПІ полягає в реєстрації енергетичного спектра іонів, розсіяних під певним кутом поверхневими атомами зразка при його опроміненні моноенергетичним сколімованим пучком первинних іонів з енергіями  $E_0 = 0.1 \div 10$  кеВ під певним кутом.

Одержувана інформація:

- елементний склад поверхні зразка (одержуваний у результаті аналізу положення спектральних ліній, енергія яких визначається масою поверхневого атома, на кому відбувається розсіювання);
- відносна концентрація поверхневих атомів (аналіз інтенсивності спектральних ліній);
- інформація про структуру поверхневої решітки, адсорбованих атомів і дефектів (аналіз кутових залежностей інтенсивності спектральних ліній з ефектами затінення й багаторазового розсіювання);
- у деяких випадках тонка структура спектральних ліній дозволяє одержати інформацію про хімічний стан поверхневих атомів (наприклад, відрізнити метал від оксиду) внаслідок прояву ефектів непружних втрат енергії іонів на електронні збудження.

Особливості методу СРПІ: відмінною рисою методу СРПІ, від інших поверхневих методик, є його винятково висока поверхнева чутливість. Глибина зондування в методі СРПІ становить усього один-два атомні шари поверхні, у

той час як у методах РФЕС і ОЕС вона досягає десятків ангстрем. Ця особливість обумовлена двома факторами:

- сильне ослаблення інтенсивності іонного пучка при його проникненні вглиб зразка внаслідок великого перерізу розсіювання;
- збільшення ймовірності нейтралізації іонів, розсіяних на глибоких поверхневих шарах.

Ці фактори призводять до того, що реєструємий сигнал у значній мірі визначається іонами, розсіяними атомами першого поверхневого шару.

### 25.1. Фізичні основи СРП

Процес розсіювання повільних іонів атомами поверхні твердого тіла досить точно описується кінематикою парного зіткнення пружних куль. Для опису тонкої структури спектрів необхідно враховувати вплив навколишніх атомів і періодичність поверхневої кристалічної решітки.

Енергія розсіяного іона  $E_1$  повністю визначається масою атома-розсіювача  $M$ , масою  $m$  і енергією  $E_0$  іона, що розсіюється, і кутом розсіювання  $\theta$ . Використовуючи закон збереження енергії  $E_0 = E_1 + E_2$  і закон збереження імпульсу  $m\vec{v}_0 = m\vec{v}_1 + M\vec{v}_2$ , де індекси 0, 1 і 2 відповідають іону, що налітає, розсіяному іону, та атому поверхні під дією віддачі, неважко одержати так зване кінематичне співвідношення:

$$E_1 = kE_0, \quad (25.1)$$

де коефіцієнт  $k$  називається кінематичним фактором і визначається співвідношенням

$$k = \frac{1}{(1+\mu)^2} [\cos\theta \pm (\mu^2 - \sin^2\theta)^{1/2}]^2, \quad (25.2)$$

де  $\mu = M/m$  – відношення мас атома розсіювача та іона, знак «+» вибирається для випадку  $\mu > 1$  (розсіювання на важкому атомі), і знак «-» для  $\mu < 1$  (розсіювання на легкому атомі). Схематично геометрія розсіювання представлена на рисунку 25.1.

Енергія віддачі, якої набуває поверхневий атом, також пропорційна енергії падаючого іона й становить

$$E_2 = \frac{4\mu}{(1+\mu)^2} \cos^2\theta \cdot E_0. \quad (25.3)$$

Таким чином, знаючи кут розсіювання, що задається геометрією установки (кутом між іонною гарматою й аналізатором) і масу іона, по енергії піка розсіяних іонів можна однозначно визначити масу поверхневих атомів, на яких відбулося розсіювання.

Для кожного конкретного спектрометра значення кута  $\theta$  або фіксоване (так, для спектрометра XSAM800 фірми Kratos він становить  $\theta = 125^\circ$ ), або може варіюватися. Поворот самого зразка щодо спектрометра призводить до зміни

кута ковзання  $\varphi$ , що не впливає на кут розсіювання  $\theta$  і положення спектральних ліній. Однак варіювання кута ковзання може використовуватися для зміни умов каналювання й багаторазового розсіювання, що важливо при визначенні структури поверхні в методі СРП.

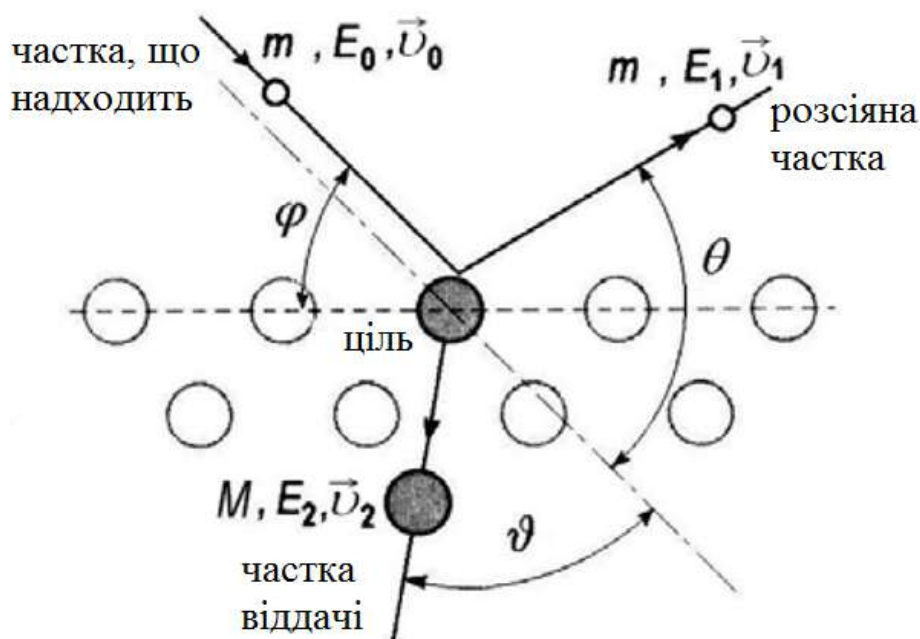


Рис. 25.1 - Схематична діаграма пружного двохчасткового зіткнення іона, що налітає, з масою  $m$ , кінетичною енергією  $E_0$  і швидкістю  $v_0$  і атома поверхні з масою  $M$ , кінетичною енергією віддачі  $E_2$  і швидкістю  $v_2$

Крім акту пружного розсіювання іона на атомі поверхні, можливі додаткові непружні втрати енергії на збудження електронів і іонізацію поверхневих атомів, які приводять до зсуву спектральної лінії й можуть бути враховані введенням фактора непружних втрат енергії  $Q$ , від якої тепер залежить коефіцієнт  $k$  в (25.1)

$$k = \frac{1}{(1+\mu)^2} \left[ \cos\theta \pm \left( \mu^2 - \sin^2\theta - \mu(1+\mu) \frac{Q}{E_0} \right)^{1/2} \right]^2. \quad (25.4)$$

Звичайно при енергії падаючих іонів  $E_0 \sim 1$  кеВ величина непружних втрат становить одиниці електронвольт ( $Q \ll E_0$ ) і не заважає проведенню аналізу елементного складу поверхні зразка. Непружні втрати енергії також можуть призводити до асиметрії спектральних ліній і в ряді випадків до появи сателітів, по наявності яких можна судити про хімічний стан поверхневих атомів.

### 25.2. Загальний вигляд оглядового спектра РП

Типовий вигляд спектра розсіювання повільних іонів  $\text{He}^+$  з енергією 1 кеВ на поверхні сплаву Al, Cu Pb, отриманий для кута розсіювання  $\theta = 90^\circ$ , представлений на рисунку 25.2.

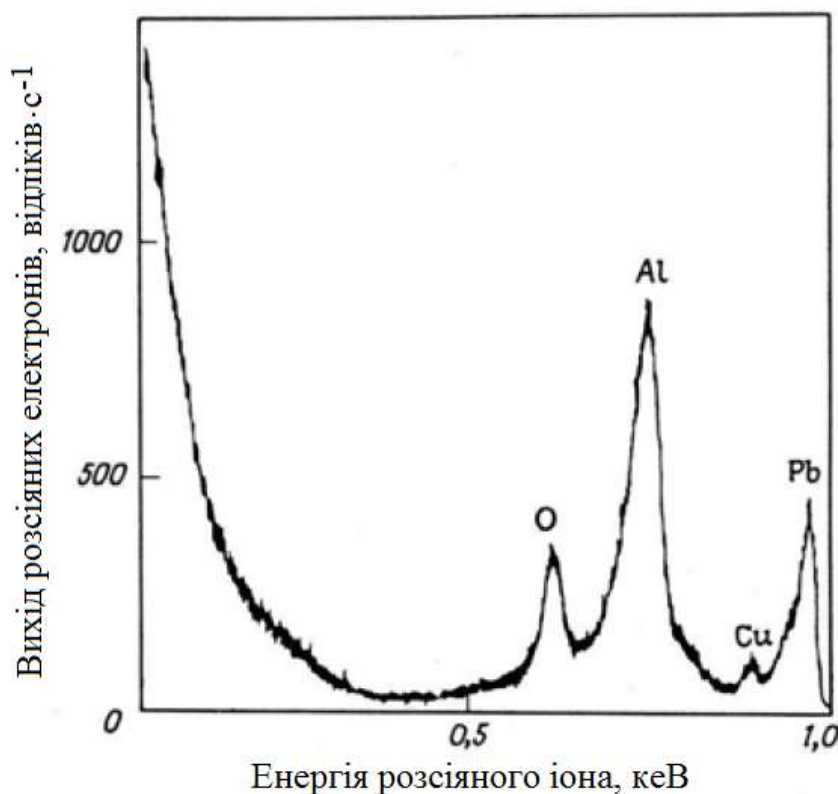


Рис. 25.2 - Типовий оглядовий спектр розсіювання повільних іонів  $\text{He}^+$  с енергією  $E_0 = 1$  кеВ на забрудненій поверхні сплаву

Спектр складається із широкого фона, що плавно змінюється з енергією та обумовлений непружнорозсіяними іонами, і окремих ліній, що відповідають пружному розсіюванню іонів  $\text{He}^+$  ( $m \approx 4$  а.о.м.) на атомах O ( $M \approx 16$  а.о.м.), Al ( $M \approx 27$  а.о.м.), Cu ( $M \approx 64$  а.о.м.) і Pb ( $M \approx 207$  а.о.м.) з кінематичним фактором  $k_O = 0.447$ ,  $k_{Al} = 0.625$ ,  $k_{Cu} = 0.820$  і  $k_{Pb} = 0.941$ . Розсіювання на більш важких атомах супроводжується меншими втратами енергії, тому пік O в спектрі має найменшу, а пік Pb – найбільшу енергію.

Ширина піків розсіювання визначається наступними факторами:

- розподілом по енергії в первинному пучку іонів (ступенем немонохроматичності);
- розходимістю первинного пучка (внаслідок взаємного відштовхування іонів неможливо створити строго паралельний іонний пучок);
- кутом збору розсіяних іонів і роздільною здатністю енергоаналізатора;
- кінетичною енергією розсіяних іонів.

Зі збільшенням енергії ширина піків розсіювання зростає. Так, наприклад, ширина спектральної лінії розсіювання іонів  $\text{He}^+$  на поверхні кобальту при  $E_0 = 0.5$  кеВ становить  $W = 12$  еВ, при  $E_0 = 1.0$  кеВ -  $W = 20$  еВ, а при  $E_0 = 1.5$  кеВ -  $W = 28$  еВ.

Основною характеристикою будь-якого спектрометра є роздільна здатність.

Для методу СРП роздільна здатність по енергії  $R_E$  і по масі  $R_M$ , визначаються наступним співвідношенням:

$$R_M = \frac{M}{\Delta M} = \frac{E}{\Delta E} = \frac{2\mu}{1+\mu} \left( \frac{\mu^2 + \sin^2\theta - \cos\theta \cdot (\mu^2 - \sin^2\theta)^{1/2}}{\mu^2 - \sin^2\theta + \cos\theta \cdot (\mu^2 - \sin^2\theta)^{1/2}} \right)^2. \quad (25.5)$$

Тут  $\Delta M$  і  $\Delta E$  - мінімальна різниця мас атомів розсіювачів і енергій розсіяних іонів, для яких дві лінії в спектрі ще можуть бути розрізнені. На рисунку 25.3 наведена залежність роздільної здатності по масі  $R_M$  від кута розсіювання  $\theta$  для іонів  $\text{He}^+$ , що взаємодіють з поверхнею золота ( $\mu = 49.3$ ), молібдену ( $\mu = 24$ ) і міді ( $\mu = 15.9$ ):

$$k \rightarrow \frac{(1+\mu)^2}{(1-\mu)^2} \rightarrow 1 \text{ при } \mu > 1.$$

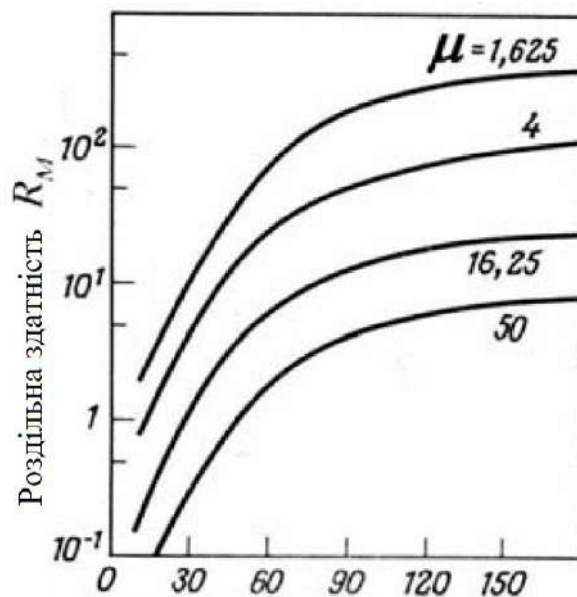


Рис. 25.3 - Теоретична залежність роздільної здатності по масі  $R_M$  від кута розсіювання  $\theta$  для різних значень  $\mu$

З рисунку 25.3 видно, що:

1) значення  $R_M$  мало для малих кутів розсіювання, тому що при цьому втрати енергії малі й усі піки збираються поблизу  $E_0$ . Дійсно, при  $\theta \rightarrow 0$  одержуємо  $\cos\theta \rightarrow 1$ ,  $\sin\theta \rightarrow 0$  і, згідно (25.4):

2) значення  $R_M$  зростає при зменшенні величини  $\mu$ . Таким чином, для кращої роздільної здатності необхідно використовувати більш важкі іони. Однак зі збільшенням маси іона, що розсіюється, починається більш активне розпилення ними поверхні зразка, тобто метод стає руйнуючим, що є небажаним, оскільки інформація збирається з перших атомних шарів поверхні.

3) зі зменшенням  $\mu$  також скорочується область можливих кутів розсіювання. Так, уже при  $\theta = 90^\circ$  величина  $k = (\mu - 1)/(\mu + 1)$ , тобто

розсіювання на цей кут неможливо на атомах, маса яких менше маси іона, що розсіюється ( $\mu < 1$ , кінематичний фактор не може приймати негативні значення!). Це означає, що при таких кутах розсіювання метод виявляється нечутливим до елементів легше первинного іона. Отже, із цієї позиції вигідніше використовувати найлегші іони.

Таким чином, виявляється неможливим одночасно досягти максимальної інтенсивності й найбільшого діапазону реєструємих елементів.

### 25.3. Інтенсивність спектральних ліній. Переріз розсіювання

Інтенсивність спектральної лінії розсіяних іонів визначається наступним співвідношенням:

$$I = I_0 N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 P_i \quad (25.6)$$

де  $I_0$  – інтенсивність первинного пучка іонів,  $N$  – число поверхневих атомів-розсіювачів,  $d\sigma/d\Omega$  - диференціальний переріз розсіювання,  $\Omega_0$  - тілесний кут збору розсіяних іонів аналізатором і  $P_i$  - імовірність того, що після розсіювання зарядовий стан іона не зміниться (тобто не відбудеться його нейтралізація).

Переріз розсіювання визначається потенціалом взаємодії іона й атома-розсіювача  $V(r)$ .

На практиці в якості таких потенціалів використовуються наступні:

1) кулоновський потенціал, що описує взаємне відштовхування ядер із зарядами  $Z_1$  і  $Z_2$

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}. \quad (25.7)$$

Такий вид потенціалу взаємодії, однак, не враховує електрони, що екранують відштовхування ядер. Урахування електронного екранування здійснюється в наступних модельних потенціалах:

2) борівський екранований потенціал

$$V_B(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} e^{-r/a}, \quad (25.8)$$

де радіус екранування  $a = a_B (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$ ,  $a_B = \hbar^2 / m e^2 \approx 0.53 \text{ \AA}$  – борівський радіус;

3) потенціал з функцією екранування Томаса-Фермі  $\phi(r/b)$

$$V_{TF}(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi(r/b), \quad (25.9)$$

де  $\phi(y) = 0.35y + 0.55y^4 + 0.10y^{20}$ ,  $y = e^{-0.3r/b}$ ,

$$b = 0.89 a_B (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-1/3} \sim 0.891 \text{ \AA};$$

4) потенціал Борна-Майера

$$V_{BM} = A e^{-Br}. \quad (25.10)$$

Оскільки потенціал Борна-Майера, на відміну від усіх інших наведених

потенціалів, не містить кулоновської частини, то він може бути застосований для опису «м'якого» розсіювання, тобто розсіювання при більших значеннях прицільного параметра й малих кутах розсіювання.

Характерне значення перерізу розсіювання для енергії первинних іонів  $E_0 = 10$  кеВ для іонів  $\text{He}^+$ , що розсіюються на атомах Au, становить  $3.3 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>, а для іонів  $\text{Ar}^+$  -  $2.2 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>.

#### **25.4. Ефект нейтралізації іонів**

Процес взаємодії іона й атома-розсіювача за певних умов може супроводжуватися електронним обміном, що призводить до зміни зарядового стану іона, що розсіюється: його нейтралізації, а також, можливо, наступної іонізації. Процес нейтралізації впливає на інтенсивність спектральних ліній, оскільки нейтральні частки не реєструються енергоаналізатором. У той же час нейтралізація є однією з головних причин виняткової поверхневої чутливості методу СРП.

Існує кілька механізмів нейтралізації іона в поверхні твердого тіла, показаних на рисунку 25.4.

Резонансна нейтралізація іона схематично представлена на рисунку 25.4, а у вигляді енергетичної діаграми. Нейтралізація має місце коли енергії іонізованого валентного рівня іона  $E^+$  і заповнених рівнів валентної зони поверхні  $E_{\text{VB}}$  співпадають. Оскільки у валентній зоні заповнені електронні рівні утворюють безперервний спектр аж до енергії Фермі  $E_{\text{F}}$ , умову резонансної нейтралізації можна записати як  $E^+ \leq E_{\text{F}}$ . На рисунку показаний випадок розсіювання іона на поверхні металу з валентною зоною, заповненою до рівня Фермі. У цьому випадку при зближенні іона й поверхневого атома відбувається тунелювання електрона з валентної зони поверхні у вільний стан іона через потенційний бар'єр, висота якого становить величину порядку роботи виходу зразка, а ширина дорівнює мінімальній відстані, на яку зближається іон і атом-розсіювач. Після нейтралізації можливий зворотний перехід електрона в зону провідності зразка, тобто повторна іонізація частки, що розсіюється.

