

МИКРОСТРУКТУРА
МАТЕРИАЛОВ.
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
И КОНТРОЛЯ

материалов
и технологий

VI
◆
02

материалов и технологий

Д. БРАНДОН, У. КАПЛАН

Микроструктура
материалов.
Методы
исследования
и контроля



ТЕХНОСФЕРА



МИР материалов и технологий

Д. БРАНДОН, У. КАПЛАН

Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля

Перевод с английского
под редакцией С. Л. Баженова,
с дополнением О. В. Егоровой

*Рекомендовано
Институтом химической
физики РАН в качестве учебного
пособия для студентов, обучающихся
по направлению подготовки
"Прикладные математика и физика"*

ТЕХНОСФЕРА

Москва

2004

Д. Брандон, У. Каплан

Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля

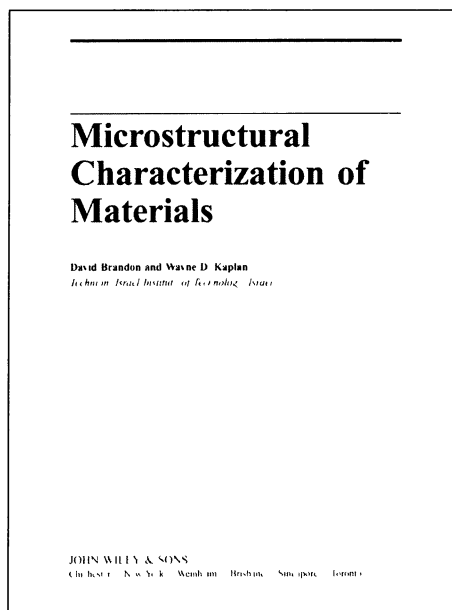
Москва:

Техносфера, 2004. — 384с. ISBN 5-94836-018-0

Первый учебник на русском языке по современным методам исследования для материаловедения.

Чрезвычайно четко и детально описаны рентгеновские методы анализа, физические основы оптической и электронной микроскопии. Количественные методы микроанализа включают и рентгеновские микроанализаторы, встроенные в новейшие модели электронных микроскопов.

Книга адресована широкому кругу ученых, инженеров и студентов, занимающихся изучением и разработкой новых материалов, нанотехнологиями.



© 1999 John Wiley & Sons Ltd.
The Atrium, Southern Gate, Chichester,
West Sussex, PO19 8SQ UK
© 2004, ЗАО «РИЦ «Техносфера»
перевод на русский язык,
оригинал-макет, оформление

ISBN 5-94836-018-0

ISBN 0 471 98501 5 (англ.)

Содержание

Предисловие редактора перевода	14
--------------------------------------	----

Глава 1.

Микроструктура	17
1.1. Микроструктурные детали	22
1.1.1. Связь структуры и свойств.	22
1.1.2. Масштабные уровни структуры	25
1.1.2.1. Визуальное наблюдение	26
1.1.2.2. Наблюдение с помощью оптического микроскопа	28
1.1.2.3. Электронная микроскопия	29
1.1.2.4. Можно ли «увидеть» атом	30
1.1.2.5. Сканирующий туннельный микроскоп	32
1.1.3. Параметры микроструктуры	34
1.1.3.1. Размер зерна	34
1.1.3.2. Дислокации и плотность дислокаций	36
1.1.3.3. Объемная доля фаз	38
1.2. Кристаллография и кристаллическая структура	39
1.2.1. Межатомные связи в твердых телах	39
1.2.1.1. Ионная связь	39
1.2.1.2. Ковалентная связь	41
1.2.1.3. Металлы и полупроводники	41
1.2.1.4. Поляризаационные силы	42
1.2.2. Кристаллические и аморфные фазы	43
1.2.3. Кристаллическая решетка	43
1.2.3.1. Элементарные ячейки и точечные решетки	44
1.2.3.2. Пространственные группы	47
1.2.3.3. Индексы Миллера и единичные векторы	51
1.2.3.4. Стереографические проекции	52
1.3. Заключение	58
1.4. Примеры	60
1.4.1. Цементит	60
1.4.2. Керамическая окись алюминия	61
1.4.3. Построение стереографических проекций	62
1.5. Задачи	65
Литература	66

Глава 2.

Дифракционный анализ кристаллической структуры	67
2.1. Рассеяние излучения кристаллами	68
2.1.1. Уравнения Лауэ и уравнения Брэгга	68
2.1.2. Разрешенные и запрещенные рефлексy	70
2.2. Обратное пространство	73
2.2.1. Построение ограничивающей сферы	73
2.2.2. Векторное представление закона Брэгга	73
2.2.3. Обратная решетка	74



2.2.3.1. Обратная элементарная ячейка	74
2.3. Рентгеновская дифракция	75
2.3.1. Рентгеновский дифрактометр	78
2.3.2. Порошковая дифракция – частицы и поликристаллы	84
2.3.3. Дифракция Лауэ на монокристаллах	87
2.3.4. Метод вращения монокристалла	88
2.4. Дифракционный анализ	89
2.4.1. Атомное рассеяние	89
2.4.2. Рассеяние элементарной ячейкой	91
2.4.3. Структурный коэффициент	92
2.4.4. Интенсивность рефлексов	93
2.4.5. Ошибки и предположения	94
2.5. Дифракция электронов	99
2.5.1. Волновые свойства электронов	99
2.5.1.1. Ограничивающая сфера для электронного пучка	101
2.5.2. Кольцевые картины, пятна и лауэграммы	103
2.5.3. Диаграммы Кикучи и их интерпретация	105
2.6. Заключение	107
2.7. Примеры	109
2.7.1. Порошкообразный никель	109
2.7.2. Окись алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	111
2.7.3. Многослойное нанопокрытие	112
2.8. Задачи	119
Литература	122

Глава 3.

Оптическая микроскопия	123
3.1. Геометрическая оптика	125
3.1.1. Формирование оптического изображения	125
3.1.2. Разрешающая способность оптического микроскопа	128
3.1.2.1. Изображение точечного источника Аббе	128
3.1.2.2. Изображение дифракционной решетки	129
3.1.2.3. Разрешающая способность и числовая апертура	130
3.1.3. Глубина резкости и глубина резкости изображения	131
3.2. Конструкция микроскопа	132
3.2.1. Источник света и конденсор	133
3.2.2. Предметный столик	134
3.2.3. Выбор объектива	135
3.2.4. Построение и регистрация изображения	137
3.2.4.1. Монокулярное и бинокулярное наблюдение	138
3.2.4.2. Фотографирование	138
3.2.4.3. Телевизионные камеры и цифровая регистрация	140
3.3. Подготовка образца	140
3.3.1. Подготовка и разрезание образца	141
3.3.2. Шлифование	141
3.3.3. Методы полировки и травления	143
3.3.3.1. Стали и сплавы цветных металлов	145
3.3.3.2. Чистые металлы и мягкие сплавы	145



3.3.3.3. Полупроводники, керамики и интерметаллы	145
3.3.3.4. Композиционные материалы	146
3.4. Контраст изображения	146
3.4.1. Отражение и поглощение света	146
3.4.2. Контраст в светлом и темном поле	148
3.4.3. Оптическая анизотропия и поляризованный свет	150
3.4.3.1. Поляризация света и его анализ	151
3.4.3.2. Оптический клин 45°	152
3.4.3.3. Белый свет и пластинка чувствительного оттенка	153
3.4.3.4. Отражение поляризованного света	155
3.4.4. Метод фазового контраста	155
3.4.5. Интерференционная микроскопия	158
3.4.5.1. Двухлучевая интерференция	158
3.4.5.2. Интерференционная микроскопия	159
3.4.5.3. Метод многолучевой интерференции	160
3.4.5.4. Топография поверхности и интерференционные полосы	162
3.5. Разрешение и контраст изображения	163
3.6. Заключение	163
3.7. Примеры	165
3.7.1. Сталь 1040	166
3.8. Задачи	170
Литература	170

Глава 4.

Электронная микроскопия	171
4.1. Основные принципы	174
4.1.1. Волновые свойства электронов	174
4.1.1.1. Электростатическая и магнитная фокусировка	175
4.1.1.2. Толстые и тонкие магнитные линзы	176
4.1.1.3. Разрешение и фокусировка	176
4.1.2. Разрешающая способность и абберация линз	177
4.1.2.1. Дифракционный предел разрешения	177
4.1.2.2. Сферическая абберация	177
4.1.2.3. Хроматическая абберация	179
4.1.2.4. Астигматизм линз	179
4.1.3. Сравнение просвечивающего и растрового микроскопов	180
4.1.3.1. Построение изображения	180
4.1.3.2. Глубина резкости	181
4.1.3.3. Форма и размеры образца	181
4.1.3.4. Требования к вакууму	182
4.1.3.5. Стабильность тока и напряжения	182
4.2. Просвечивающая электронная микроскопия	183
4.2.1. Подготовка образца	183
4.2.1.1. Механическая обработка	184
4.2.1.2. Электрохимическое травление	185
4.2.1.3. Ионное травление	186
4.2.1.4. Напыление покрытия	187
4.2.1.5. Метод реплик	188

4.2.1.6. Подготовка поверхности	189
4.2.2. Природа контрастности изображения	190
4.2.2.1. Контраст плотности	191
4.2.2.2. Дифракционный контраст и дефекты решетки	192
4.2.2.3. Фазовый контраст и изображение решетки	193
4.2.3. Кинематическая интерпретация дифрактограмм	200
4.2.3.1. Кинематическая теория дифракции электронов	200
4.2.3.2. Амплитудно-фазовые диаграммы	200
4.2.3.3. Дефекты решетки	201
4.2.3.4. Граница кристаллов и граница близнецов	203
4.2.3.5. Краевая и винтовая дислокации	204
4.2.3.6. Точечные дефекты	206
4.2.4. Динамическая дифракция и поглощение волны	207
4.2.4.1. Дефекты упаковки	210
4.2.4.2. Количественный анализ	210
4.2.5. Изображение атомной решетки	211
4.2.5.1. Функция передачи контрастности	211
4.2.5.2. Моделирование дифрактограмм решетки	212
4.2.5.3. Интерпретация дифрактограмм решетки	213
4.3. Растровая электронная микроскопия	213
4.3.1. Взаимодействие электронного пучка с образцом	215
4.3.1.1. Фокусировка пучка	216
4.3.1.2. Неупругое рассеяние и поглощение энергии	217
4.3.2. Возбуждение рентгеновского излучения	219
4.3.2.1. Создание изображения характеристическим рентгеном	220
4.3.3. Отраженные электроны	225
4.3.3.1. Создание изображения отраженными электронами	225
4.3.4. Вторичные электроны	226
4.3.4.1. Факторы, влияющие на вторичную эмиссию	226
4.3.4.2. Контраст изображения	228
4.3.5. Альтернативные способы создания изображения	229
4.3.5.1. Катодолюминисценция	229
4.3.5.2. Наведенный ток	229
4.3.6. Подготовка образца	229
4.3.6.1. Напыление покрытия	230
4.3.6.2. Фрактография	230
4.3.6.3. Стереоскопическое изображение	233
4.3.6.4. Измерение параллакса	234
4.4. Заключение	235
4.5. Примеры	238
4.6. Задачи	250
Литература	252

Глава 5.