Квазірезонансна нейтралізація (див. рис. 25.4, б), на відміну від резонансної, має місце при близьких значеннях енергії вільного рівня іона й окремого зв'язаного рівня поверхневого атома  $E_1$ , що не утворює валентну зону. Оскільки точне співпадіння енергій рівнів  $E^+$  і  $E_1$  у цьому випадку майже неможливо, тунелювання відбувається не резонансним, а квазірезонансним чином, тобто з невеликою зміною енергії в міру відмінності величин  $E^+$  і  $E_1$ .

Оже-нейтралізація, яка здійснюється за допомогою електронного оже-переходу між незаповненим рівнем іона, заповненим рівнем поверхневого атома з емісією оже-електрона або з валентної зони поверхні зразка (див. рис. 25.4, в),



або з вище розташованого, але заповненого рівня іона (див. рис. 25.4, г). У першому випадку кінцевим станом є основний, а в другому – збуджений стан нейтрального атома.

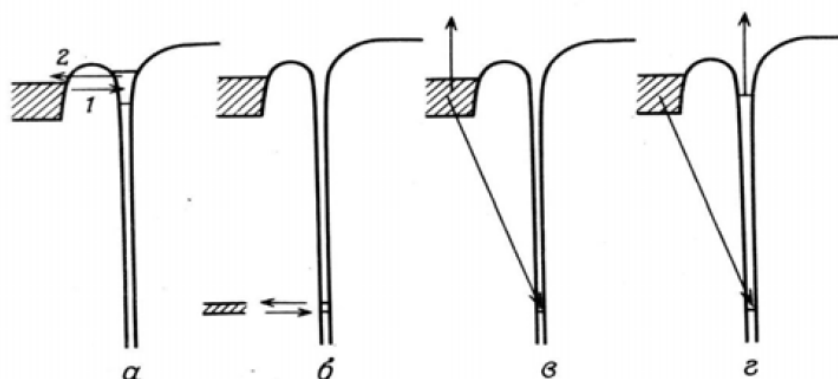


Рис. 25.4 - Процеси резонансної (а), квазірезонансної (б) і оже-нейтралізації (в, г) іона в поверхні твердого тіла

Звичайно вільні рівні іона є розширеними. Це розширення  $\Gamma$  пов'язане з кінцевим часом життя іонізованого стану, який дорівнює часу нейтралізації валентного рівня  $\tau_n \sim \hbar/\Gamma$ . Валентні рівні також можуть бути розширені внаслідок перекриття їх хвильових функцій із хвильовими функціями електронів поверхні зразка.

Величина, зворотна часу нейтралізації  $R_n = 1/\tau_n$ , називається швидкістю нейтралізації, тобто числом актів нейтралізації в одиницю часу. Швидкість нейтралізації залежить від ширини тунельного бар'єра  $s$  і на більших відстанях, коли тунелювання визначається перекриттям хвостів хвильових функцій, може бути представлена у вигляді:

$$R_n = A \cdot e^{-as} \quad (25.11)$$

де  $A$  і  $a$  – константи, типові значення яких становлять  $A \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ c}^{-1}$  і  $a \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ . Більш точне співвідношення для швидкості нейтралізації іона повинне враховувати матричний елемент електронного переходу.

Повна ймовірність «виживання» іона при розсіюванні на поверхні може бути записана у вигляді:

$$P_i = \exp \left[ A \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{e^{-as}}{v_{\perp}} ds \right], \quad (25.11)$$

де  $r_{\min}$  - мінімальна відстань траєкторії руху іона від поверхні,  $v_{\perp}$  - нормальна до поверхні складова швидкості іона.

Для іонів з досить великою кінетичною енергією можна вважати  $r_{\min} \approx 0$ . При цьому одержуємо  $P_i = \exp(-A/av_{\perp}) \equiv \exp(-v_0/v_{\perp})$ , де  $v_0 = A/a$  – константа з розмірністю швидкості. Ця величина виявляється досить малою та для іонів  $\text{He}^+$  з енергією 1 кеВ становить  $P_i \leq 0.01$ , що означає, що з 100 падаючих на поверхню

іонів гелію 99 нейтралізуються й лише один не змінює свого зарядового стану. Зі співвідношення (25.11) випливає, що будь-який процес, що втримує іон поблизу поверхні (тобто зменшує нормальну складову швидкості іона) призводить до збільшення ймовірності нейтралізації й зменшення величини  $P_1$ . Із цієї причини при проникненні іона в глиб поверхневих атомних шарів зростає ймовірність нейтралізації суттєво зростає і розсіні частки не дають внеску у вимірюваний спектр. Цей ефект пояснює чутливість СРП до першого атомного шару поверхні.

Ймовірність нейтралізації, поряд з перерізом розсіювання, визначають залежність інтенсивності спектральної лінії розсіяних іонів від енергії первинного пучка  $I(E_0)$ . Ця залежність має немонотонний вигляд і схематично представлена на рисунку 25.5. Зростання інтенсивності при малих енергіях іонів обумовлено збільшенням зі зростанням  $E_0$  нормальної складової швидкості іона поблизу поверхні (і, отже, зростанням  $P_1$ ), а зменшення інтенсивності при більших енергіях – зменшенням перерізу розсіювання. Крім цього, для деяких матеріалів (наприклад, In, Sn, Sb на рис. 25.5) спостерігаються осциляції інтенсивності, пов'язані із квазірезонансним обміном зарядом між іоном, що розсіюється і поверхнею у випадку заповнених електронних рівнів, близьких по енергії до вільного (іонізованого) рівня іона, що розсіюється.

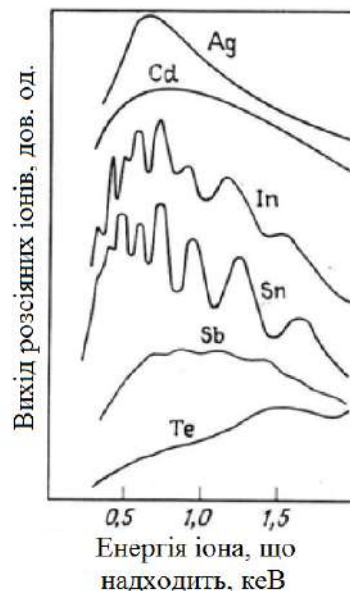


Рис. 25.5 - Залежність інтенсивності спектральної лінії РПІ від енергії первинних іонів для ряду елементів

Експериментальним результатом, що наочно демонструє ефект нейтралізації, є порівняння спектра розсіяних іонів, зареєстрованого енергоаналізатором і спектра як іонів, так і нейтральних часток, отриманого за

допомогою мас-спектрометра при опроміненні того самого зразка пучком іонів (рисунок 25.6).

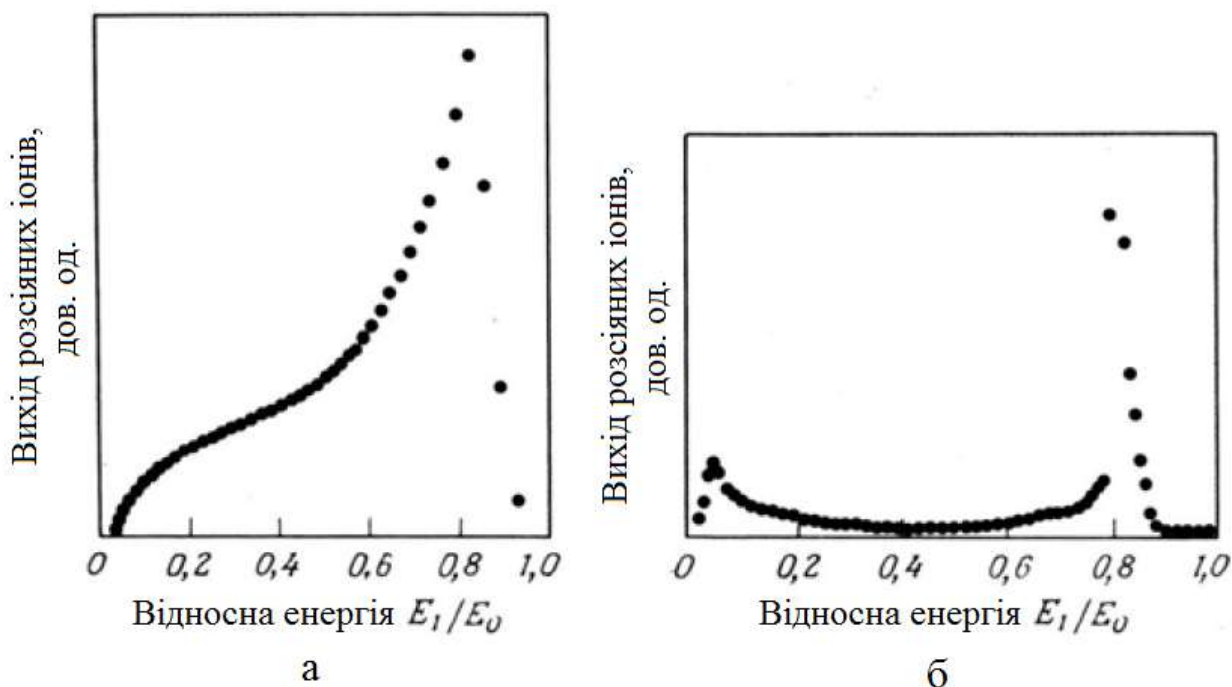


Рис. 25.6 - Порівняння спектрів розсіювання іонів  $\text{Ne}^+$  з енергією 5 кеВ на Au на кут  $90^\circ$  при детектуванні іонів і нейтральних часток (а) і одних тільки іонів (б), виміряних за допомогою часопрольотного (а) і електростатичного відхиляючого аналізатора (б)

Як видно з рисунка, нейтралізовані іони дають помітний внесок у загальний спектр розсіяних часток, формуючи затягнутий хвіст із боку менших енергій піка пружного розсіювання, обумовлений втратами енергії при багаторазовому розсіюванні й непружних зіткненнях у глибоких шарах зразка.

Зі збільшенням енергії первинного пучка в спектрі розсіяних іонів спостерігається розширення піка пружних втрат і поява затягнутого хвоста з боку менших енергій, обумовленого непружними втратами при проникненні в більш глибокі поверхневі шари зразка. Так, на рисунку 25.7 представлені спектри розсіювання іонів  $\text{Ne}^+$  на поверхні золота при енергіях первинного пучка іонів  $E_0 = 2, 5, 10$  і  $25$  кеВ. Відсутність зазначеного хвоста в спектрі розсіювання повільних іонів свідчить про те, що в цьому випадку розсіювання без зміни зарядового стану іонів відбувається, головним чином, на атомах першого поверхневого шару, а розсіювання на більш глибоких атомних шарах супроводжується нейтралізацією.

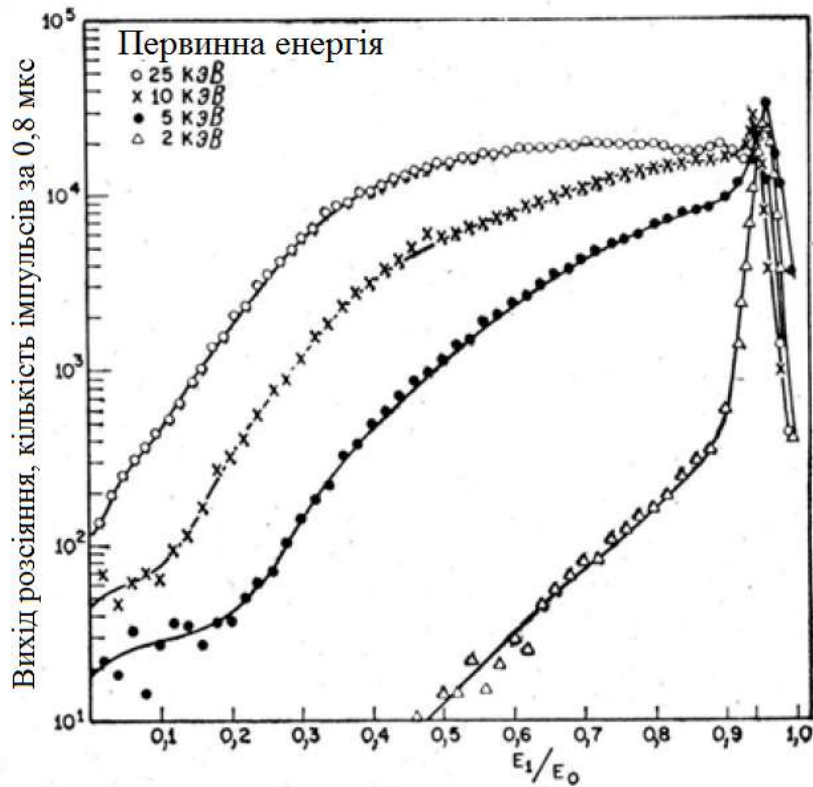


Рис. 25.7 - Спектри розсіювання повільних, середніх і швидких іонів  $\text{He}^+$  на поверхні Au

## 25.5. Структурні ефекти в СРПШ

Як уже згадувалося у вступі, за допомогою методу СРПШ можна не тільки ідентифікувати елементний склад поверхні твердого тіла, але й одержувати інформацію про її атомну структуру. Ця можливість пов'язана з рядом ефектів, які й будуть розглянуті в даному розділі.

### 25.5.1. Ефект затінення

Ефект затінення полягає в екрануванні атомами першого атомного шару поверхні наступних атомних шарів. Ця особливість пов'язана з існуванням так званого конуса затінення, тобто «невидимої» для іонів, що розсіюються, області другого й більш глибоких атомних шарів поверхні. Наявність такої області пояснюється залежністю кута розсіювання іона від прицільного параметра, схематично проілюстрованою на рисунку 25.8.

Чим більше значення прицільного параметра, тем менше кут розсіювання. Набір траєкторій руху іонів, що розсіюються з різними значеннями прицільного параметра не захоплює деяку область (конус затінення) безпосередньо за атомом розсіювачем, який як би відкидає тінь на атоми більш глибоких шарів, роблячи їх «невидимими» для іонів. Як наслідок, розсіювання відбувається переважно на атомах першого атомного шару, що також є однією із причин поверхневої чутливості методики СРПШ.

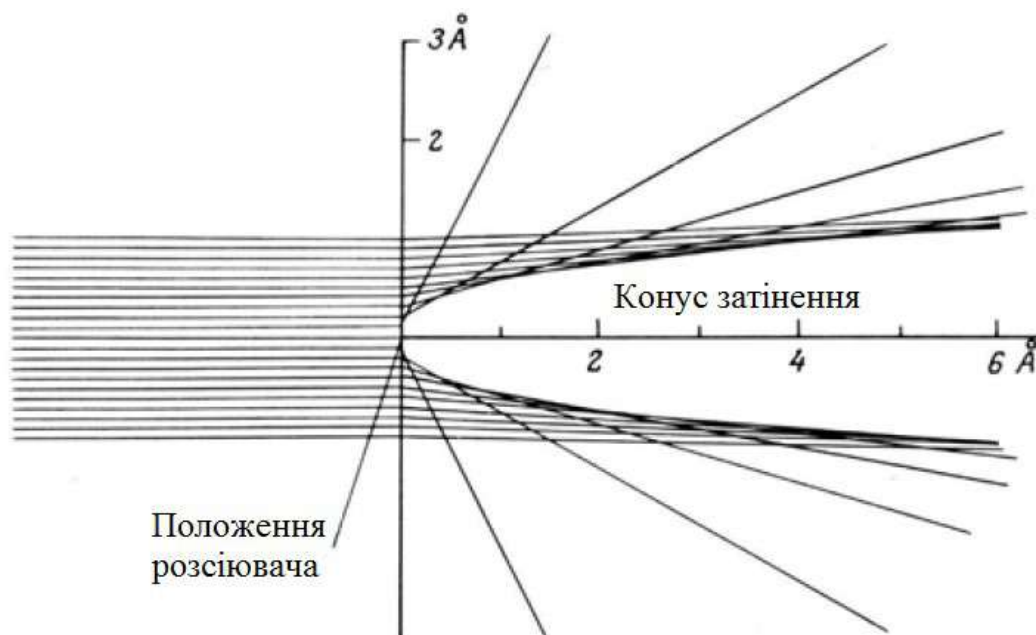


Рис. 25.8 - Траєкторії розсіювання іонів на поверхневому атомі, розташованому на початку координат, що ілюструють утворення «конуса затінення»

Орієнтація конуса затінення залежить від кута падіння іонів (рисунок 25.9), що дозволяє досліджувати атомну структуру поверхні за кутowymi залежностями інтенсивності спектральної лінії розсіювання повільних іонів I ( $\varphi, \psi$ ), де  $\varphi$  – кут ковзання,  $\psi$  – азимутальний кут.

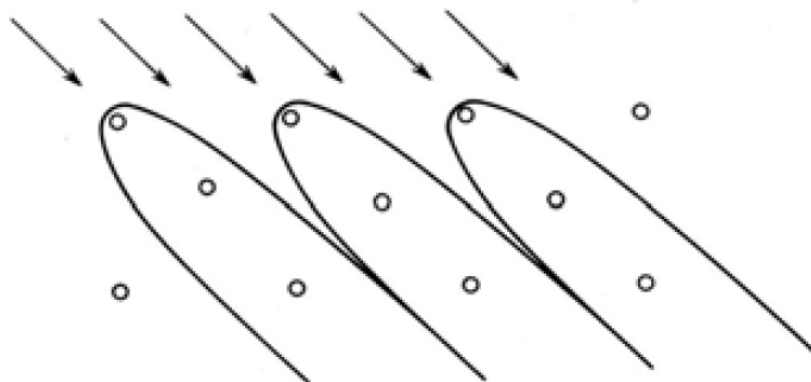


Рис. 25.9 - Конуси затінення для іонів  $\text{He}^+$  з енергією 1 кеВ від атомів верхніх шарів поверхні Ni(100), спроектовані на більш глибоко розташовані атоми, що й роблять їх «невидимими» для іонів, що розсіюються

Залежність інтенсивності лінії від кута ковзання I ( $\varphi$ ) дозволяє судити про взаємне розташування атомів різних елементів в атомних площинах, паралельних поверхні. Змінюючи кут падіння, можна змінити положення конуса затінення щодо інших атомів-розсіювачів, розташованих на різній глибині щодо першого атомного шару (рис. 25.10). Таким чином, наприклад, можна

встановити, де перебувають адсорбовані на поверхні атоми – зверху першого атомного шару поверхні або під ним.

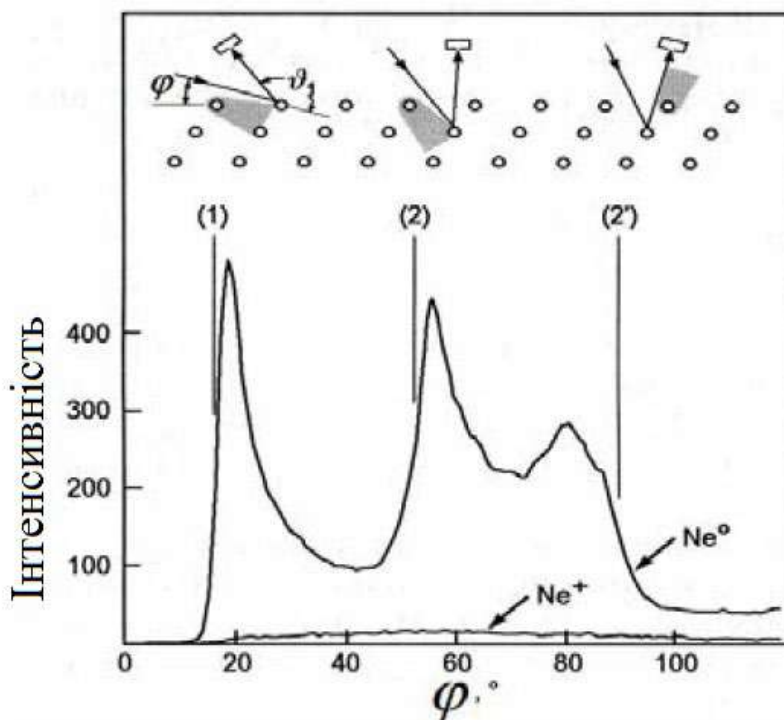


Рис. 25.10 - Залежність інтенсивності спектральної лінії розсіювання нейтральних атомів Ne і іонів  $Ne^+$  з енергією 2 кеВ на поверхні Pt(111) від кута ковзання  $\varphi$  при фіксованому куті розсіювання  $\vartheta = 165^\circ$ . Низька інтенсивність спектра розсіювання іонів обумовлена високою ймовірністю нейтралізації в процесі розсіювання, а спостережувані максимуми залежності інтенсивності від кута падіння для розсіювання нейтральних часток пов'язані із впливом ефекту затінення

Залежність інтенсивності лінії від азимутального кута  $I(\psi)$  дозволяє судити про взаємне розташування атомів у площині поверхні. Для ілюстрації розглянемо структуру поверхневої кристалічної решітки, утвореної атомами кисню на поверхні Ni(100), представлену на рисунку 25.11.

При малих кутах падіння залежно від азимутального кута усередині конуса затінення від атомів кисню можуть виявлятися або не виявлятися атоми Ni. Так, при азимутальному куті, що відповідає напрямку [001] (рис. 25.11, б) усередині конуса затінення виявляються найближчі до кисню атоми першого атомного шару Ni, у той час як при розсіюванні уздовж напрямку [011] затінення найближчих до кисню атомів Ni не відбувається. Загальний вигляд кутової залежності  $I(\varphi, \psi)$  може мати вигляд, представлений на рис. 25.12.

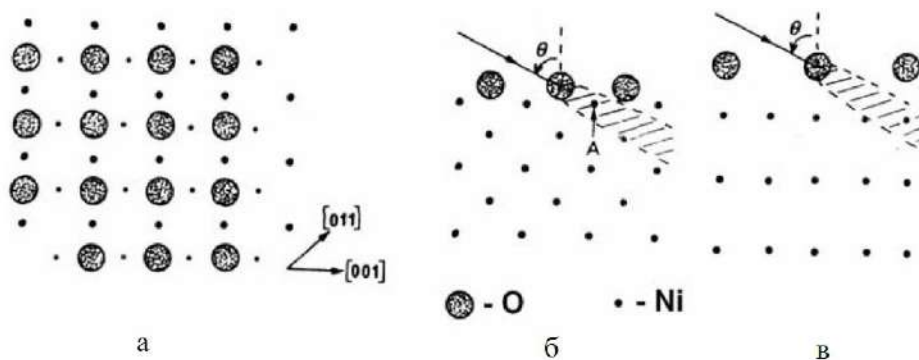


Рис. 25.11 - Ефект затінення, створюваний поверхневими атомами при розсіюванні повільних іонів. Даний приклад наведений для випадку розсіювання іонів  $\text{Ag}^+$  з енергією 1 кеВ на поверхні  $\text{Ni}(100)$  з адсорбованими атомами кисню, що утворюють поверхневу решітку  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} R 45^\circ - \text{O}$ : (а) – вид зверху на поверхню; (б) – переріз уздовж напрямку  $[001]$ , у якому має місце затінення атомів  $\text{Ni}$ , що є найближчими сусідами до атомів кисню (позначені стрілкою А); (в) – переріз уздовж напрямку  $[011]$ , у якому затінення зазначених атомів  $\text{Ni}$  відсутнє

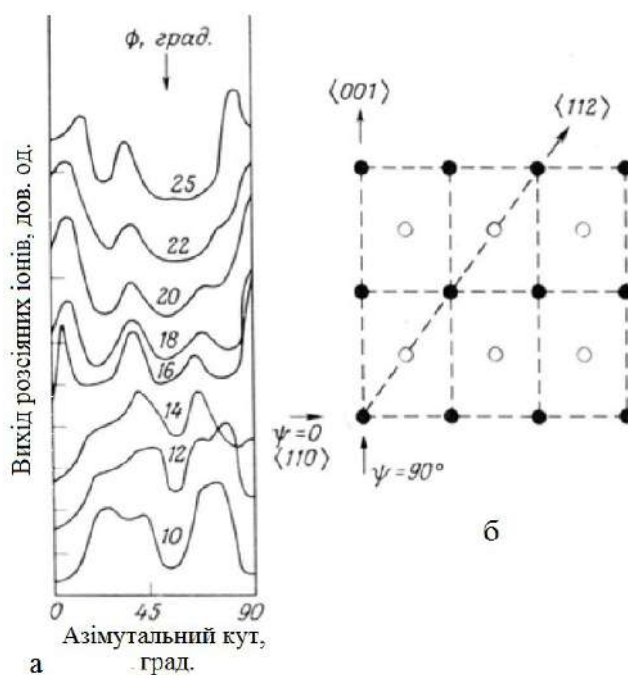


Рис. 25.12 - Типовий вигляд кутової залежності інтенсивності лінії СРПІ: а - вихід розсіювання іонів  $\text{Ne}^+$  з енергією 5 кеВ уздовж нормалі до поверхні  $\text{Cu}(100)$  залежно від азимута падіння іонного пучка для різних кутів ковзання; б - вид зверху на поверхню (світлими кружками зображені атоми другого шару) де вказані деякі напрямки з найменшими міжатомними відстанями в ланцюжку

### 25.5.2. Ефект багаторазового розсіювання

Багаторазове розсіювання має місце в тому випадку коли атом, що розсіюється, взаємодіє не з одним, а з декількома атомами поверхні. Цей ефект найбільш яскраво буває виражений при ковзному падінні іона, коли однократне розсіювання мало ймовірно. Багаторазове розсіювання має місце коли іон, що падає, націлений на точку між сусідніми атомами поверхні, розсіювання відбувається на них обох.

Кінематичне співвідношення при багаторазовому розсіюванні для  $n$ -парних зіткнень на сумарний кут розсіювання  $\theta$  має такий вигляд:

$$k_n = \frac{1}{(1+\mu)^{2n}} [\cos(\theta/n) \pm (\mu^2 - \sin^2(\theta/n))^{1/2}]^{2n}. \quad (25.12)$$

Так для дворазового розсіювання послідовно на кути  $\theta_1$  і  $\theta_2$  втрати енергії становлять  $\Delta E(\theta_1) = E_0 - E_1 = (1 - k(\theta_1))E_0$  і  $\Delta E(\theta_2) = E_1 - E_2 = (1 - k(\theta_2))k(\theta_1)E_0$ , причому загальна втрата енергії при дворазовому розсіюванні на сумарний кут  $\theta = \theta_1 + \theta_2$  виявляється меншою, ніж втрата енергії при однократному розсіюванні на той же кут  $\theta$ :  $\Delta E(\theta_1) + \Delta E(\theta_2) < \Delta E(\theta_1 + \theta_2)$ , оскільки кінематичний фактор монотонно зменшується при збільшенні кута розсіювання (рисунок 25.13). Так, при  $\theta_1 = \theta_2 = 30^\circ$  і  $\mu = 10$ , згідно (63) одержуємо  $k(\theta_1) = k(\theta_2) = 0.97$ ,  $k(\theta_1 + \theta_2) = 0.90$  і  $\Delta E(\theta_1) + \Delta E(\theta_2) \approx 0.03 < \Delta E(\theta_1 + \theta_2) = 10$ . В силу цього в спектрі СРПІ пік дворазового розсіювання завжди розташовується з боку більших енергій щодо піка однократного розсіювання (загальний кут розсіювання задається геометрією установки й однаковий як для однократного, так і для дворазового розсіювання).

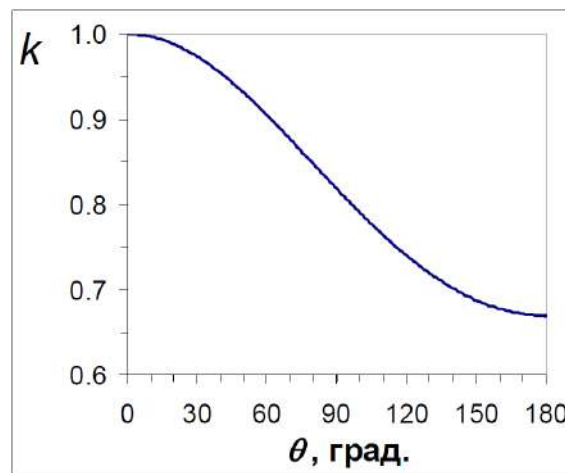


Рис. 25.13 - Теоретична залежність кінематичного фактора  $k$  від кута розсіювання  $\theta$  для  $\mu = 10$

Як приклад на рис. 25.14 наведений спектр розсіювання іонів  $\text{He}^+$  з енергією 1 кеВ на поверхні  $\text{ZnS}$ , у якому спостерігається пік однократного й дворазового



розсіювання. Інтенсивність піка дворазового розсіювання менше інтенсивності піка однократного розсіювання внаслідок збільшення ймовірності нейтралізації (зростає час перебування іона поблизу поверхні).

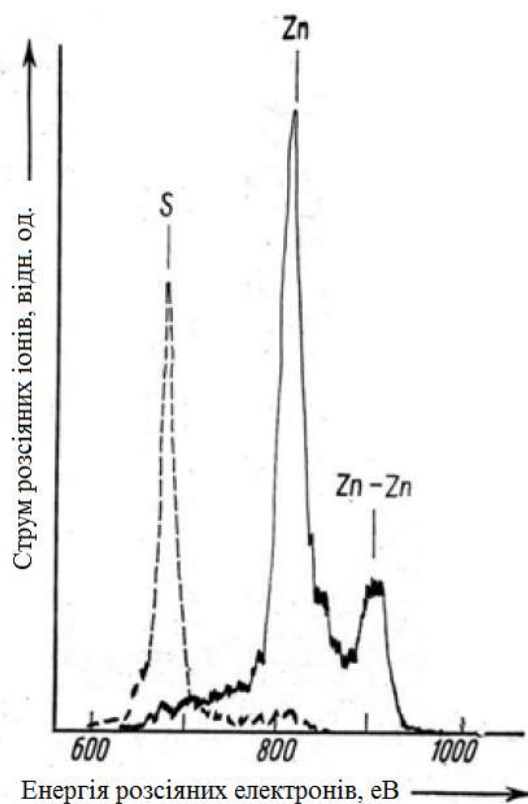


Рис. 25.14 - Спектр розсіювання іонів  $\text{Ne}^+$  з енергією 1 кеВ на поверхні монокристала ZnS (кут розсіювання дорівнює  $45^\circ$ ), що складається з піків однократного (Zn) і дворазового (ZnZn) розсіювання

У випадку, коли площина падіння-відбиття іонів збігається з атомними рядами на поверхні зразка, можливо багаторазове розсіювання на ланцюжку атомів. У цьому випадку можливі дві комбінації актів парного розсіювання на ланцюжку атомів, що призводять до того самого сумарного кута розсіювання, але різним втратам енергії. Це призводить до появи так званої петлі розсіювання в залежності енергії розсіяного іона від кута розсіювання (рис. 25.15). Нижня частина петлі розсіювання відповідає псевдобінарним актам розсіювання, втрати енергії для яких близькі до втрат енергії при однократному розсіюванні, у той час як верхня частина петлі пов'язана із дворазовим зіткненням.

Особливістю залежності, представленої на рисунку 25.15, є також наявність мінімального й максимального кутів розсіювання при малих кутах ковзання. Наявність мінімального кута розсіювання обумовлена існуванням мінімально можливого кута ковзного виходу при багаторазовому розсіюванні, а наявність максимального кута розсіювання – неможливістю лобового удару при ковзному

падінні, який міг би призвести до великого кута розсіювання. Зі збільшенням кута ковзання обмеження на кут розсіювання зверху зникає.

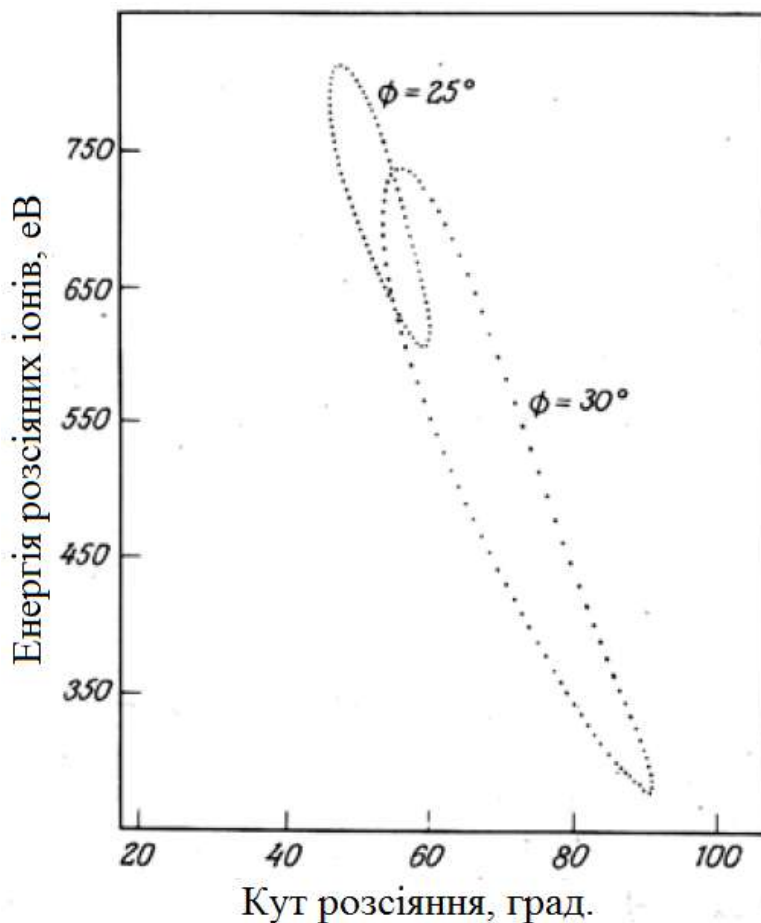


Рис. 25.15 - «Петлі» розсіювання в кутовій залежності енергії розсіяних іонів від кута розсіювання для іонів  $Ag^+$  з енергією 1 кеВ, розсіяних на регулярному лінійному ланцюжку атомів Cu. Результати розрахунків відносяться до кутів ковзання 25 і 30°

## 25.6. Застосування методу СРПІ для визначення ступеня покриття поверхні

Через чутливість спектроскопії розсіювання повільних іонів до елементного складу верхнього атомного шару поверхні даний метод може успішно використовуватися для визначення ступеня покриття поверхні підкладки адсорбованими або осадженими атомами.

При постійному струмі падаючих іонів ступінь покриття  $\theta$  виражається як відношення інтенсивності лінії розсіювання іонів на адсорбованих/осаджених атомах  $I(\theta)$  до інтенсивності спектральної лінії розсіювання на суцільній плівці тієї ж речовини (тобто при моношаровому покритті)  $I^\infty$ :

$$\theta = I(\theta) / I^\infty . \quad (25.13)$$

Швидкість зростання інтенсивності спектральної лінії адсорбату/конденсату при осадженні й швидкість затінення лінії підкладки дозволяє також визначити характер росту конденсату. Як відомо, залежно від співвідношення вільних поверхневих енергій границь конденсат-вакуум, підкладка-вакуум і конденсат-підкладка (або, що еквівалентно, від співвідношення енергій взаємодії між атомами конденсату один з одним  $E_{c-c}$  і з атомами підкладки  $E_{c-s}$ ), існує три механізми росту тонких плівок: острівкове зростання (механізм Фолмера–Вебера), що реалізується при  $E_{c-c} > E_{c-s}$ ; пошаровоострівкове зростання (механізм Франка – Ван–дер–Мерве), коли спочатку йде утворення одного або декількох суцільних шарів конденсату, на поверхні яких потім відбувається острівкове зростання, і пошарове зростання (механізм Странського–Крастанова) при  $E_{c-c} < E_{c-s}$ .

При пошаровому зростанні залежність інтенсивності спектральних ліній адсорбату/конденсату й підкладки від ступеня заповнення поверхні є лінійною, і при досягненні  $\theta = 1$  лінія від атомів підкладки повністю зникає. При острівковому зростанні затінення сигналу підкладки відбувається значно повільніше.

На рисунку 25.16 представлені результати дослідження методом СРПІ росту плівок ряду металів (Cu, Fe, Cr і Hf) на поверхні оксиду титану  $TiO_2(110)$ . У випадку гафнію інтенсивність спектральної лінії підкладки (Ti), нормована на інтенсивність сигналу від чистої підкладки, лінійно убуває зі збільшенням ступеня покриття. Це свідчить про пошарове зростання Hf на поверхні  $TiO_2$ , що обумовлено сильною взаємодією Hf з киснем підкладки. У той же час для плівки Cu спостерігається острівкове зростання.

Якість поверхні твердого тіла впливає на вид спектральних ліній РПІ. На полікристалічних і аморфних зразках піки розсіювання іонів звичайно ширші, ніж на монокристалічних поверхнях з малою кількістю дефектів, оскільки в першому випадку атоми поверхні розупорядковані й можуть мати різну енергію зв'язку, що призводить до відмінності в кінематиці зіткнення.

Фон непружних втрат у спектрах РПІ також несе певну інформацію про стан поверхні.