Микроанализ в электронной микроскопии	253
5.1. Рентгеновский микроанализ	253
5.1.1. Возбуждение характеристического рентгена	254
5.1.1.1. Отношение сигнал/шум	255

5.1.1.2. Предел разрешения	256
5.1.2. Регистрация рентгена	257
5.1.2.1. Разложение по длинам волн	257
5.1.2.2. Разложение по энергии	258
5.1.2.3. Регистрация длинноволнового рентгена	259
5.1.3. Количественный анализ состава	260
5.1.3.1. Поправки на атомный номер и поглощение	261
5.1.3.2. Учет флуоресценции	265
5.1.3.3. Микроанализ тонких пленок	267
5.2. Анализ энергетических потерь электронов	269
5.2.1. Спектры энергетических потерь электронов	270
5.2.2. Предел обнаружения и разрешающая способность	271
5.2.3. Количественный анализ энергетических потерь электронов	273
5.2.3.1. Параллельный анализ энергетических потерь	274
5.2.4. Тонкая структура края поглощения	275
5.2.5. Тонкая структура полос	276
5.3. Заключение	276
5.4. Примеры	279
5.4.1. Поликристаллическая керамика Al_2O_3	279
5.4.2. Конструкционная сталь 1040.	283
5.5. Задачи	285
Литература	286

Глава 6.

Химический анализ поверхности	287
6.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	288
6.1.1. Влияние глубины	291
6.1.2. Состояние химической связи	293
6.1.3. Требования к оборудованию	293
6.1.4. Применение	294
6.2. Анализ Оже-электронов	295
6.2.1. Разрешающая способность	296
6.2.2. Оже-спектр	297
6.2.3. Влияние химической связи	298
6.2.4. Количественный Оже-анализ	298
6.2.5. Определение профиля по глубине	299
6.2.6. Оже-изображение	301
6.3. Ионная масс-спектрометрия	303
6.3.1. Чувствительность и разрешение	304
6.3.2. Калибровка и количественный анализ	306
6.3.3. SIMS-изображение	306
6.4. Заключение	307
6.5. Примеры	310
6.6. Задачи	313
Литература	314

Глава 7.

Количественный анализ микроструктуры 315

7.1. Основные понятия стереологии 316

7.1.1. Изотропия и анизотропия 316

7.1.2. Гомогенность и гетерогенность 318

7.1.3. Подготовка и разрезание образца 319

7.1.4. Статистика и вероятность 322

7.2. Прямо и косвенно определяемые параметры 323

7.2.1. Прямо измеряемые параметры 324

7.2.1.1. Объемная доля фаз 325

7.2.1.2. Размер частиц 327

7.2.2. Косвенно измеряемые параметры 330

7.2.2.1. Отношение длины к толщине 331

7.2.2.2. Размер и распределение по ориентации 332

7.3. Оптимизация точности 333

7.3.1. Размер образца и время счета 335

7.3.2. Разрешающая способность и ошибки регистрации 338

7.3.3. Поправки на влияние толщины 340

7.3.4. Угол наблюдения 341

7.3.5. Плотность дислокаций 342

7.4. Автоматизированный анализ изображения 344

7.4.1. Цифровая регистрация изображения 346

7.4.2. Статистическая значимость 347

7.5. Заключение 348

7.6. Примеры 350

7.7. Задачи 361

Литература 362

Приложения 363

Приложение 1. Межплоскостные расстояния 363

Приложение 2. Объем элементарной ячейки 364

Приложение 3. Межплоскостные углы

Приложение 4. Направление плоскости 365

Приложение 6. Гексагональная элементарная ячейка 366

Дополнение 367

Традиционные методы оптической микроскопии 367

Метод темного поля 367

Исследования в поляризованном свете 368

Исследования в свете люминесценции 369

Метод дифференциально-интерференционного контраста в микроскопе отраженного света 372

Лазерный сканирующий металлографический микроскоп 375

Предметный указатель 376

Предисловие редактора перевода

60-е и 70-е годы XX века в западной науке получили название «материаловедческой революции». Она привела к появлению целого ряда новых материалов — полимеров, керамик, волокнистых и наполненных композиционных материалов, а затем и материалов с поверхностными покрытиями. Эта революция проявилась и в том, что примерно с 1960-х годов в промышленности началось снижение доли металлов, но стала расти доля полимерных, композиционных и керамических материалов. Наконец, возникла необходимость развертывания широких научных исследований, в результате чего в настоящее время примерно каждый третий ученый является материаловедом.

Но эта революция была бы невозможна без постоянного развития методов исследований. В частности, данная книга посвящена основным методам исследования микроструктуры материалов. Условно ее можно разделить на три части. В первой описаны основы кристаллографии (глава 1) и рентгеновский дифракционный анализ кристаллической структуры (глава 2). Во второй части рассматриваются физические основы оптической (глава 3) и электронной микроскопии (глава 4). Третья часть посвящена количественным методам микроанализа (главы 5, 6 и 7).

Следует отметить, что последняя книга об оптической микроскопии была издана более 20 лет назад, а книги по электронной микроскопии на русском языке вообще не издавались. В настоящее время оптические микроскопы имеются во многих исследовательских лабораториях, но возможности этих приборов используются далеко не полностью, во многом из-за распространенного мнения, что работе на оптическом микроскопе учиться не нужно. Электронные микроскопы в десятки раз дороже, работают на них специалисты, но даже профессионалы высокого класса часто плохо представляют себе физические принципы работы прибора.