## **25.7. Апаратура СРПІ**

### **25.7.1. Джерело іонів (іонна гармата)**

У якості іонів у методі СРПІ звичайно використовують іони легких інертних газів  $He^+$  і  $Ne^+$ . Характерне значення іонного струму в пучку становить  $I \sim 1$  мкА при діаметрі пучка  $1 \div 2$  мм і енергії іонів  $E_0 = 0.2 \div 2.0$  кеВ. Розкид по енергії іонів у пучку звичайно становить  $5 \div 10$  еВ, а його розходимість (розкид по кутах) порядку одного градуса. Важливою вимогою до іонного пучка є відсутність у

ньому іонів різного заряду й різної маси (ізотопів), які можуть призвести до розширення й появи додаткових ліній у спектрі.

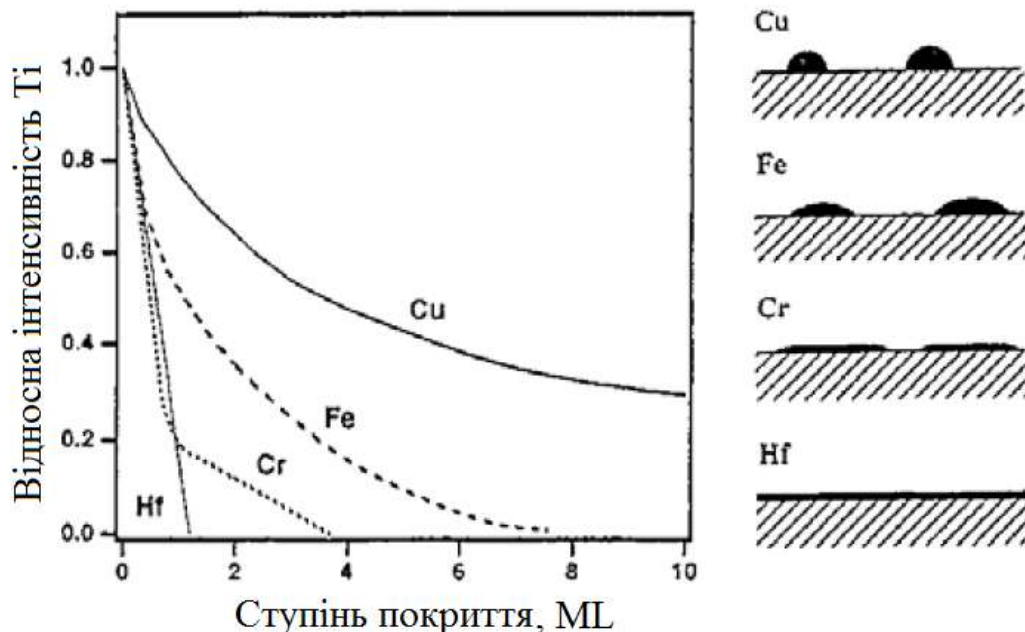


Рис. 25.16 - Залежності нормованої на сигнал від чистої підкладки інтенсивності ліній Ті від ступеня покриття підкладки плівкою металу для систем Cu, Fe, Cr і Hf на поверхні  $\text{TiO}_2(110)$ , що ілюструють, різні механізми зростання острівкових плівок. Праворуч схематично представлені моделі росту плівок для досліджених металів

### 25.7.2. Вакуумна система

З урахуванням своєї виняткової поверхневої чутливості метод СРПІ накладає більш високі вимоги до вакууму, ніж описані раніше методи електронної спектроскопії. Бажаний вакуум у камері аналізатора СРПІ повинен бути не гірше  $10^{-9}$  Торр.

### 25.7.3. Енергоаналізатор іонів

У якості енергоаналізаторів використовують електростатичні аналізатори, наприклад, типу сферичного конденсатора, що працює на пропускання по відношенню енергії до заряду. У комплексній установці для дослідження поверхні, що оснащена рядом аналітичних методик, може використовуватися той самий аналізатор, як для електронної, так і для іонної спектроскопії з можливістю зміни полярності.

Для методів СРПІ також важлива наявність прецизійного маніпулятора зразка, що дає можливість одержувати кутові залежності інтенсивності ліній РМИ.

#### 25.7.4. Порівняння можливостей методів СРП і СРШ

Відмінність аналітичних можливостей і областей застосування методів СРП і СРШ засноване на залежності спектрів розсіювання від енергії іонів. Так, при переході до іонів  $\text{He}^+$  з енергіями від декількох сотень кілоелектронвольт до мегаелектронвольт переріз розсіювання стає малим, конус затінення – вузьким і нейтралізація перестає відігравати істотну роль. Оскільки ефективна нейтралізація й більша ширина конусів затінення є основними причинами поверхневої чутливості методу СРП, то метод СРШ являє собою об'ємний метод дослідження й в основному використовується для аналізу приповерхніх областей твердого тіла.

Однак ряд ефектів, що проявляються в спектрах РШ, дозволяє також використовувати його для дослідження поверхневих шарів. До таких ефектів відноситься ефект «каналювання» при надходженні іонів у напрямку кристалічних осей кристала, що супроводжується появою гострого піка розсіювання іонів на атомах першого атомного шару при затіненні атомів усіх нижче розташованих шарів.

Це дозволяє використовувати метод СРШ для дослідження поверхневої релаксації, а також структури приповерхніх шарів зразка (аморфна або кристалічна). Метод СРШ з енергіями іонів порядку мегаелектронвольт називають ще методом зворотного резерфордівського розсіювання (ОРР) і широко використовують для аналізу товщини тонких плівок і розподілу концентрації елементів за глибиною. Цей метод також може використовуватися для визначення поверхневої концентрації атомів у нанокластерах на поверхні підкладки, однак у цьому випадку одержувана інформація являє собою інтегральну величину й може бути представлена у вигляді так званої номінальної товщини, тобто товщини суцільної плівки, що виходить при рівномірному «розмазуванні» атомів кластерів по поверхні підкладки. Основні характеристики методів СРП і СРШ наведені в табл. 25.1.

Таблиця 25.1 - Порівняння основних характеристик методів СРПІ й СРШІ

Характеристика	СРПІ	СРШІ
Енергія первинних іонів	0.2÷2.0 кеВ	0.1÷2.0 МеВ
Глибина аналізованого шару	1÷2 ML: аналіз першого атомного шару	Сотні нанометрів: аналіз товщини тонких плівок, профілі концентрації
Ширина ліній	10÷50 еВ, пружно розсіяні іони	Сотні еВ, істотний внесок непружного розсіювання
Ефект нейтралізації	До 99% первинного пучка	Практично відсутній
Чутливість	$10^{-4} \div 10^{-3}$ ML	$10^{-2} \div 10^{-1}$ ML
Одержувана інформація	Елементний склад; структура поверхневої кристалічної решітки; характер росту конденсату; у ряді випадків – хімічний склад	Товщина тонких плівок; профіль концентрації по глибині; структура (аморфн./крисст.)

## 26. Дифракція повільних електронів

Метод дифракції повільних електронів (ДПЕ) надає інформацію про структуру поверхневої кристалічної решітки. Однак на відміну від мікроскопічних методів (СЗМ, РЕМ), дифракційні методи не дозволяють безпосередньо спостерігати атоми поверхні. У всіх методах дослідження структури поверхні, заснованих на явищі дифракції, вимірюється інтенсивність дифрагованої хвилі, у той час як її фаза залишається невідомою. Для визначення положення атомів у комірці кристалічної решітки необхідний розрахунок, заснований на певній моделі. Оскільки розв'язання такого зворотного завдання може бути не єдиним, немає повної впевненості в тому, що обрана модель щонайкраще описує досліджуваний об'єкт. У силу цього розвиток скануючої зондової мікроскопії відсунув дифракційні методи дослідження поверхні на другий план.

Перш ніж перейти до опису методу ДПЕ, нагадаємо основні положення кристалографії поверхні, що використовуються в дифракційних методах.

### 26.1. Кристалографія поверхні. Тривимірні кристалічні решітки

Об'ємні періодичні структури (кристалічні решітки твердих тіл) описуються в термінах елементарних комірок (14 решіток Браве), які визначають трансляційну симетрію кристала.

Решітка Браве – це нескінченна періодична структура, утворена дискретними точками, що має однаковий просторовий порядок і орієнтацію незалежно від того, яку її точку ми прийняли за вихідну. Решітка Браве утворена всіма точками з радіусами-векторами

$$\vec{R} = \alpha\vec{a} + \beta\vec{b} + \gamma\vec{c}, \quad (26.1)$$

де  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  і  $\vec{c}$  будь-які вектори, що не належать до однієї площини, а  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$  цілі числа. Вектор  $\vec{R}$  називають вектором трансляції, а вектори  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  і  $\vec{c}$  основними векторами решітки Браве. Для прикладу на рисунку 26.1, а наведена структура об'ємно-центрованої кубічної (о.ц.к.) решітки Браве.

Примітивна (елементарна) комірка решітки – це об'єм простору, який, будучи підданим усім трансляціям, що утворюють решітку Браве, заповнює весь простір, ніде не перетинаючись і не залишаючи проміжків. Її визначення не є однозначним.

Об'єм примітивної комірки дорівнює половині об'єму умовного кубічного комірки. Комірка Вігнера-Зейтса являє собою «усічений октаедр», шестикутні грані якого розсікають навпіл відрізки прямих, що з'єднують центральну точку з вершинами куба умовної о.ц.к. комірки. Квадратні грані октаедру розсікають навпіл відрізки прямих, що з'єднують центральну точку із центральними точками

кожної із шести сусідніх кубічних комірок.

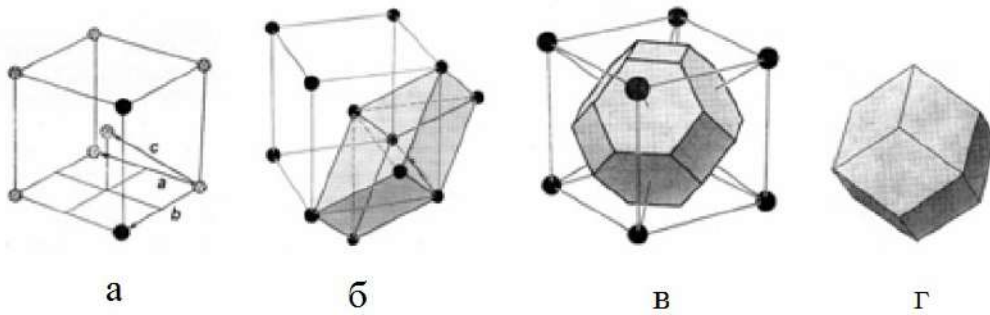


Рис. 26.1 - Структура об'ємно-центрованої кубічної (о.ц.к.) решітки Браве із трійкою основних векторів  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  і  $\vec{c}$  (а); примітивна (темна) і умовна кубічна комірка (б), гніздо Вігнера-Зейтса (в) і перша зона Брілюена для о.ц.к. решітки Браве

Відзначимо, що елементарна комірка містить тільки одну точку решітки Браве, тому об'єм будь-якої елементарної комірки незалежно від її визначення дорівнює зворотній густині точок у решітці

$$V_0 = 1/n.$$

Умовна елементарна комірка – область, яка заповнює весь простір без перекриття, будучи піддана трансляціям, що належать деякій підмножині всіх трансляцій, що утворюють решітку Браве. Таким чином, умовна комірка може не збігатися з елементарною й не обов'язково містить одну точку решітки. Звичайно умовну комірку вибирають більше елементарної таким чином, щоб вона мала необхідну симетрію. Так, для о.ц.к. решітки умовною коміркою є кубічна, у той час як елементарна комірка має більш складну структуру (див. рис. 26.1, б). У той же час для простої кубічної решітки елементарна й умовна комірки збігаються.

Величина, що визначає характерний розмір умовної комірки, називається сталою решітки. Таким чином, стала решітки може бути більше, ніж мінімальна відстань між атомами в кристалічній решітці.

Комірка Вігнера-Зейтса – це елементарна комірка із центром у деякій точці решітки, що займає область простору яка лежить ближче до даної точки, ніж до інших. Для о.ц.к. решітки Браве комірка Вігнера-Зейтса являє собою «усічений октаедр», вписаний у куб умовної комірки (див. рис. 26.1, в).

Для кожної решітки Браве можна побудувати зворотну решітку, утворену безліччю точок з радіусами-векторами (векторами трансляції зворотної решітки):

$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (26.2)$$



де основні вектори зворотної решітки визначаються співвідношеннями

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{b} \times \vec{c}, \quad (26.3)$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{c} \times \vec{a}, \quad (26.4)$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{a} \times \vec{b} \quad (26.5)$$

і  $V = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$ . Вектор трансляції зворотної решітки має розмірність хвильового вектора й описує плоску хвилю  $\exp(i\vec{g}\vec{r})$ , що володіє періодичністю прямої решітки Браве. З умови періодичності

$$\exp(i\vec{g}\vec{r}) = \exp(i\vec{g}(\vec{r} + \vec{R}))$$

випливає, що  $\exp(i\vec{g}\vec{R}) = 1$  та

$$\vec{g}\vec{R} = 2\pi m, \quad (26.6)$$

де  $m$  – ціле число. Тоді зі співвідношень (26.1) і (26.2) одержуємо

$$2\pi(h\alpha + k\beta + l\gamma) = 2\pi m.$$

Отже, сума добутків  $h\alpha + k\beta + l\gamma$  є цілим числом. Оскільки числа  $\alpha, \beta$  і  $\gamma$  можуть бути будь-якими цілими числами, те й  $h, k$  і  $l$  також є цілими числами.

Елементарне гніздо Вигнера-Зейтса для зворотної решітки називається першою зоною Брілюена. Як приклад на рис. 26.1, г показана перша зона Брілюена для о.ц.к. решітки Браве.

## 26.2. Двовимірні кристалічні решітки

Поверхня являє собою розрив тривимірної періодичності кристала в одному з напрямків. За аналогією із тривимірним випадком кристалічну решітку поверхні характеризують двовимірним вектором трансляції

$$\vec{R}_s = \alpha \vec{a}_s + \beta \vec{b}_s, \quad (26.7)$$

де вектори  $\vec{a}_s$  і  $\vec{b}_s$  називаються основними векторами поверхневої решітки. Аналіз властивостей симетрії двовимірних систем призводить до п'яти різних типам поверхневих решіток Браве:

- квадратна (з віссю обертання четвертого порядку), для якої основні вектори є рівними по модулю ( $a_s = b_s$ ), а кут між ними становить  $\varphi = 90^\circ$ ;
- прямокутна ( $a_s \neq b_s, \varphi = 90^\circ$ );
- прямокутна центрована ( $a_s \neq b_s, \varphi = 90^\circ$ );
- гексагональна (з віссю обертання шостого порядку,  $a_s = b_s, \varphi = 60^\circ$ );
- косокутна ( $a_s \neq b_s, \varphi \neq 90^\circ$ ).

Зображення комірок даних решіток наведено на рисунку 26.2. Аналогічно випадку тривимірної кристалічної решітки, для двовимірної (поверхневої) решітки також можна ввести поняття примітивної або елементарної комірки, умовної елементарної комірки, комірки Вигнера-Зейтса й зони Брілюена. У якості ілюстрації на рисунку 26.3 показано чотири варіанти вибору примітивної

комірки, а на рисунку 26.4 – комірка Вігнера-Зейтса для косокутної поверхневої решітки Браве.

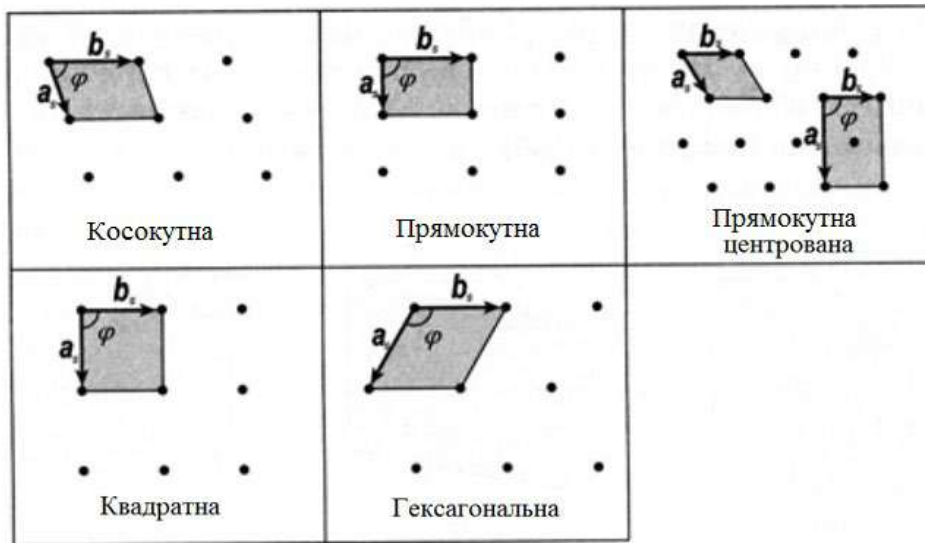


Рис. 26.2 - П'ять типів поверхневих решіток Браве. Вектори  $\vec{a}_s$  і  $\vec{b}_s$  – основні вектори решітки Браве,  $\varphi$  – кут між ними. Елементарні поверхневі комірки зафарбовані.

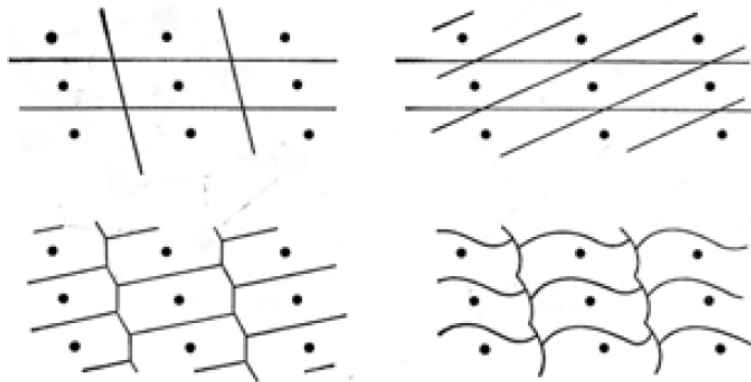


Рис. 26.3 - Деякі можливі способи вибору примітивної комірки для двовимірної (поверхневої) решітки Браве

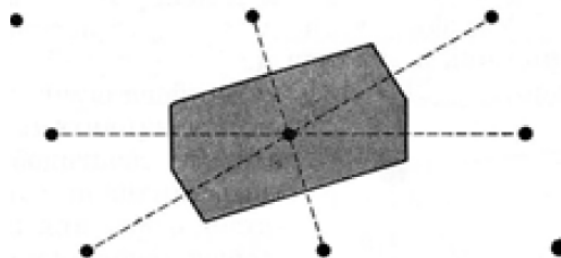


Рис. 26.4 - Комірка Вігнера-Зейтса для двовимірної (поверхневої) решітки Браве. Шість сторін комірки розсікають навпіл відрізки прямих, що з'єднують центральну точку із шістьма сусідніми (ці відрізки показані пунктиром)

### 26.3. Індеси Міллера для атомних площин

Орієнтація будь-якої площини може бути задана вказівкою вектора її нормалі. Оскільки для кожного сімейства паралельних атомних площин тривимірного кристала відповідні їм вектори зворотної решітки нормальні, то їх використовують для позначення атомних площин. Наприклад, для площини основних векторів прямої решітки  $(\vec{a}, \vec{b})$  вектор зворотної решітки  $\vec{c}^* \sim \vec{a} \times \vec{b} \wedge (\vec{a}, \vec{b})$ .

Індесами Міллера для атомної площини називаються координати найменшого вектора зворотної решітки, перпендикулярного до даної площини, у системі координат, що задана основними векторами зворотної решітки. Так, атомна площина з індесами Міллера  $(hkl)$  – це площина, перпендикулярна до вектора зворотної решітки  $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ .

Індеси Міллера мають просту геометричну інтерпретацію: вони обернено пропорційні відріzkам, що відтинаються даної атомною площиною на координатних осях прямої решітки кристала, що задаються її основними векторами. Так, площина  $(100)$  відтинає одиничний відрізок від осі, що задається вектором  $\vec{a}$ , і паралельна осям, що задаються векторами  $\vec{b}$  і  $\vec{c}$ , а площина  $(111)$  відтинає відрізки одиничної довжини від усіх трьох координатних осей (рисунок 26.5).

Для позначення площини в прямій решітці використовують індеси Міллера в круглих дужках  $(hkl)$ . Якщо позначають не конкретну площину, а сімейство еквівалентних для даного кристала площин, то індеси Міллера беруть у фігурні дужки  $\{hkl\}$ . Для кубічної решітки еквівалентними площинами є площини  $(100)$ ,  $(010)$  і  $(001)$ , які можуть бути позначені як  $\{100\}$ . Для позначення напрямку в прямій решітці (тобто вектора нормалі до певної площини) використовують індеси Міллера у квадратних дужках  $[hkl]$ . Сімейство еквівалентних напрямків позначають індесами Міллера в кутових дужках  $\langle hkl \rangle$ . Риса над індесом Міллера позначає знак «мінус».

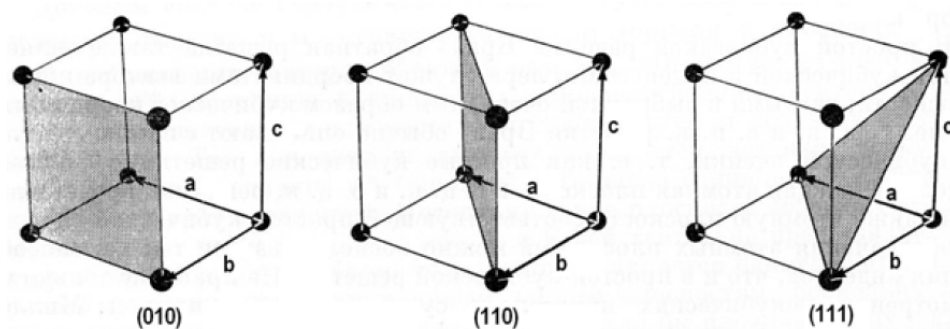


Рис. 26.5 - Три атомні площини і їх індеси Міллера для простої кубічної решітки Браве.  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  і  $\vec{c}$  – основні вектори решітки Браве

Оскільки поверхня монокристала збігається з однією з його атомних площин, для її позначення також використовують індекси Міллера. Наприклад, поверхня кристала кам'яної солі з кубічною решіткою може бути задана як NaCl (100). Іноді для зручності в позначенні індексів Міллера використовують надлишковий векторний базис, тобто систему координат, що задається більш ніж трьома векторами. Типовим прикладом є позначення площини гексагональної решітки високоорієнтованого піролітичного графіту ВОПГ (0001) (рис. 26.6, б).

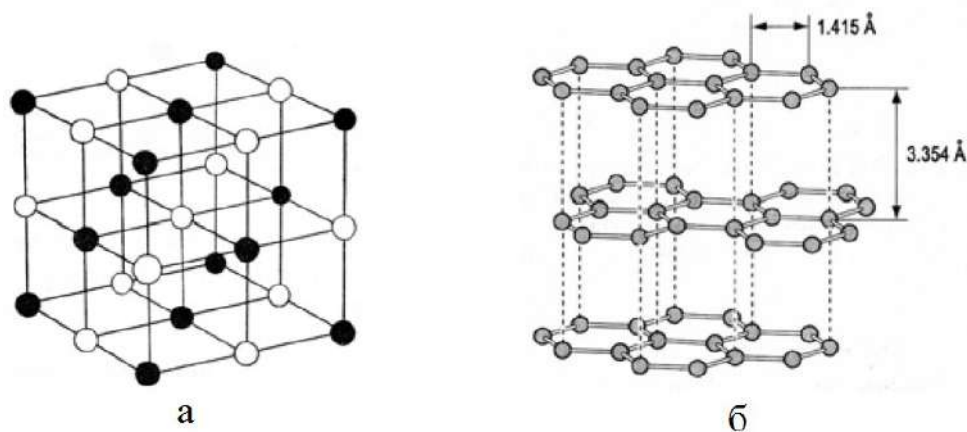


Рис. 26.6 - Кристалічна решітка NaCl. Чорні й білі кулі позначають іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ . Окремо чорні й білі кулі утворюють дві вставлені одна в одну г.ц.к. решітки (а); кристалічна решітка високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ), що складається з паралельних атомних шарів з гексагональною атомною структурою (б).

У загальному випадку, внаслідок явища реконструкції поверхнева кристалічна решітка може відрізнятись від двовимірної решітки відповідної атомної площини в об'ємі тривимірного кристала. Співвідношення між векторами трансляції поверхневої й об'ємної решіток задається матрицею перетворення  $M$ :

$$\vec{R}_s = M\vec{R} \quad (26.8)$$

або

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$$

Для позначення реконструйованої поверхні, а також двовимірної решітки, утвореної на поверхні кристала адсорбованими атомами, використовують систему позначень Вуда. Згідно із цією системою, якщо співвідношення модулів векторів поверхневої й об'ємної решіток становить  $a_s = Na$  і  $b_s = Lb$ , поверхнева решітка повернена на кут  $\varphi$  щодо об'ємної, то позначення площини поверхні (hkl) матеріалу  $X$  має вигляд:  $X(hkl)(N \times L)R \cdot \varphi^\circ$ . Решітка адсорбованих атомів

речовини А на поверхні Х позначається як  $X(hkl)(N \times L)R \cdot \varphi^\circ - A$ . Наприклад, адсорбція кисню на поверхні нікелю Ni(110) призводить до утворення поверхневої решітки Ni(110)c(2 × 2) - O, де символ c позначає центровану решітку (рисунок 26.7).

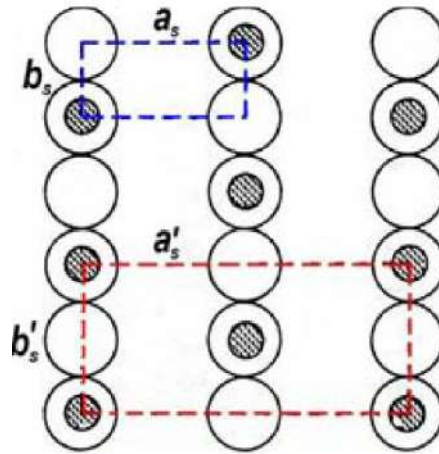


Рис. 26.7 - Структура поверхневої центрованої прямокутної решітки Ni(110) (2 × 2) - O, утвореної атомами кисню, адсорбованими на поверхні нікелю Ni(110). Тут  $\vec{a}_s$  і  $\vec{b}_s$  – основні вектори поверхневої решітки Ni;  $\vec{a}'_s = 2\vec{a}_s$  і  $\vec{b}'_s = 2\vec{b}_s$  – основні вектори поверхневої решітки, утвореної атомами кисню

## 26.4. Дифракція на кристалічній решітці

### 26.4.1. Дифракція на тривимірній решітці

Явище дифракції на решітці спостерігається в тому випадку, коли період решітки  $d$  є порівняним з довжиною хвилі  $\lambda$  падаючого випромінювання. Умова спостереження дифракції при дзеркальному відбитті від паралельних атомних площин (розсіюванні на кут  $2\theta$ ) – умова дифракції Вульфа-Брегга, – має вигляд:

$$m\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad (26.9)$$

де  $m$  – ціле число, а  $\theta$  – кут Брегга (див. рисунок 26.8).

Альтернативним описом дифракції є опис Лауе. Нехай на кристал падає плоска хвиля із хвильовим вектором  $\vec{k} = 2\pi/\lambda \cdot \vec{n}$  ( $\vec{n}$  – одиничний вектор, що задає напрямок поширення хвилі), яка після розсіювання має хвильовий вектор  $\vec{k}' = 2\pi/\lambda \cdot \vec{n}'$ .

Позначимо через  $\vec{d}$  вектор, що з'єднує дві паралельні атомні площини, від яких відбувається відбиття, і спрямований по нормалі до даних площин.

Тоді, як видно з рисунку 26.9, різницю ходу хвиль, відбитих від двох атомних площин, можна представити у вигляді

$$d \cos \theta' + d \cos \theta = \vec{d}\vec{n}' - \vec{d}\vec{n} = \vec{d}(\vec{n}' - \vec{n}). \quad (26.10)$$

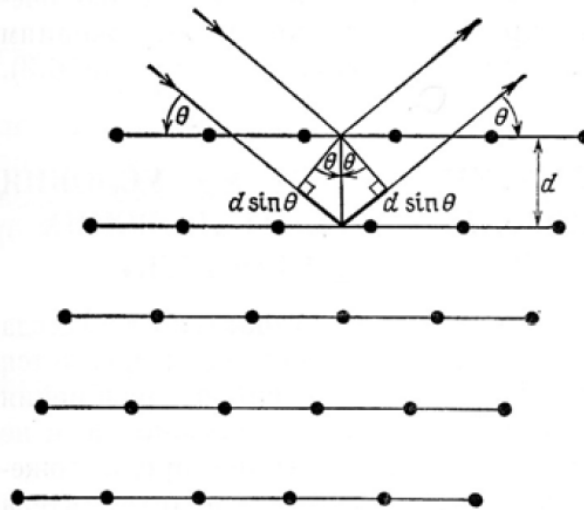


Рис. 26.8 - Схема дифракції Вульфа-Брегга на атомних площинах кристала з міжплощинною відстанню  $d$ . Показані падаючий і відбитий промені для двох сусідніх площин. Різниця ходу дорівнює  $2d \cdot \sin \theta$

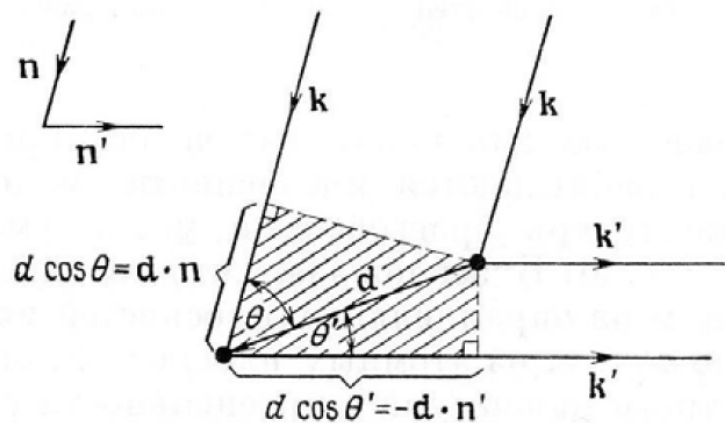


Рис. 26.9 - Ілюстрація до опису дифракції Лауе. Показані падаючий і відбитий промені із хвильовими векторами  $\vec{k} = 2\pi/\lambda \cdot \vec{n}$  і  $\vec{k}' = 2\pi/\lambda \cdot \vec{n}'$  відповідно. Різниця ходу променів, неуважних на двох крапках, що відстоять друг від друга на відстані  $d$ , становить  $\vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')$

Відповідно до умови Вульфа-Брегга (26.9) зі співвідношення (26.10) випливає

$$\vec{d}(\vec{n}' - \vec{n}) = m\lambda. \quad (26.11)$$

Оскільки вектор  $\vec{d}$  збігається з вектором трансляції прямої решітки  $\vec{R}$ , то співвідношення (26.11) можна переписати у вигляді

$$\vec{R}(\vec{k}' - \vec{k}) = 2\pi m. \quad (26.12)$$

Порівнюючи співвідношення (26.12) і (26.8) бачимо, що різниця хвильових векторів падаючої й відбитої хвилі збігається з вектором трансляції зворотної

решітки кристала

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}_{hkl}. \quad (26.13)$$

Співвідношення (26.12) відображає закон збереження імпульсу при пружному розсіюванні  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}_{hkl}$ . Закон збереження енергії при цьому записується як  $k'^2 = k^2$ .

Графічне уявлення про дифракцію в описі Лауе засноване на побудові сфери Евальда (рисунок 26.10). У просторі зворотної решітки будуються хвильові вектори падаючої й відбитої хвилі, причому кінець хвильового вектора падаючої хвилі розміщують у початку координат зворотної решітки (тобто в точці, для якої вектор трансляції зворотної решітки  $\vec{g} \equiv \vec{g}_{hkl} = \vec{g}_{000}$ ).

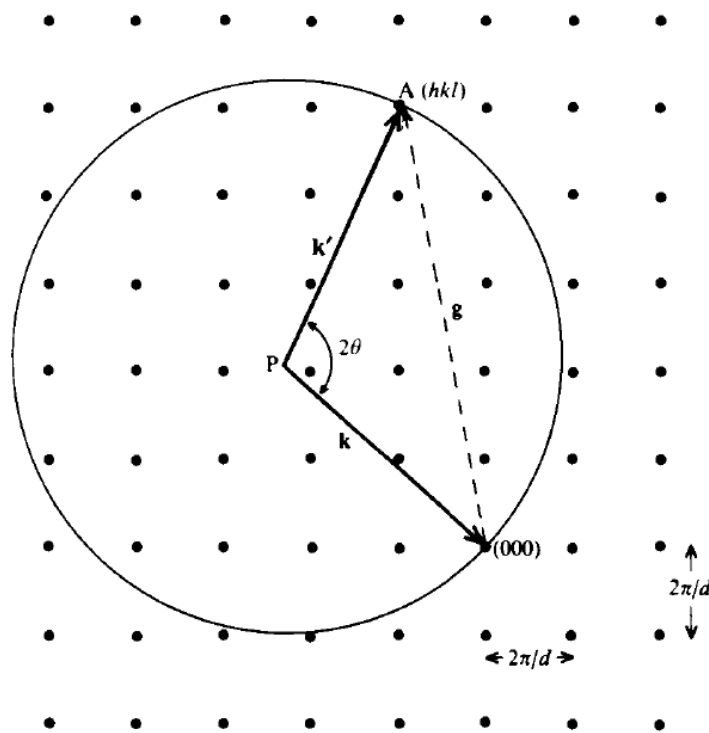


Рис. 26.10 - Побудова сфери Евальда для дифракції на кристалі із простою кубічною решіткою й міжатомною відстанню  $d$ . Хвильовий вектор падаючого променя  $\vec{k}_0$  показаний у тому ж масштабі, що й схема зворотної решітки.

Кінець вектора  $\vec{k}_0$  розміщується у початку координат (000) зворотної решітки.

Сфера з радіусом  $k_0$  і центром на початку координат називається сферою Евальда. Якщо яка-небудь точка зворотної решітки лежить на сфері Евальда, то тим самим задовольняється дифракційна умова Вульфа-Брегга. При цьому

хвильовий вектор дифрагованого електронного променя дорівнює  $\vec{k}'$ . У показаному прикладі умова дифракції виконується лише для одного єдиного променя. Тут  $2\theta$  кут розсіювання,  $\vec{g}$  вектор зворотної решітки,  $(hkl)$  – індекси

Міллера даної точки на сфері Евальда

Оскільки напрямок падаючої хвилі відомий, то така побудова однозначно задає точку  $P$ , у якій розташовується початок векторів  $\vec{k}$  і  $\vec{k}'$ . На рисунку 26.10 представлена зворотна решітка для прямої кубічної решітки з міжатомною відстанню (сталого решітки)  $d$ . Період зворотної решітки становить при цьому  $2\pi/d$ . Сферою Евальда називається сфера радіуса  $k$  із центром у точці  $P$ .

Тоді якщо яка-небудь точка зворотної решітки  $A$  с координатами  $(hkl)$  потрапляє на сферу Евальда, то для неї автоматично виконується умова дифракції Вульфа-Брегга в записі Лауе (26.13). Кожній такій точці можна співставити дифрагований промінь, який утворює точковий рефлекс на дифракційній картині. Як видно, цій умові задовольняє досить мале число точок зворотної решітки.

#### 26.4.2. Дифракція на двовимірній решітці

При розгляді задачі дифракції на двовимірній періодичній структурі також скористаємося процедурою побудови сфери Евальда. Зворотна решітка для двовимірного кристала буде являти собою набір паралельних стрижнів. Це пояснюється тим, що при утворенні поверхні періодичність у напрямку, перпендикулярному до поверхні, порушується, тобто відстань  $d \rightarrow \infty$ . При цьому відстань між точками зворотної решітки  $d^* = 2\pi/d \rightarrow 0$ , тобто набір точок вироджується в пряму. На рисунку 26.11 представлена сфера Евальда й зворотна решітка для двовимірної квадратної решітки. Нагадаємо, що на відміну від двовимірного малюнка, де сфера представлена окружністю, у дійсності картина є тривимірною.

За аналогією з міркуваннями, наведеними для тривимірного випадку, бачимо, що дифракційну картину будуть давати лише ті промені (позначувані хвильовими векторами  $\vec{k}_i$ ), які проходять крізь точки перетину сфери Евальда зі стрижнями зворотної решітки. На рисунку 26.11 таких променів буде сім, однак у дійсності їх набагато більше, оскільки ми зобразили лише ті промені, які лежать у площині падаючого променя. Із семи зображених променів три будуть розсіяні вперед усередину кристала, а чотири розсіюються назад і дадуть дифракційну картину (рисунок 26.12).