В еще большей степени проблема отсутствия информации относится к микроаналитическим методам электронной микроскопии, которые появились сравнительно недавно. Рентгеновские микроанализаторы встроены в конструкцию самых новых электронных микроскопов. Использование микроаналитических методов требует определенных знаний и, в частности, понимания причин, которые могут привести к появлению серьезных ошибок.

Назначение данной книги заключается в том, чтобы восполнить этот пробел. Издание рассчитано на ученых, инженеров и студентов, желающих узнать о принципах работы оптического и электронного микроскопа. Книга написана весьма просто и не должна вызвать затруднений при чтении. В то же время, она дает очень качественное и, вместе с тем, широкое представление об описываемом предмете. Все эти преимущества делают данную книгу если не незаменимой, то уж, во всяком случае, безусловно полезной для изучения широким кругом специалистов.

В заключение я благодарю эксперта Госстандарта РФ к.т.н. О.В.Егорову, которая написала дополнение к главе 3.

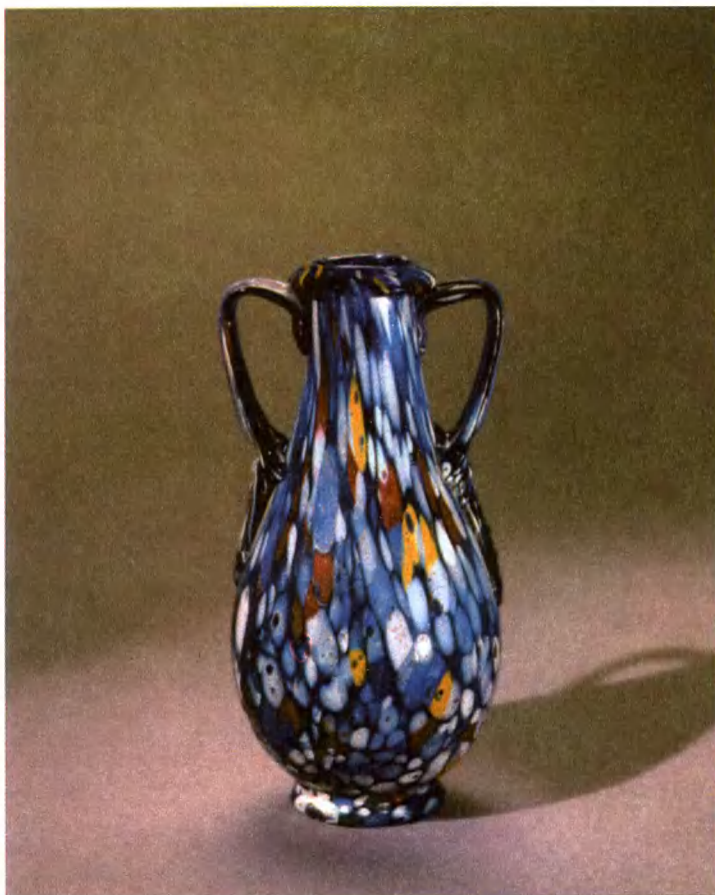


Рис. 1.20. Цвет и текстура стеклокерамики зависят от примесей, которые являются цветовыми центрами в силикатном стекле и могут инициировать локальную кристаллизацию. Иллюстрация показывает стеклянную флягу времен римской империи, первый век нашей эры. Воспроизведено с разрешения Музея Стекла.

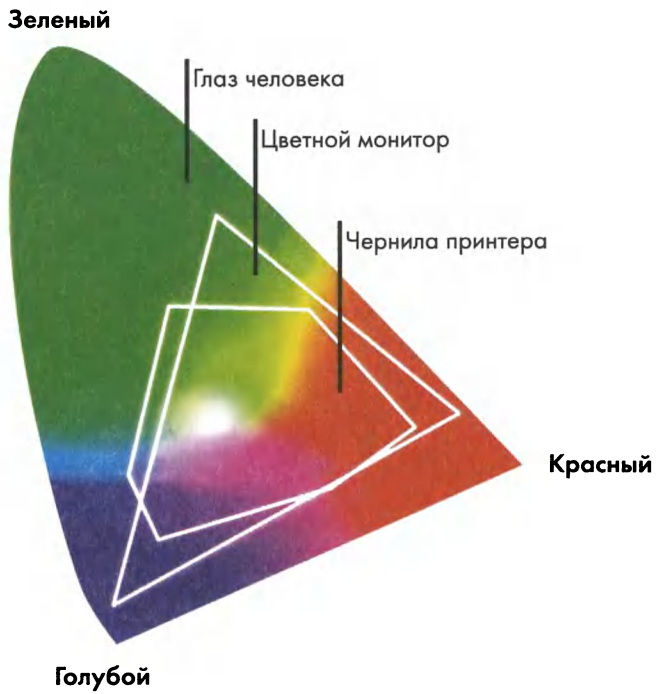


Рис. 7.21. Хроматический треугольник. Любой цвет в пределах треугольника можно создать комбинацией трех первичных цветов, соответствующих углам треугольника.

ГЛАВА I

МИКРОСТРУКТУРА

Данная книга предназначена для научных работников и студентов, интересующихся методами исследования структуры и ее влиянием на свойства материалов. Главным образом здесь рассматривается микроструктура конструкционных материалов.

В большинстве учебников, излагающих основы материаловедения, подчеркивается, что особенности микроструктуры определяются технологией получения детали (методом формования, термообработкой, токарной обработкой и т.д.) (рис. 1.1). Часто также описывают связь микроструктуры с химическими, физическими и механическими свойствами материалов. Как правило, рассматривают зависимость свойств материалов от таких параметров, как *размер микрочастиц*, их *ориентация* и *объемная доля*. Что в подобных учебниках отсутствует, так это описание методов исследования микроструктуры и способов измерения ее параметров.

В этой книге рассмотрены три способа описания микроструктуры материала (таблица 1.1). Во-первых, рассмотрены кристаллографические методы описания структуры. Во-вторых, морфология материала (размер, форма и распределение частиц и кристаллических зерен в пространстве). В-третьих, методы микроанализа химического состава.



Рис. 1.1. Микроструктура материала определяется его химическим составом и технологией получения. В свою очередь, она определяет технические характеристики материала.

Таблица 1.1. На качественном уровне описание микроструктуры состоит в идентификации фаз, определении их морфологии (размера и формы) и химического состава. На количественном уровне определяется атомная структура (кристаллографическими методами), пространственные соотношения между параметрами микроструктуры (стереология), и микрохимический состав (микроанализ).

Качественный анализ	Идентификация фаз	Морфология микроструктуры	Идентификация химических элементов
Количественный анализ	Кристаллография	Стереология	Микрохимический анализ

Во всех трех случаях микроструктура описывается на качественном и количественном уровнях. Например, фазы не только идентифицируют, но и определяют их объемные доли. Что касается микроструктуры, мы представим *стереографические соотношения*, которые позволяют определить объемную долю фаз и размер зерен путем изучения поперечного сечения образца. При химическом микроанализе мы будем стремиться не только к идентификации отдельных химических элементов, но и к определению их концентрации.



Рис. 1.2. Микроструктурные исследования основаны на взаимодействии какого-либо вида излучения с объектом. Обычно используют видимый свет, рентген или пучок высокоэнергетических электронов. Если рассеяние является упругим, изображение может быть сформировано при помощи оптической системы. При неупругом рассеянии можно получить двумерное растровое изображение исследуемого образца (как на телеэкране).



Рис. 1.3. Упругорассеянный сигнал может быть собран оптической системой для формирования реального трехмерного изображения, однако можно анализировать и дифракционные максимумы в обратном пространстве. Процессы неупругого рассеяния позволяют анализировать энергетические спектры первичных электронов, а также сигналы возбуждения вторичных электронов и рентгеновского излучения.

В общем случае (рис. 1.2) исследование микроструктуры основано на взаимодействии некоторой формы излучения с тщательно подготовленным образцом. Обычно для этого используют видимый свет, рентгеновское излучение или пучок высокоэнергетичных электронов. Эти формы излучения соответствуют методам оптической микроскопии, рентгеновской дифрактографии и электронной микроскопии. Появившийся в результате взаимодействия сигнал обрабатывают для получения качественной или количественной информации. Как правило, микроскоп создает двумерное изображение образца, а методы микроанализа позволяют получить спектр, в котором интенсивность сигнала представлена в виде зависимости от энергии или длины волны. Сигнал может также иметь вид дифракционной картины или дифракционного спектра.

В данной книге описаны две формы взаимодействия излучения с исследуемым материалом (рис. 1.3). Сначала мы рассмотрим *упругое рассеяние*. Появление максимумов интенсивности на рентгеновских дифракционных картинах, характеризующих отдельные фазы и их ориентацию в пространстве, обусловлено именно упругим взаимодействием. Кроме того, благодаря *упругому взаимодействию* строится изображение в просвечивающем электронном микроскопе. Этот метод позволяет обнаружить дефекты в кристаллах (границы зерен, дислокации и т.д.). При *неупругом взаимодействии* излучение теряет часть энергии и приводит к возбуждению материала.

В оптическом микроскопе изображение создается за счет различного отражения «видимого» света различными точками образца, причем степень отражения может зависеть от длины падающей волны света. Таким образом, изображение в нем обусловлено как упругим, так и неупругим взаимодействиями. Например, золото и медь поглощают короткие волны (синий и зеленый свет), но отражают более длинные (красный и желтый). Отражение является *упругим* процессом, а поглощение — *неупругим*.

В электронном микроскопе высокоэнергетичные электроны постепенно теряют свою энергию по мере движения через образец. Потери энергии характеризуют электронные уровни атомов, и анализ спектров энергетических потерь позволяет определить химический состав образца. В результате взаимодействия первичных электронов с исследуемым материалом излучаются рентгеновский сигнал, который анализируют спектроскопическими методами.

Упругое рассеяние используется в оптических и электрооптических системах, формирующих изображение в *реальном пространстве*. Кроме того, упругое рассеяние может приводить к дифракционным явлениям, которые обычно анализируют в *обратном пространстве*. В реальном пространстве, прежде всего, интересен размер и форма особенностей (деталей) структуры, а также расстояния между ними, а в обратном пространстве объект характеризуется углами рассеяния. Эти углы обратно пропорциональны расстоянию между изучаемыми деталями, и из-за этого появляются дифракционные пики, которые в оптике именуют максимумами, а в рентгеновской рефлексии. Сигналы упругого рассеяния, благодаря которым формируются оптические изображения и дифракционные картины, приведены на рис. 1.4.

Процессы неупругого рассеяния определяют контраст изображения в *растровом (сканирующем) электронном микроскопе* (РЭМ, рис. 1.5). При этом можно анализировать либо спектры энергетических потерь (распределение энергии первичного электронного пучка после взаимодействия с образцом), либо вторичный сигнал (возбужденные частицы или излученные фотоны). В результате взаимодействия электронного пучка с образцом образуется большое количество вторичных электронов, сигнал которых используют для построения изображений в растровом электронном микроскопе.