В силу втрати періодичності поверхневої решітки уздовж нормалі до поверхні закони збереження імпульсу й енергії у випадку дифракції на двовимірній решітці мають вигляд

$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{hk}$$

та

$$k'^2 = k^2. \quad (26.14)$$



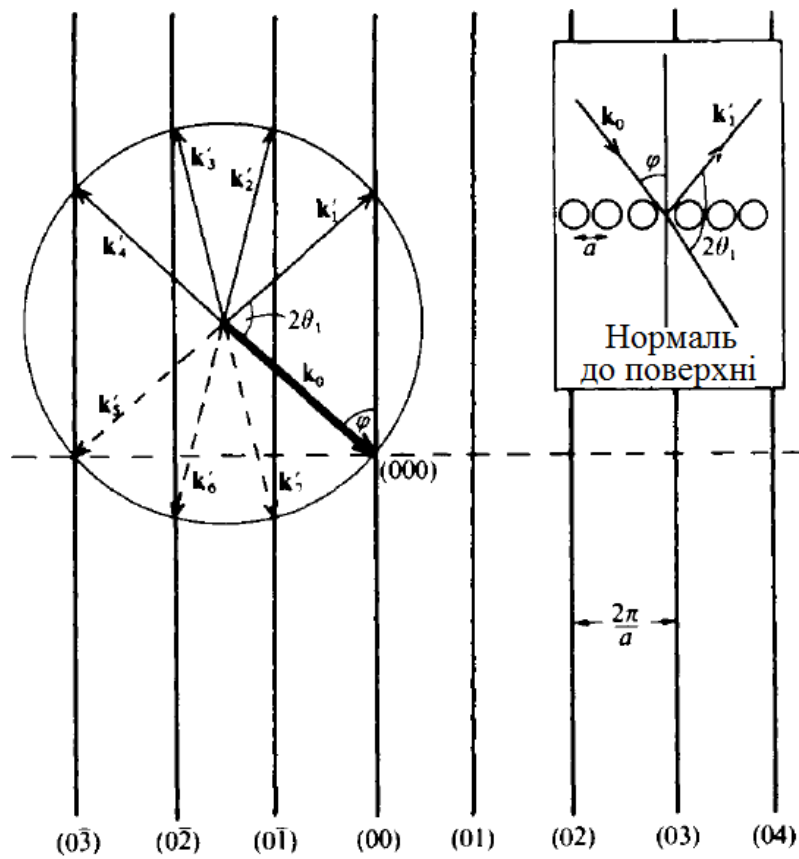


Рис. 26.11 - Застосування побудови сфери Евальда для розв'язанні задачі дифракції електронного променя на двовимірній квадратній решітці атомів зі стороною  $a$ . У даному прикладі можуть виникнути сім пружнорозсіяних дифрагованих променів, якщо падаючий пучок має хвильовий вектор  $\vec{k}_0$  і падає під кутом  $\varphi$  до поверхневої нормалі. Чотири промені розсіюються назад від поверхні кристала, а три промені входять усередину кристала. Насправді число променів буде більше семи, оскільки на рисунку показані тільки промені, що лежать у площині падаючого пучка. На вставці наведена схема розсіювання в реальному просторі

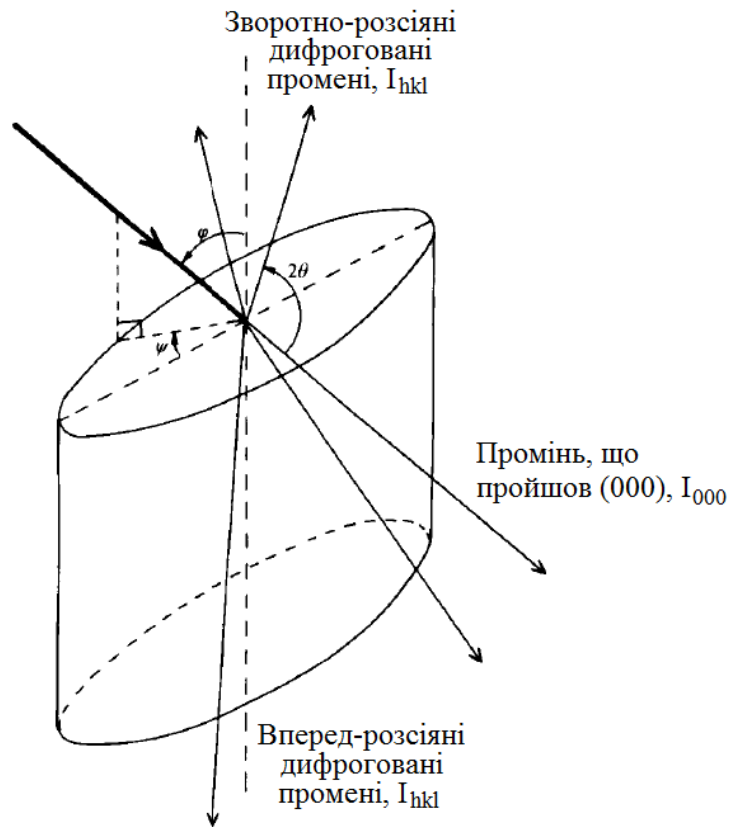


Рис. 26.12 – Дифракційна геометрія для розсіювання на поверхневій решітці кристала при куті падіння  $\varphi$ , азимутальному куті  $\psi$  і куті розсіювання  $2\theta$ . Показані падаючий промінь, два дифрагованих променя, розсіяних назад від поверхні кристала, два дифрагованих променя, розсіяних усередину кристала та промінь, що пройшов усередину кристала

Тут символом  $\parallel$  позначена складова хвильового вектора, паралельна поверхні, а  $\vec{g}_{hk} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$  – вектор трансляції зворотної поверхневої решітки з основними векторами  $\vec{a}^* = 2\pi/S \cdot \vec{b} \times \vec{n}$  і  $\vec{b}^* = 2\pi/S \cdot \vec{n} \times \vec{a}$  ( $S = \vec{a} \times \vec{b}$ ). Нормальна до поверхні складова хвильового вектора падаючого випромінювання при такому розсіюванні не зберігається. З урахуванням того, що  $k_{\parallel} = 2\pi/\lambda \cdot \sin\varphi$ ,  $k'_{\parallel} = k \cdot \sin(\pi - \varphi - 2\theta) = 2\pi/\lambda \cdot \sin(2\theta + \varphi)$ , а  $g_{hk} = \sqrt{h^2 + k^2}$  закон збереження імпульсу набуває вигляду

$$2\pi/\lambda \cdot \sin(2\theta + \varphi) = 2\pi/\lambda \cdot \sin\varphi + 2\pi/d \cdot \sqrt{h^2 + k^2}.$$

Звідси легко одержати співвідношення для міжатомної відстані  $d$

$$d \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2}}{\sin(2\theta+\varphi)-\sin\varphi}. \quad (26.15)$$

Для нормального падіння ( $\varphi = 0$ ) маємо

$$d = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2}}{\sin 2\theta}. \quad (26.16)$$

Таким чином, вимірюючи бреггівський кут, обумовлений розташуванням рефлексів на одержуваній дифракційній картині, і знаючи довжину хвилі

падаючого випромінювання, можна знайти міжатомну відстань.

У загальному випадку вибір використовуваного випромінювання ґрунтується на виконанні умови дифракції, тобто порівнянності довжини хвилі випромінювання з міжатомною відстанню в кристалі  $d \sim 3 \text{ \AA}$ .

Для електромагнітного випромінювання даній умові задовольняють рентгенівські кванти з енергією  $1 \div 10 \text{ кеВ}$

$$E_{hv} = hv = hc/\lambda \sim hc/d \sim 4.15 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot c \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с} / 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} \sim 4 \text{ кеВ.}$$

Рентгенівське випромінювання використовується в методі рентгеноструктурного аналізу об'ємних кристалів.

Для пучка електронів енергія повинна становити  $10 \div 200 \text{ еВ}$ :

$$E_e = p^2/2m_e = h^2/2m_e\lambda^2 \sim h^2/2m_e d^2 \sim$$

$$\sim 6.622 \cdot 10^{-68} \text{ Дж}^2 \cdot \text{с}^2 \cdot 1.62 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} / 2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \sim 20 \text{ еВ.}$$

На цьому принципі засновані методи дифракції повільних і швидких електронів.

У якості випромінювання можна також використовувати пучок «теплових» нейтронів з енергіями  $0.1 \div 0.01 \text{ еВ}$ :

$$E_n \sim 2m_n d^2 \sim 6.622 \cdot 10^{-68} \text{ Дж}^2 \cdot \text{с}^2 \cdot 1.62 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} / 2 \cdot 1.7 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \sim 0.01 \text{ еВ.}$$

Переваги використання для дослідження структури поверхні електронного пучка перед нейтронним і рентгенівським випромінюванням полягають в простоті його фокусування, великому перерізі розсіювання (рисунок 26.13) і малій глибині проникнення електронів з даними енергіями в зразок (довжина вільного пробігу  $\sim 5 \div 10 \text{ \AA}$ ).

### **26.5. Апаратура, геометрія й структурні ефекти в ДПЕ**

Схема експериментальної установки для дифракції повільних електронів представлена на рисунку 26.14. У даній геометрії використовується нормальне падіння електронів на поверхню зразка ( $\varphi = 0$ ) при енергії електронів  $E_0 = 10 \div 500 \text{ еВ}$  і струмі в падаючому електронному пучку  $1 \div 2 \text{ мкА}$  з діаметром пучка  $0.1 \div 1 \text{ мм}$ . На нитку розжарення електронної гармати подається негативна напруга  $-V_p$ , а між заземленим зразком і напівсферичним флуоресцентним екраном, що візуалізує дифраговані електронні пучки, встановлюються три затримуючі сітки, з яких внутрішня заземлена, а дві зовнішні перебувають під потенціалом, небагато меншим потенціалу нитки розжарення  $-V_p + \Delta V$  ( $\Delta V \ll V_p$ ). У просторі між зразком і першою сіткою відбувається вільний розліт розсіяних електронів, між першою та другою сітками відбувається їхнє вповільнення й відсів непружнорозсіяних електронів з енергіями  $E \ll E_0 = eV_p$ , між другою і третьою – вільний розліт пружно розсіяних електронів, що залишилися, а між третьою й екраном – їх прискорення. Розподіл потенціалу між екраном і зразком показано на рисунку 26.15.

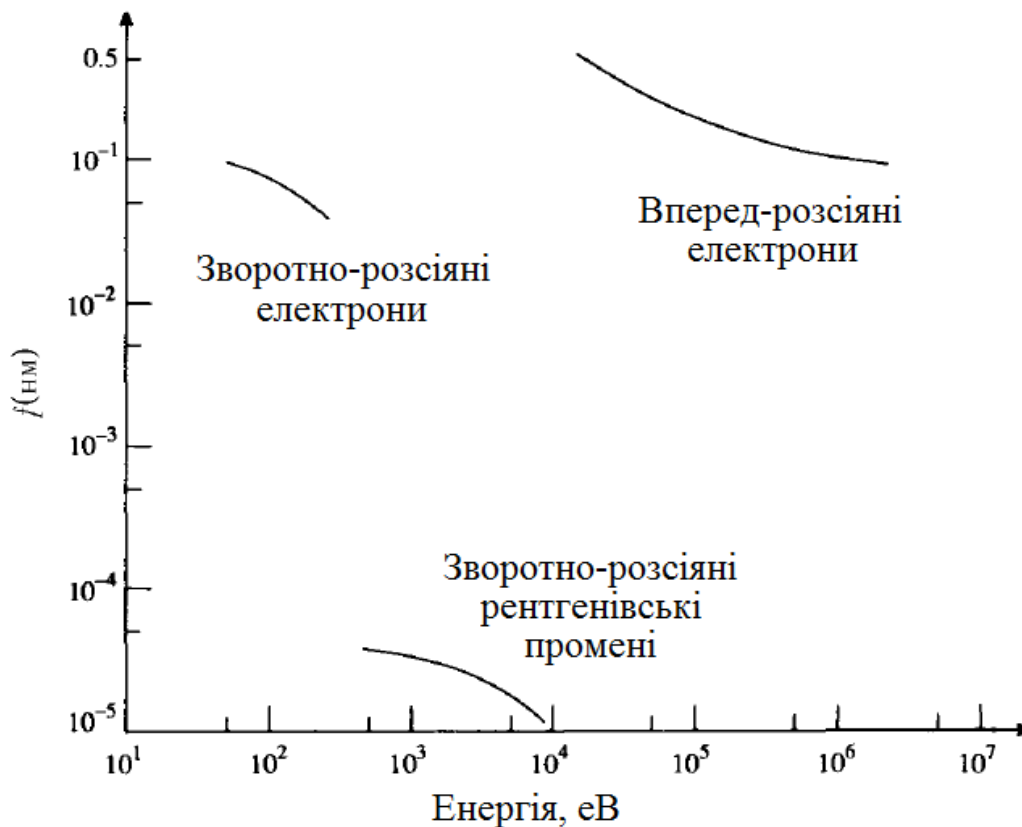


Рис. 26.13 - Приблизні залежності амплітуд атомного розсіювання від енергії електронів і рентгенівських квантів для випадку алюмінію. Із зростанням амплітуди розсіювання електронів середня глибина аналізованого шару зменшується

У представлений геометрії спостереження дифракційних рефлексів на екрані проводиться крізь прозоре вікно, встановлене за зразком. Тому розміри зразка й електронної гармати повинні бути досить малі, щоб не заслоняти від спостерігача всієї дифракційної картини. Дифракційна картина, що спостерігається на флюоресцентному екрані являє собою набір точкових рефлексів (рисунок 26.16). Знаючи геометрію установки для кожного рефлексу можна визначити величину брегівського кута  $\theta$ . Якщо  $L$  – відстань від зразка до екрана, а  $h \ll L$  – відстань від центральної плями екрана до одного з рефлексів (див. рис. 26.16), то кут розсіювання  $2\theta$  визначається зі співвідношення:

$$\sin 2\theta = h / L. \quad (26.17)$$

Таким чином, для розглянутої геометрії дифракції ( $\varphi = 0$ ) зі співвідношень (26.15) і (25.17) можна визначити міжплощинну відстань

$$d = m\lambda L / h, \quad (26.18)$$

де  $m = \sqrt{h^2 + k^2}$  – ціле число.

На практиці дифракційна картина не завжди має такий простий вигляд, як

показано на рисунку 26.16. Ускладнення дифракційної картини може бути обумовлене наступними факторами:

- ефекти багаторазового розсіювання електронів;
- недосконалість кристалічної решітки;
- некогерентність електронного пучка й доменна структура поверхні;
- теплові коливання поверхневих атомів.

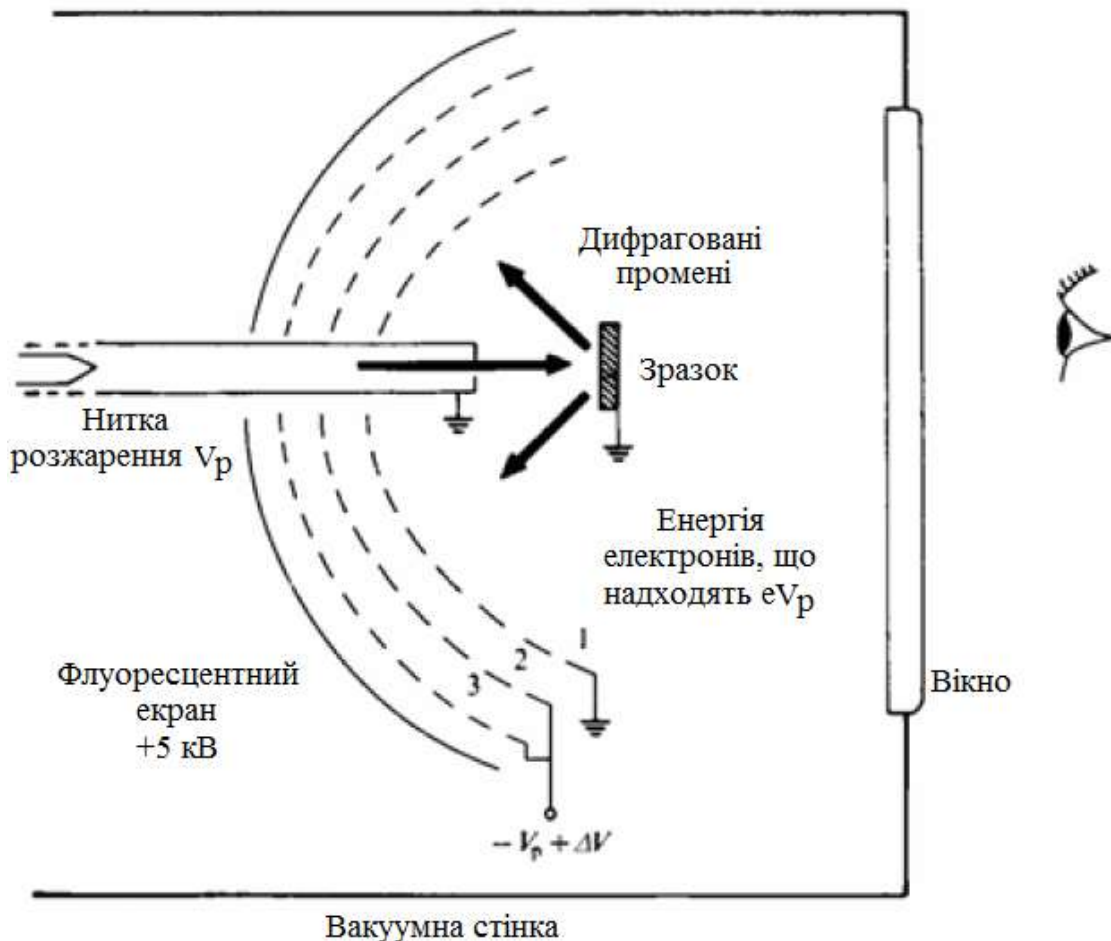


Рис. 26.14 - Схема установки для ДПЕ. Електронний пучок падає по нормалі до поверхні зразка, а дифраговані під різними кутами електрони проходять крізь систему затримуючих сіток 1–3 і потрапляють на флуоресцентний екран, формуючи дифракційне зображення у вигляді світних рефлексів. Екран і сітки являють собою сферичні секції, загальний центр яких перебуває на поверхні зразка в тій точці, куди падає первинний електронний пучок. Нитка розжарення електронної гармати перебуває під негативним потенціалом  $-V_p$ , що визначає кінетичну енергію первинного електронного пучка  $KE = eV_p$ . В області між заземленими зразком і сіткою 1 електрони рухаються вільно. На затримуючі сітки 2 і 3 подається негативний потенціал  $-V_p + \Delta V$ , що створює бар'єр, для непружно розсіяних електронів з енергіями  $KE < eV_p$ , а на флуоресцентний екран – прискорююча позитивна напруга  $+5$  кВ (рис. 26.15)

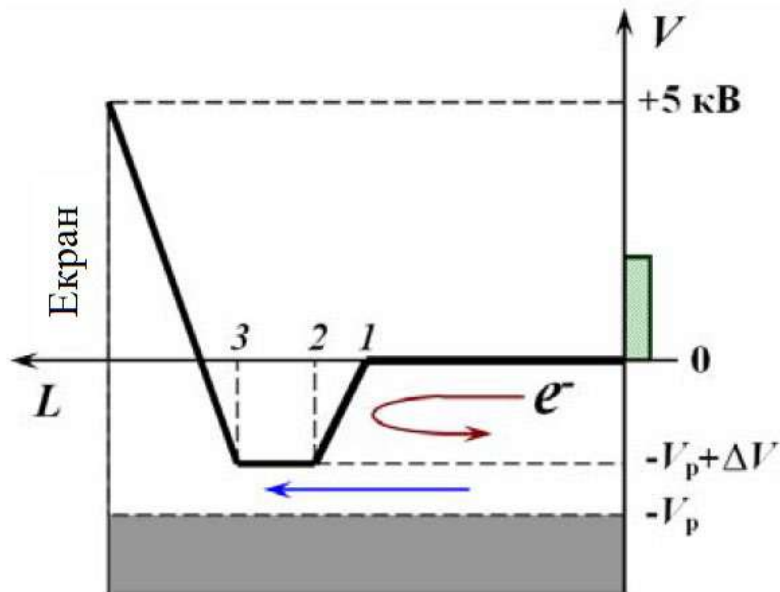


Рис. 26.15 - Розподіл потенціалу між зразком, затримуючими сітками (1, 2 і 3) та флюоресцентним екраном в установці ДПЕ. Пружнорозсіяні електрони з кінетичною енергією  $eV_p$ , обумовленою напругою  $V_p$  на нитці розжарення електронної гармати, проходять крізь затримуючі сітки, у той час як електрони, що зазнали непружних втрат і мають менші кінетичні енергії затримуються потенційним бар'єром, створюваним сітками 2 і 3, на які подається напруга  $-V_p + \Delta V$ , де  $\Delta V \ll V_p$ . Це дозволяє одержувати більш контрастну дифракційну картину на екрані.