В дальнейшем предполагается, что читатель знаком с основами знаний о микроструктуре и кристаллографии, излагаемыми во вводных курсах физики и материаловедения. Точнее, мы предполагаем знакомство с концепцией *симметрии кристаллической структуры*, понятиями неоднородности и анизотропии микроструктуры, понятием *решетки Браве*. Кроме того, желательно знание основ теории *термодинамической стабильности и фазового равновесия* многофазных материалов.

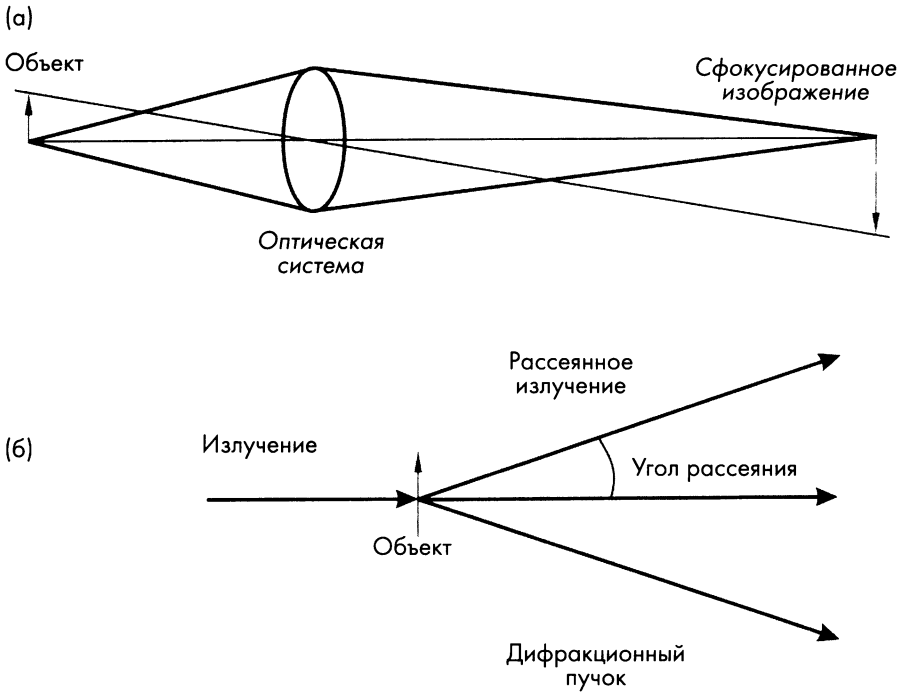
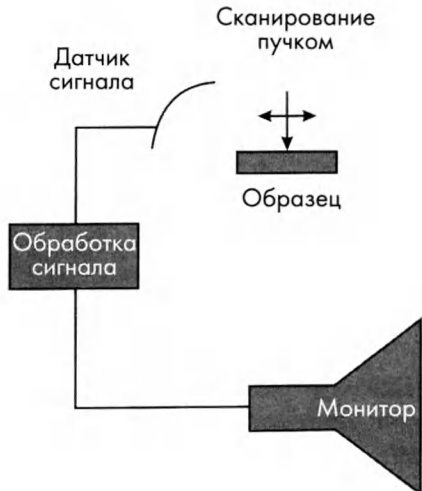


Рис. 1.4. Схематическое представление оптического изображения (а) и дифракционной картины (б). В первом случае расстояния на изображении прямо пропорциональны расстояниям в объекте, а коэффициент пропорциональности равен коэффициенту увеличения. Во втором случае угол дифракционного рассеяния обратно пропорционален размеру деталей, благодаря которым появляется дифракционная картина.

Рис. 1.5. Растровое изображение формируется сканированием сфокусированного электронного пучка по поверхности образца и сбором вторичного сигнала. Полученный сигнал усиливают и подают на катод электронно-лучевой трубки (в той же временной схеме, что и сканирование). Увеличение равно отношению размера изображения на экране монитора к размеру исследуемой области образца. Сигнал может формироваться вторичными электронами, характеристическим рентгеновским излучением и т.д.



В конце каждой главы будут приведены три примера использования излагаемых теоретических представлений по отношению к трем типичным техническим материалам. В качестве примеров рассмотрены следующие материалы:

- (а) малоуглеродистая сталь, содержащая 0,4% С;
- (б) окись алюминия;
- (с) тонкая пленка, состоящая из трех слоев $Al/TiN/Ti$.

Для примера можно было выбрать и какой-нибудь полимер или композиционный материал. Принципы описания были бы теми же самыми.

Наш выбор методов микроструктурного анализа так же произволен, как и выбор «типичных» материалов. Микроструктуру технических материалов можно исследовать сколь угодно большим количеством методов, однако обзор всех известных способов исследования не является целью настоящей книги. Вместо этого мы ограничим наш выбор методами, которые обычно используют в промышленности и университетских лабораториях. Выбранные методы включают *оптическую и электронную микроскопию (растровую и просвечивающую)*, *рентгеновскую и электронную дифрактографию*, а также такие *методы микроанализа*, как *рентгенографический анализ*, *электронная Оже-спектметрия*, *рентгеновская спектметрия* и *анализ энергетических потерь электронов*. В каждом случае будет описан физический принцип, на котором основан используемый метод, разъяснены его *ограничения* и объяснена степень применимости для получения *количественной информации*.