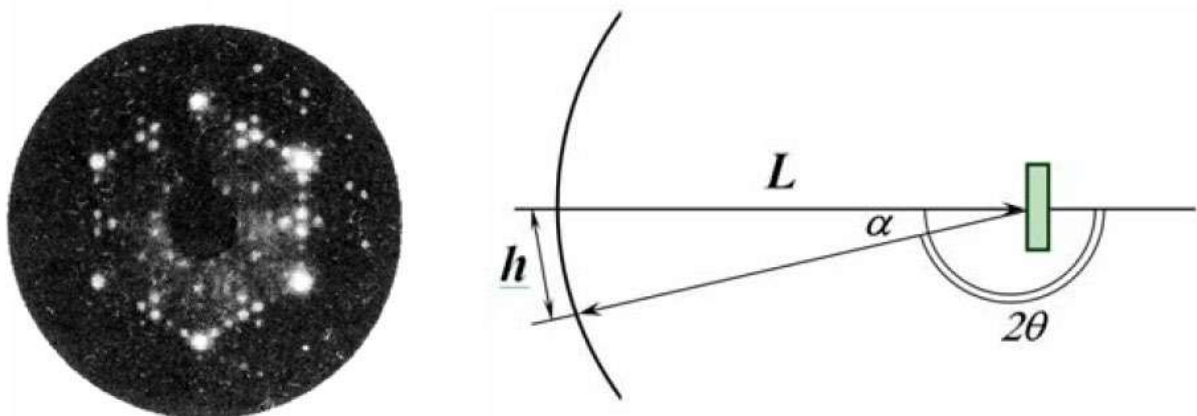


Рис. 26.16 - Дифракційна картина від поверхні  $\text{Si}(111)7 \times 7$  (центральна темна пляма являє собою тінь від зразка на екрані установки ДПЕ) і схематичне зображення геометрії в методі ДПЕ:  $L$  – відстань від зразка до флюоресцентного екрана,  $\alpha$  – кут відбиття,  $2\theta$  – кут розсіювання електронного пучка,  $h$  – відстань від центральної плями на екрані («тінь» від електронної гармати) до одного з рефлексів, утворених відбитими електронами

### 26.5.1. Вплив дефектів, доменної структури й кластерів на поверхні

Ідеальне періодичне розташування атомів поверхні породжує дифракційну картину рефлексів у ДПЕ. Періодичність і різкість рефлексів (плям) визначається трансляційною симетрією решітки поверхні й інструментальним фактором (роздільною здатністю електроннооптичної системи приладу й параметрами електронного пучка). Наявність будь-яких дефектів на поверхні зразка призведе до викривлення дифракційної картини. Тому, у загальному випадку, ступінь її відмінності від дифракційної картини для ідеального кристала може слугувати показником недосконалості поверхні. Прикладом недосконалостей є протяжні й точкові дефекти, статичне або динамічне розупорядкування атомів, атомні уступи та домени або сформовані на поверхні кластери з різною кристалічною орієнтацією.

Так, періодичність у розташуванні певного дефекту (наприклад, атомних уступів) на поверхні призводить до розщеплення рефлексів, причому відстань між розщепленими плямами буде дорівнювати відношенню періодів атомної решітки поверхні й структури дефектів. Якщо в періодичній структурі є певний розкид по відстанях, то він призведе до розмивання (розширення) дифракційних плям, тим більшому, ніж більше цей розкид. Однією із причин розширення дифракційних плям також є теплові коливання атомів решітки.

Важливим параметром електронного пучка, що впливають на характер дифракційної картини, є його когерентність. Розмір зони когерентності  $\Delta X$  первинного електронного пучка визначається енергетичним розкидом  $\Delta E$ , кутом розкиду  $2\beta$  і енергією  $E$  (або залежною від енергії довжиною хвилі  $\lambda$ ):

$$\Delta X \sim \frac{\lambda}{2\beta \sqrt{1 + (\Delta E/E)^2}} \quad (26.19)$$

і для типових значень  $\Delta E = 0.5$  еВ,  $2\beta = 0.01$  рад і  $E = 100$  еВ становить  $\Delta X \sim 10$  нм. Нехай поверхня досліджуваного зразка не є монокристалічною, а являє собою набір доменів або кластерів з характерним розміром  $a$ . Тоді при  $\Delta X < a$  загальна дифракційна картина буде визначатися некогерентним додаванням дифракційних картин від окремих доменів/кластерів, і для полікристалічного зразка або набору кластерів з різною кристалічною орієнтацією точкові рефлекси від окремих доменів/кластерів будуть «розмазані» з утворенням дифракційних кілець. Якщо ж кластери на поверхні мають однакову кристалічну орієнтацію, то дифракційна картина від них не буде відрізнятися від дифракції на суцільній монокристалічній плівці. У випадку  $\Delta X > a$  когерентність променів, дифрагованих на доменах/кластерах з різною кристалічною орієнтацією, призведе до їхньої інтерференції й, таким чином, значно ускладнить загальну дифракційну картину.

### 26.5.2. Урахування теплових коливань атомів решітки

Залежність інтенсивності дифраговного електронного пучка від амплітуди відхилення атомів визначається співвідношенням

$$I = I_0 \exp(-M)$$

де

$$M = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle (\Delta k)^2$$

фактор Дебая–Валлера

$$\Delta k = |\vec{k}' - \vec{k}| = g_{hk}.$$

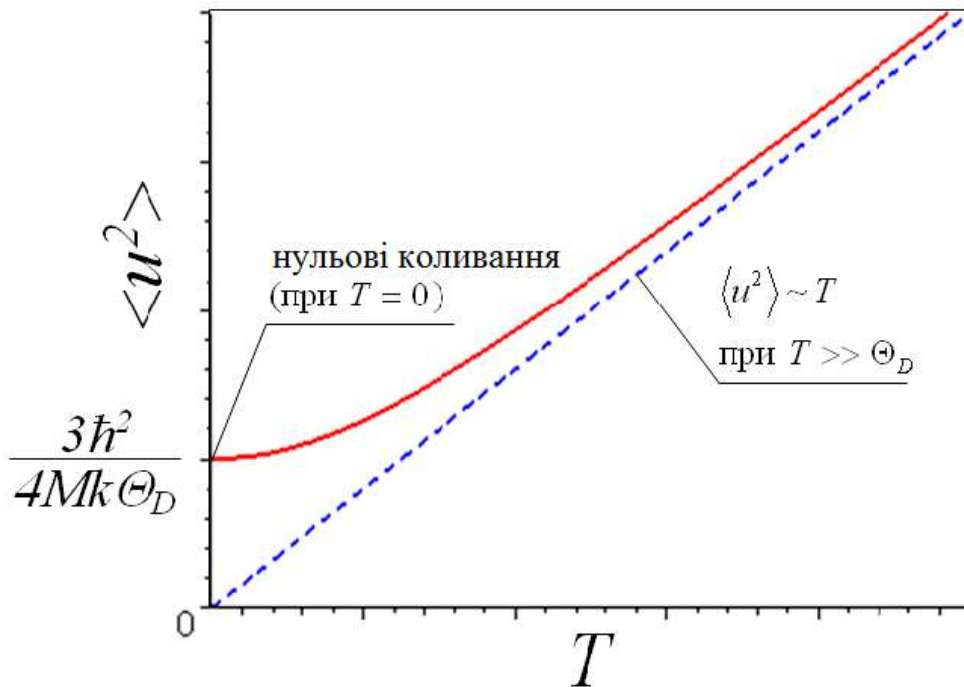


Рис. 26.17 - Теоретична залежність середньоквадратичної амплітуди теплових коливань атомів кристалічної решітки  $\langle u^2 \rangle$  від температури  $T$  (суцільна крива) і її асимптотичний вигляд при температурах  $T \gg \Theta_D$  (пунктирна крива). При нульовій температурі існують так звані «нульові коливання», середньоквадратична амплітуда яких становить  $3\hbar^2/4Mk\Theta_D$

Тут

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{M_0 k \Theta_D^2} \left[ \Phi\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + \Theta_D/4T \right], \quad (96)$$

де  $M_0$  – маса атома,  $T$  – температура,  $k$  – стала Больцмана,  $\Theta_D$  – дебаєвська температура, обумовлена співвідношенням  $\hbar\omega = k\Theta_D$  ( $\omega$  – найбільша можлива частота фонона у твердому тілі), а  $\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y dy}{e^y - 1}$  – функція Дебая. Теоретична залежність середньоквадратичної амплітуди теплових коливань атомів кристалічної решітки  $\langle u^2 \rangle$  від температури  $T$  (суцільна крива) представлена на



рисунку 26.17.

Таким чином, зі збільшенням температури й амплітуди коливання атомів поверхні інтенсивність дифракційної плями буде експоненційно зменшуватися.

## Рекомендована література

1. Пинскер З.Г. Дифракция электронов. М. Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
2. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
3. Vainshtein B.K., Zvyagin B.B., Avilov A.S. Electron Diffraction Structure analysis // Electron Diffraction Techiques. Ed.by J.M.Cowley. Oxford. University Press. 1992.V.1. Ch.6. P.216- 312.
4. Авилов А.С. Введение в «физическую электронографию» //Изв.АН СССР.Серия физич. Т.61. №11. С. 1934-1944.
5. Goodman P. Accurate Structure Factor and Symmetry Determination. In: Electron Diffraction 1927-1977 : The Inst.Phys.Conf.Ser., N41. Bristol and London. 1978, p. 116-127.
6. Spence J.C.H. On the accurate measurement of structure-factor amplitudes and phases by electron diffraction. //Acta Cryst. 1993. V.A49. P. 231-274.
7. Rimer L. Transmission Electron Microscopy. New-York: Springer-Verlag.1984.
8. Tanaka N., Mihama K. Nanometer-area Electron Diffraction of Semiconductors Superlattices in Transmission Electron Microscopy //Ultramicroscopy. 1988. V. 26. P. 37-42.
9. Zuo J.M. and Spence J.C.H. Electron Microdiffraction. Plenum press. New York and London. 1992.
10. Drits V.A. Electron Diffraction and High-Resolution Microscopy of Mineral Structures. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg . 1987.
11. MacLaren, J.M., Pendry, J.B., Rous, P.J., Saldin, D.K., Somorjai, G.A., Van Hove, M.A., and Vvedensky, D.D. Surface Crystallographic Information Service. A Hand book of Surface Structures. D.Reidel Publishing Co. Dordvecht, Holland. 1987.
12. Larsen, P.K., and Dobson, P.J. Eds. Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces. Plenum Press, New York and London. 1988.
13. Имамов Р.М. Дифракция электронов и ее применение к расшифровке структуры полупроводников. Докторская диссертация. Москва 1977.
14. Семилетов С.А. Структура и физические свойства тонких пленок некоторых полупроводников. Докторская диссертация. Москва 1969.
15. Хитрова В.И. Электронография окислов переходных металлов IV V групп и гидроксидов никеля с межслоевыми катионами щелочных и щелочноземельных элементов. Докторская диссертация. Москва 1994.

16. Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. «Наука», М., 1964.
17. Dorset D.L. Structural electron crystallography. New York.: Plenum Press. 1995.
18. Татаринова Л.И. Электронография аморфных веществ. М.:Наука. 1972.
19. Cowley J.M. Electron Diffraction: an introduction// Electron Diffraction Techniques. Oxford . University Press. 1992.V.1. Ch.1. P. 1-74.
20. Spence J.C.H. Accurate Structure Factor amplitude and Phase Determination. // Electron Diffraction Techniques. Oxford . University Press. 1992.V.1.Ch.8. P.360 - 438.
21. Вайнштейн Б.К., Дворянкин В.Ф. Влияние химической связи на атомное рассеяние электронов.//Кристаллография. 1956. Т. 1. С.626-630.
22. Tsirelson B.G., and Ozerov R.P. Electron Density and Bonding in crystals. Bristol: Adam Hilger, 1996.
23. D.Sarid -"Exploring scanning probe microscopy with "Mathematica"", John Wiley& Sons, Inc., New York, 1997, 262 p.
24. В.І.Панів – Скануюча тунельна мікроскопія й спектроскопія поверхні. // УФН, т.155, № 1, с.155 – 158 (1988).
25. В.С.Эдельман – Скануюча тунельна мікроскопія. // Прилади й техніка експерименту, № 5, с. 25 – 49 (1989).
26. В.С.Эдельман – Розвиток скануючої тунельної й силової мікроскопії. // Прилади й техніка експерименту, № 1, с. 24 – 42 (1991).
27. С.Н.Магонов – Скануюча силова мікроскопія полімерів і родинних матеріалів. // Високомолекулярні сполуки, т. 38, № 1, с. 143 – 182 (1996).
28. В.А.Биків, М.І.Лазарєв, С.А.Саунин - Скануюча зондова мікроскопія для науки й промисловості. // “Електроніка: наука, технологія, бізнес”, № 5, с. 7 – 14 (1997).
29. "Скануюча зондова мікроскопія біополімерів" ( За редакцією І.В.Яминского), М.: Науковий світ, 1997, 86 с.
30. А.П.Володин – Нове в скануючої мікроскопії. // Прилади й техніка експерименту, № 6, с. 3 – 42 (1998).
31. В.К.Неволін - "Основи тунельно-зондової нанотехнології: Навчальний посібник", Москва, МГИЭТ (ТУ), 1996, 91 с.
32. С.А.Риків - "Скануюча зондова мікроскопія напівпровідникових матеріалів і наноструктур", СПб, Наука, 2001, 53 с.
33. Р.З.Бахтизин, Р.Р.Галлямов - "Фізичні основи скануючої зондової мікроскопії", Уфа, РИО Башгу, 2003, 82с.
34. Интернет-сайт компанії "НТ-МДТ": <http://www.ntmdt.ru/>

35. Інтернет-сайт навчально-наукового центру "Бионаноскопия":  
<http://www.nanoscopy.org/>
36. G.Binnig, H.Rohrer - Scanning tunneling microscopy. // *Helv. Phys. Acta*, v. 55, № 6, p. 726 – 735 (1982).
37. G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel - Tunneling through a controllable vacuum gap. // *Appl. Phys. Lett.*, v. 40, p. 178 (1982).
38. "Ультразвук. Маленька енциклопедія". ( Під ред. І.П.Голямина) // М.: "Радянська енциклопедія", 1979, 400 с.
39. P.M.Williams, K.M.Shakesheff et al. - Blind reconstruction of scanning probe image data. // *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (2) p. 1557-1562 (1996).
40. А.А.Бухараев, Н.В.Бердунов, Д.В.Овчинников, К.М.Салихов – ССМ метрологія мікро- і наноструктур. // *Мікроелектроніка*, т. 26, № 3, с. 163 -175 (1997).
41. Д.І.Блохинцев – "Основи квантової механіки", Москва, "Наука", 1983 р.
42. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц – "Теоретична фізика тому 3 - Квантова механіка", М.: "Физматлит", 2001, 804 с.
43. J.G.Simons – Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film // *J. Appl. Phys.*, 34, 1793 (1963).
44. J.G.Simons –Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film // *J. Appl. Phys.*, 34, 2581 (1963).
45. J. Tersoff and D. R. Hamann – Theory and application for scanning tunneling microscope. // *Phys. Rev. Lett.* v. 50, p. 1998-2001 (1983).
46. J. Tersoff and D. R. Hamann - Theory of the scanning tunneling microscope. // *Phys. Rev. B*, v. 31 (2), 805-813 (1985).
47. J. Tersoff – Method for the calculation of scanning tunneling microscope images and spectra. // *Phys. Rev. B*, v. 40 (17), 11990-11993 (1989).
48. Г.Е.Пікус – "Основи теорії напівпровідникових приладів", М.: Наука, 1965, 448 с.
49. С.В.Duke - "Tunneling in solids", Academic Press, New York, 1969, 353 р.
50. "Тунельні явища у твердих тілах" під ред. Є.Бурнштейна й С.Лундквіста. Москва, Мир, 1973, 422 с.
51. R.M.Feenstra, V.Ramachandran, H.Chen – Recent development in scanning tunneling spectroscopy of semiconductor surfaces. // *Appl. Phys.*, A 72, p. 193 – 199 (2001).
52. А. Роуз-Инс, Е.Редерик – "Введення у фізику надпровідності", М.: Мир, 1972, 272 с.
53. G.Binnig, C.F.Quate, Ch.Gerber – Atomic force microscope. // *Phys. Rev. Lett.*, v. 56, № 9, p. 930 – 933 (1986).