1.1. Микроструктурные детали

При разрезании, полировке и травлении технических материалов зачастую обнаруживаются структурные особенности, характерные для данного материала. Некоторые из них видны либо невооруженным глазом, либо при помощи маломощного оптического прибора. Напротив, наиболее мелкие детали видны лишь в мощном оптическом или электронном микроскопе. Многие свойства твердых тел непосредственно связаны с деталями микроструктуры. Это относится к так называемым *структурно-чувствительным* свойствам материала. И достаточно часто можно выявить прямую связь микроструктуры и свойств материала. Ниже мы приведем некоторые примеры и попытаемся разъяснить значение термина «*микроструктура*».

1.1.1. Связь структуры и свойств

На практике одни свойства материалов являются *структурно-чувствительными*, а другие — *структурно-нечувствительными*. Примером нечувствительной к структуре материала характеристики является *модуль упругости*, который слабо зависит от размера или состава зерен. Существует представление,

что модуль упругости стали не зависит от ее состава. В принципе, это верно, и изменение модуля упругости при изменении температуры превышает влияние химического состава, размера зерен или степени холодной вытяжки. Другими подобными примерами являются *коэффициент теплового расширения* и *удельный вес (плотность)* материала.

В отличие от перечисленных выше характеристик, *предел текучести*, определяемый как максимальное напряжение при начале пластического течения материала, весьма чувствителен к изменению микроструктурных параметров. Так, предел текучести зависит от *размера зерен*, *плотности дислокаций* и *объемной доли* частиц второй фазы. *Теплопроводность* и *электропроводность* также являются структурно-чувствительными характеристиками. Они зависят от условий *высокотемпературной обработки* и концентрации примесных атомов. Возможно, наиболее ярким примером структурно-чувствительной характеристики является *вязкость разрушения*, которая определяет способность материала противостоять распространению трещины. Малые изменения химического состава и выделение в отдельную фазу примесей на границе зерен могут приводить к катастрофическому падению пластичности материала и снижению вязкости разрушения в десятки раз. Такое поведение является примером крайней чувствительности свойств к изменению структуры. Эти изменения чрезвычайно трудно обнаружить, поскольку для выделения примеси в отдельную фазу иногда достаточно ее содержания на уровне 10^{-5} (10 долей на миллион или 10 промилей).

Классическим примером структурно-чувствительной характеристики является предел текучести металла, описываемый уравнением Петча:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y D^{-1/2} \quad (1.1)$$

где σ_0 и k_y – константы материала, D – размер зерен.

Ниже мы довольно подробно обсудим смысл термина «размер зерен» и методы его измерения (раздел 1.1.3.1).

Поверхности разрушения часто подвергают анализу для выяснения причин разрушения. Такие исследования называют *фрактографическим анализом*. В хрупких поликристаллических материалах плоскость разрушения часто совпадает с определенными «слабыми» плоскостями с низкими значениями кристаллографических индексов, по которым происходит разрушение. Поскольку соседние зерна имеют различную ориентацию, на границах зерен поверхность скола изменяет свое направление. Это обусловлено тем, что плоскости скола в соседних зернах совпадают со «слабыми» кристаллографическими плоскостями решетки или с границами зерен. Фрактографический анализ позволяет установить относительную долю *внутри- и межзеренного разрушения* (рис. 1.6). Изучая характер поверхности хрупкого разрушения в зависимости от размера зерна или химического состава границы зерен, можно выявить механизм разрушения.

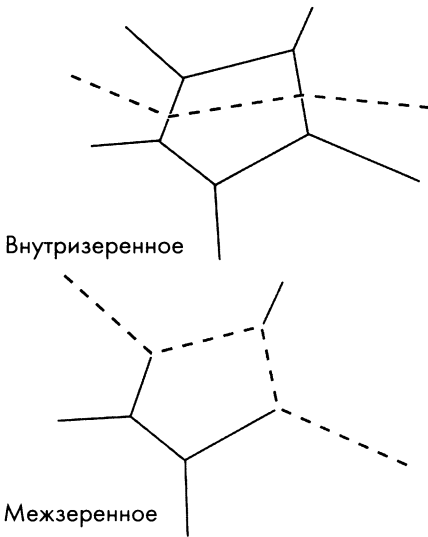


Рис. 1.6. Схематическое изображение внутри- и межзеренного хрупкого разрушения. Разрушение всегда является частично межзеренным, поскольку внутризеренное разрушение возможно лишь по определенным «слабым» кристаллографическим плоскостям.

Человеческие глаза позволяют построить пространственное изображение благодаря суперпозиции двух плоских изображений, получаемых каждым глазом (рис. 1.8).

От размера микроструктурных деталей зависят многие механические свойства материала; например, предел текучести — от размера микрозерен. Предел прочности при хрупком разрушении материала σ_f связан с вязкостью разрушения K_c и длиной дефектов (трещин, включений или пор) формулой $\sigma_f \propto K_c/c^{1/2}$, где c — длина дефекта. Увеличения предела текучести при деформационном упрочнении (наклепе) связано с плотностью дислокаций ρ и модулем упругости при сдвиге G соотношением $\Delta\sigma_y \propto G\rho^{1/2}$. Аналогично, упрочнение матрицы связано со средним расстоянием между частицами второй фазы формулой $\Delta\sigma_y \propto G/L^{1/2}$.

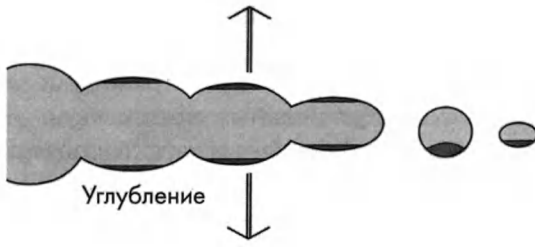


Рис. 1.7. Механизм формирования ряби на поверхности разрушения при пластическом слиянии пор.