54. Ю.С.Бараш - "Сили Ван-Дер-Ваальса", М: "Наука", 1988, 344 с.
55. M.Saint Jean, S.Hudlet, C.Guthmann, J.Berger – Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies. // J. Appl. Phys., v. 86 (9), p. 5245 – 5248 (1999).
56. І.А.Биргер, Б.Ф.Шорр, Г.Б.Иосилевич – Розрахунки на міцність деталей машин. // М.: Машинобудування, 1979, 702 с.
57. S.N.Magonov, V.Elings, M.-H.Whangbo – Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy. // Surf. Sci., 375, L385 – L391 (1997).
58. J.P.Cleveland, B.Anczykowski, A.E.Schmid, V.B.Elings – Energy dissipation in tapping- mode atomic force microscopy. // Appl. Phys. Lett. V. 72 (20), 2613 – 2615 (1998).
59. J.Tamayo, R.Garcia – Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy. // Appl. Phys. Lett. V. 73 (20), 2926 – 2928 (1998).
60. J.Tamayo - Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy with low quality factors. // Appl. Phys. Lett. V. 75 (22), 3569 – 3571 (1999).
61. J.R.Matey, J.Blanc – Scanning capacitance microscopy. // J. Appl. Phys., v. 57, № 5, p. 1437 – 1444 (1985).
62. M.Nonnenmacher, M.P.O'boyle, H.K.Wikramasinghe – Kelvin probe force microscopy. // Appl. Phys. Lett., 58 (25), 2921 – 2923 (1991).
63. B. Stiller, P. Karageorgiev, et al. - Scanning Kelvin microscopy as a tool for visualization of optically induced molecular switching in azobenzene self assembling films. // Surf. Interface Anal. 30, 549-551, (2000).
64. Y. Martin and H. K. Wickramasinghe - Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000 Å resolution. // Appl. Phys. Lett. v. 50, № 20, p. 1455-1457 (1987).
65. D.Rugar, H.Mamin, P.Guethner et al. - Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media. // J. Appl. Phys., v. 68, № 3, p.1169 – 1182 (1990).
66. І.Е.Тамм – "Основи теорії електрики", М.: "Наука", 1976, 616 с.
67. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц - "Теоретична фізика тому 2 – Теорія поля", М.: "Наука", 1973, 504 с.
68. А.М. Алексєєв, Ю.В.Верьовкін, Н.В.Востоков, В.Н.Петряков, Н.І.Полушкин, А.Ф.Попков, Н.Н.Салащенко – Спостереження лазерно-індукованих локальних модифікацій магнітного порядку в шарах перехідних металів// Листа в ЖЭТФ, 73, 214 (2001).
69. D.W.Pohl, W.Denk, M.Lanz – Optical spectroscopy: image recording with resolution  $\lambda/20$ . // Appl. Phys. Lett., v. 44, p. 651 – 653 (1984).

70. U.Durig, D.W.Pohl, F.Rohrer – Near-field optical-scanning microscopy. *J.Appl. Phys.* 59 (10) 3318-3327, 1986.
71. В.Ф.Дряхлушин, А.Ю.Климов, В.В.Рогів, С.А.Гусев – Зонд скануючого ближньопольного оптичного мікроскопа. // Прилади й техніка експерименту, № 2, с. 138-139 (1998).
72. P.K.Weï, W.S.Fann – The probe dynamics under shear force in near-field scanning optical microscopy. // *J. Appl. Phys.*, v. 83, № 7, p. 3461 – 3468 (1998).
73. D.G.Volgunov, A.V.Buryukov, S.V.Gaponov, V.L.Mironov - Probe - surface interaction in the piezo-resonator "shear force" microscope. // *Physics of Low – Dimensional Structures*, № 3/4, p. 17-23 (2001).
74. D.Courjon, C.Bainier – Near field microscopy and near field optics. *Rep. Prog. Phys.* 57, p. 989 – 1028, (1994).
75. H.K.Wickramasinghe – Progress in scanning probe microscopy. // *Acta materialia*, 48, p. 347-358 (2000).
76. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
77. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006.
78. Трапезников В.А., Шабанова И.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия сверхтонких поверхностных слоев конденсированных систем. – М.: Наука, 1988.
79. Праттон М. Введение в физику поверхности. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000.
80. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. – М.: Наука, 2006.
81. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. - М.: Техносфера, 2004.
82. Методы анализа поверхности / Под ред. Зандерны А. – М.: Мир, 1979.
83. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989.
84. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника, В. Декейсера. – М.: Мир, 1981.
85. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. – Киев: Наукова думка, 1982.
86. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Техносфера, 2006.
87. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. – М.: Мир, 1984.

88. Нефедов В.И. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия химических соединений. – М.: Химия, 1984.
89. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. – Киев: Наукова думка, 1976.
90. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. – М.: Мир, 1987.
91. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1974.
92. J.F. Watts, J. Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003.
93. Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П., Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
94. Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. By D. Briggs and J.T. Grant, IM Publications, Chichester, UK, 2003.

## Зміст

РОЗДІЛ I. Електронографічні методи .....	3
1. Вступ до електронографії .....	3
1.1. Хвильові властивості електронів .....	3
1.2. Історія виникнення електронографії .....	4
1.3. Взаємодія електронів з речовиною .....	5
1.4. Відмінності між рентгенографією й електронографією .....	5
1.5. Кут розсіювання в електронографії .....	6
1.6. Фізичне розширення дифракційних ліній .....	7
1.7. Одержання дифракційної картини .....	8
1.8. Форма вузлів зворотної решітки .....	8
1.9. Рівняння Вульфа-Брегга для електронографії .....	9
2. Методичні особливості електронографії .....	11
2.1. Конструкція електронографа .....	11
2.2. Методи зйомки електронограм .....	13
2.2.1. Зйомка на просвіт .....	13
2.2.2. Зйомка на відбиття (об'єкт масивний) .....	13
2.2.3. Зйомка репліки .....	14
2.3. Методи реєстрації дифракційної картини .....	14
2.3.1. Візуальний спосіб .....	14
2.3.2. Фотографічний спосіб .....	15
2.3.3. Східчаста зйомка електронограм .....	15
2.3.4. Кінематична зйомка електронограм .....	16
2.3.5. Електронна реєстрація .....	16
2.3.6. Фільтрація некогерентного випромінювання .....	17
3. Особливості формування дифракційної картини .....	19
3.1. Визначення поправки на малий кут .....	19
3.2. Обчислення поправки $\Delta$ .....	20
3.3. Обчислення поправки $\Delta$ розкладанням у ряд .....	20
3.4. Пряме обчислення поправки $\Delta$ .....	21
3.5. Зарядка фотопластинки під первинним пучком .....	22
3.6. Електронограма – плоский перетин зворотного простору .....	23
3.7. Відхилення сфери Евальда від площини в електронографі .....	24
3.8. Відхилення сфери Евальда від у площині зворотному просторі .....	25
4. Типи електронограм .....	26
4.1. Електронограми від монокристалів (монокристалічних плівок) .....	26
4.1.1. Електронограма – перетин зворотного простору .....	26
4.1.2. Можливість плоского перетину зворотної решітки .....	28
4.1.3. Вид електронограми монокристалічної плівки .....	28
4.2. Електронограми від полікристалів .....	29



4.2.1. Зворотний простір полікристала.....	29
4.2.2. Електронограми полікристалічних плівок .....	30
4.3. Електронограми від текстурованих полікристалічних плівок.....	30
4.3.1. Пластинчаста текстура.....	30
4.3.2. Зворотний простір плівки із пластинчастою текстурою .....	30
4.3.3. Види електронограм від плівки із пластинчастою текстурою .....	31
5. Прецизійне визначення періоду решітки по електронограмі полікристалічних об'єктів.....	34
5.1. Точність визначення міжплощинних відстаней у рентгенографії.....	34
5.2. Точність визначення міжплощинних відстаней в електронографії .....	34
5.3. Способи визначення постійної електронограми $2L\lambda$ .....	35
5.4. Зйомка електронограм із еталоном .....	35
5.5. Проведення прецизійного визначення періоду решітки.....	36
5.6. Прецизійне визначення міжплощинних відстаней масивних об'єктів .....	37
5.6.1. Плівковий еталон.....	37
5.6.2. Еталон – гантель .....	38
5.6.3. Метод хорд визначення центру електронограми.....	38
5.6.4. Помилка визначення центру електронограми.....	38
6. Електронограми монокристалічних плівок .....	41
6.1. Електронограма і зона площин.....	41
6.2. Елементи векторної алгебри та електронографія.....	42
6.3. Теоретична побудова електронограм .....	43
6.3.1. Вихідні дані.....	43
6.3.2. Закон загасання.....	43
6.3.3. Перший етап побудови теоретичної електронограми .....	43
6.3.4. Другий етап побудови теоретичної електронограми .....	43
6.3.5. Побудова електронограми.....	44
6.3.6. Приклад побудови теоретичної електронограми.....	45
6.4. Порядок побудови теоретичної електронограми .....	47
6.5. Визначення орієнтації монокристалічної плівки стосовно первинного пучка по електронограмі.....	48
6.5.1. Перший спосіб .....	48
6.5.2. Другий спосіб.....	50
6.6. Послідовність визначення орієнтації плівки .....	50
7. Зайві рефлекси від ненульової Лауе зони.....	52
7.1. Кривизна сфери Евальда .....	52
7.2. Подвійна дифракція.....	52
7.2.1. Однофазні плівки .....	53
7.2.2. Двофазні плівки .....	53
7.3. Дифракція від тонкоплівкового монокристала із двійниками .....	53

7.4. Зайві рефлекси через перетинання сферою Евальда вузлів ненульової Лауе зони .....	53
7.4.1. Рівняння ненульової Лауе зони.....	54
7.4.2. Ідентифікування зайвих рефлексів ненульової Лауе зони.....	55
7.4.3. Відстань від центру електроннограми, за межами якої можлива поява зайвих рефлексів від ненульової Лауе зони .....	60
8. Зайві рефлекси на електроннограмах від монокристалічних плівок із двійниковими прошарками .....	63
8.1. Вісь двійникування лежить у площині електроннограми .....	63
8.2. Вісь двійникування не лежить у площині електроннограми .....	67
8.2.1. Постановка завдання .....	67
9. Подвійна дифракція. Муар .....	71
9.1. Подвійна дифракція.....	71
9.1.1. Виникнення подвійної дифракції .....	71
9.1.2. Подвійна дифракція в однофазній плівці .....	72
9.1.3. Подвійна дифракція у двофазних об'єктах .....	73
9.1.4. Виникнення муарової картини в електронній мікроскопії .....	73
9.1.5. Способи формування двофазної системи, що формує муарову картину в електронній мікроскопії.....	74
9.2. Формування рефлексів подвійної дифракції при розпаді монокристалічного твердого розчину .....	74
9.3. Формування муарової картини у двофазній системі .....	75
9.4. Метод Муару – прояв подвійної дифракції.....	76
9.5. Муарове збільшення .....	77
9.5.1. Відмінність у міжплощинних відстанях паралельних площин.....	78
9.5.2. Решітки повернені друг щодо друга.....	80
9.5.3. Решітки з різними міжплощинними відстанями повернені.....	81
10. Пластинчаста текстура. Визначення періоду решітки уздовж осі текстури .....	83
10.1. Пластинчаста текстура .....	83
10.2. Зворотний простір пластинчастої текстури .....	83
10.3. Види електроннограм при зйомці текстурованих плівок .....	84
10.3.1. Електронний пучок спрямований уздовж осі текстури [uvw].....	85
10.3.2. Електронний пучок спрямований під кутом до осі текстури [uvw] – похила зйомка (похилий знімок).....	85
10.4. Визначення осі текстури методами електроннографії.....	87
10.4.1 Визначення осі текстури по прямому знімкові.....	87
10.4.2. Визначення періоду решітки уздовж осі текстури по похилому знімкові. Визначення осі текстури по періоду решітки уздовж осі текстури.....	89
11. Електроннографія аморфних і рідких тіл .....	93
11.1. Визначення близького порядку в аморфних і рідких об'єктах .....	93

11.2. Особливості електронографічного вивчення структури аморфних об'єктів .....	97
11.2.1. Атомна амплітуда розсіювання .....	98
11.2.2. Інтенсивність розсіювання .....	98
11.2.3. Радіальна атомна щільність і інтенсивність розсіювання.....	101
11.3. Використання електронографії для визначення параметрів близького порядку .....	102
11.3.1. Зв'язок інтенсивності розсіювання й радіальної щільності .....	102
11.3.2. Залежність інтенсивності від атомного фактора розсіювання ..	103
11.3.3. Інтенсивність розсіяного випромінювання .....	103
11.3.4. Фур'є перетворення .....	104
11.3.5. Фур'є перетворення радіальної атомної щільності.....	104
11.3.6. Радіальна атомна щільність.....	105
11.4. Визначення близького порядку аморфних об'єктів .....	105
11.4.1. Визначення кількості атомів, що розсіюють.....	106
11.4.2. Фур'є перетворення .....	106
11.4.3. Визначення параметрів близького порядку.....	106
11.4.4. Параметри розподілу координаційної сфери .....	107
12. Взаємодія електронного пучка з досліджуваним об'єктом.....	108
12.1. Утворення дефектів під дією електронного пучка.....	108
12.2. Утворення вуглецевої плівки.....	109
12.3. Нагрівання плівки під пучком.....	110
12.3.1. Плівкова термопара.....	110
12.3.2. Фактори, що впливають на температуру плівки під пучком.....	110
12.4. Вивід рівняння теплового балансу.....	111
13. Теплові характеристики тонких плівок.....	116
13.1. Вивчення швидких процесів методом кінематичної зйомки .....	116
13.2. Метод визначення коефіцієнта теплового розширення.....	117
13.2.1. Кубічний кристал .....	118
13.2.2. Тетрагональна решітка .....	119
14. Визначення теплофізичних параметрів тонких плівок електронографічними методами .....	122
14.1. Вимір температури плівки .....	122
14.2. Визначення теплофізичних параметрів плівки.....	122
14.3. Теоретичне обґрунтування експерименту.....	123
14.3.1. Одночасне визначення двох теплофізичних параметрів плівки.....	124
14.3.2. Роздільне визначення теплофізичних параметрів плівки .....	125
РОЗДІЛ II. Методи скануючої зондової мікроскопії та спектроскопії.....	127
15. Техніка скануючої зондової мікроскопії .....	127
15.1. Принципи роботи скануючих зондових мікроскопів .....	127
15.2. Скануючі елементи (сканери) зондових мікроскопів .....	129

15.3. Обладнання для прецизійних переміщень зонда й зразка.....	133
15.3.1. Крокові електродвигуни.....	135
15.3.2. Крокові п'єзодвигуни.....	136
16. Формування й обробка СЗМ зображень .....	139
16.1. Вирахування постійної складової .....	141
16.2. Вирахування постійного нахилу .....	142
16.3. Усунення викривлень, пов'язаних з неідеальністю сканера.....	143
16.4. Фільтрація СЗМ зображень.....	144
16.4.1. Медіанна фільтрація .....	145
16.4.2. Усереднення по рядках .....	145
16.4.3. Фур'є - фільтрація СЗМ зображень.....	147
16.5. Методи відновлення поверхні по її СЗМ зображенню .....	149
17. Скануюча тунельна мікроскопія.....	154
17.1. Зонди для тунельних мікроскопів.....	158
17.2. Вимір локальної роботи виходу в СТМ.....	160
17.3. Вимір вольт-амперних характеристик тунельного контакту .....	162
17.4. Система керування СТМ.....	163
17.5. Конструкції скануючих тунельних мікроскопів.....	165
17.6. Тунельна спектроскопія .....	165
17.7. ВАХ контакту метал-метал.....	168
17.8. ВАХ контакту метал-напівпровідник .....	168
17.9. ВАХ контакту метал-надпровідник .....	169
18. Атомно-силова мікроскопія .....	172
18.1. Зондові датчики атомно-силових мікроскопів .....	176
18.2. Контактна атомно-силова мікроскопія.....	180
18.3. Залежність сили від відстані між зондовим датчиком і зразком .....	182
18.4. Система керування АСМ при роботі кантілевера в контактному режимі .....	185
18.5. Коливальні методи АСМ .....	187
18.6. Безконтактний режим коливань кантілевера АСМ.....	190
18.7. Напівконтактний режим коливань кантілевера АСМ.....	191
19. Електросилова мікроскопія .....	195
20. Магнітно-силова мікроскопія .....	199
20.1. Квазістатичні методи МСМ.....	200
20.2. Коливальні методи МСМ.....	201
21. Система керування АСМ, ЕСМ, МСМ (коливальні методи) .....	206
22. Ближньопольна оптична мікроскопія .....	209
22.1. Зонди БОМ на основі оптичного волокна.....	210
22.2. «Shear-force» метод контролю відстані зонд-поверхня .....	211
22.3. Конфігурації БОМ .....	213

23. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія .....	216
23.1. Фізичні принципи РФЕС .....	216
23.2. Якісний аналіз спектрів .....	219
23.3. Кількісний аналіз спектрів. Розрахунки інтенсивності .....	220
23.3.1. Характеристика процесу фотоіонізації .....	221
23.3.2. Характеристика зразка .....	224
23.3.3. Апаратний фактор .....	226
23.3.4. Вплив геометрії експерименту .....	228
23.3.5. Інтенсивність фотоелектронної лінії .....	228
23.4. Кількісний аналіз спектрів. Розрахунок енергії зв'язку .....	230
23.5. Апаратура для РФЕС .....	237
23.5.1. Джерело рентгенівського випромінювання .....	237
23.5.2. Енергоаналізатор .....	243
23.5.3. Детектор електронів .....	249
24. Оже-електронна спектроскопія .....	251
24.1. Фізичні основи ОЕС .....	251
24.2. Загальний вид електронного спектра в ОЕС .....	253
24.2.1. Розрахунки кінетичної енергії оже-електрона .....	254
24.2.2. Форма оже-електронних спектрів .....	255
24.2.3. Тонка структура оже-електронних спектрів .....	259
24.2.4. Інтенсивність спектральних ліній оже-електронів .....	259
24.3. Кількісний аналіз оже-електронних спектрів .....	263
24.4. Апаратура для ОЕС .....	264
25. Спектроскопія розсіювання повільних іонів .....	265
25.1. Фізичні основи СРПІ .....	266
25.2. Загальний вигляд оглядового спектра РПІ .....	267
25.3. Інтенсивність спектральних ліній. Переріз розсіювання .....	270
25.4. Ефект нейтралізації іонів .....	271
25.5. Структурні ефекти в СРПІ .....	275
25.5.1. Ефект затінення .....	275
25.5.2. Ефект багаторазового розсіювання .....	279
25.6. Застосування методу СРПІ для визначення ступеня покриття поверхні .....	281
25.7. Апаратура СРПІ .....	282
25.7.1. Джерело іонів (іонна гармата) .....	282
25.7.2. Вакуумна система .....	283
25.7.3. Енергоаналізатор іонів .....	283
25.7.4. Порівняння можливостей методів СРПІ й СРШІ .....	284
26. Дифракція повільних електронів .....	286
26.1. Кристалографія поверхні. Тривимірні кристалічні решітки .....	286
26.2. Двовимірні кристалічні решітки .....	288

26.3. Індеси Міллера для атомних площин .....	290
26.4. Дифракція на кристалічній решітці .....	292
26.4.1. Дифракція на тривимірній решітці.....	292
26.4.2. Дифракція на двовимірній решітці.....	295
26.5. Апаратура, геометрія й структурні ефекти в ДПЕ .....	298
26.5.1. Вплив дефектів, доменної структури й кластерів на поверхні..	302
26.5.2. Урахування теплових коливань атомів решітки .....	303
Рекомендована література .....	305
Зміст .....	311

Навчальне видання

Зайцев Роман Валентинович  
Кіріченко Михайло Валерійович  
Зайцева Лілія Василівна  
Хрипунов Геннадій Семенович  
Дроздов Антон Миколайович  
Дроздова Ганна Анатоліївна

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТОНКИХ ПЛІВОК

Дизайн обкладинки Вировець Л.П.