При вязком разрушении образующаяся поверхность также не является плоской. При растяжении пластичного материала трещина распространяется путем зарождения и роста мелких пор в области гидростатического растяжения в кончике трещины. Поры появляются вблизи мелких твердых включений, а их распределение зависит от положения включений. Поры растут и сливаются из-за сдвигового течения в кончике трещины, образуя ребристую ячеистую поверхность вязкого разрушения (рис. 1.7). Сложная пространственная структура этой ряби на двумерной поверхности пластического разрушения не очевидна, и поэтому часто поверхность фотографируют из двух близкорасположенных точек. При этом используют *стереоскопический анализ* поверхности разрушения (раздел 4.3.6.3).

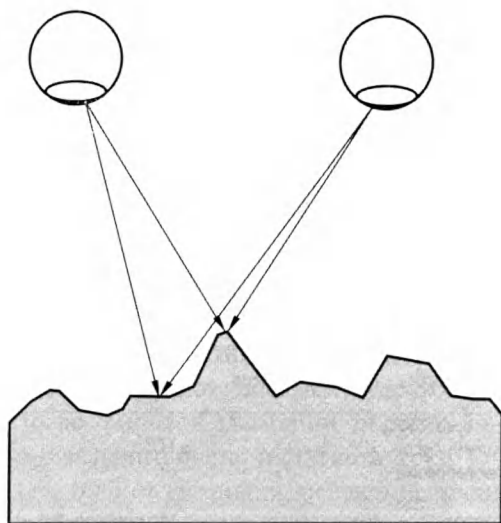


Рис. 1.8. Схематический рисунок, поясняющий построение стереоскопического изображения. Глаза «видят мир» из различных точек.

1.1.2. Масштабные уровни структуры

Понятие *структуры* описывает широкий спектр деталей. Их размер варьируется очень сильно: одни детали видны невооруженным глазом, а другие имеют атомный размер. В настоящее время понятие структуры детализируют, деля его на четыре масштабных уровня, называемые *макроструктурой*, *мезоструктурой*, *микроструктурой* и *наноструктурой*.

К *макроуровню* относят особенности, видимые невооруженным глазом. Их размер сравним с размером изделия (от одного миллиметра до метров). Они могут обнаруживаться обычными *методами неразрушающего контроля*, например, рентгеном, окрашивающей проникающей жидкостью или ультразвуковыми методами. Примерами макроструктурных деталей являются крупные поры, инородные включения и трещины, появляющиеся при усадке материала. К сожалению, подробное описание методов неразрушающего контроля макродефектов выходит за пределы возможностей настоящей книги.

Понятие *мезоструктуры* введено для описания особенностей, размер которых находится на пределе возможностей невооруженного глаза (0,2 мм – 1 мм). Введение этого масштабного уровня особенно ценно для композиционных материалов, характерный масштаб структуры которых определяется размером волокон, наполнителя, пор и т.д. Например, мезоструктурный уровень определяет образование адгезионной связи при склеивании или сваривании деталей.

Понятие *микроструктуры* охватывает детали, размер которых лежит в пределах от одного до ста микрон. Именно этот уровень вызывает наибольший интерес ученых и инженеров. К этому структурному уровню относятся микрзерна и частицы, расстояние между частицами, микротрещины и микропоры.

Термин *наноструктура* относится к деталям субмикронного размера. Им описываются ширина межзеренных границ, зерна на начальной стадии кристаллизации, области существования локального порядка в аморфных (стеклообразных) телах, а также очень мелкие частицы, структура которых в основном определяется поверхностной, а не внутренней областью.

Таблица 1.2 описывает различные масштабные уровни структуры и степени увеличения, требуемые для их изучения.

Таблица 1.2. Различные масштабные уровни, методы изучения структуры на этих масштабных уровнях и требуемые степени увеличения.

Масштаб	Макроуровень	Мезоуровень	Микроуровень	Наноуровень
Типичное увеличение	x1	x10 ²	x10 ⁴	x10 ⁶
Метод	Визуальный осмотр	Оптическая микроскопия	Растровая и просвечивающая микроскопия	Рентгеновская дифракция
	Рентгеновская радиография	Растровая электронная микроскопия	Атомно-силовая микроскопия	Сканирующая туннельная микроскопия
	Ультразвуковая инспекция			Просвечивающая электронная микроскопия
Типичные детали структуры	Производственные дефекты	Зерна и частицы	Структура субзерен	Кристаллическая и межзеренная структура
	Поры, трещины и включения	Морфология и анизотропия фаз	Зерна и границы фаз Выпадение кристаллов	Точечные дефекты и кластеры дефектов

1.1.2.1. Визуальное наблюдение

Человеческий глаз является замечательным инструментом, позволяющим строить изображение и собирать информацию. К сожалению, он имеет ряд ограничений:

- глаз воспринимает электромагнитное излучение лишь в узком диапазоне длин волн, называемом диапазоном видимого света;
- он не способен строить изображение, если интенсивность сигнала ниже некоторого минимально необходимого уровня;
- глаз имеет ограниченное пространственное разрешение и без помощи лупы или микроскопа не способен различить две точки, расстояние между которыми меньше некоторой величины.

Глаз видит дишь в довольно узком диапазоне длин волн от 0,4 до 0,7 мкм, что соответствует цветовому интервалу от темно-красного до фиолетового. Максимальной чувствительностью он обладает к зеленому цвету длиной волны 0,56 мкм, соответствующей излучению ртутной лампы. Как следствие, в оптических микроскопах для построения монохромного изображения часто используют зеленые фильтры. Экраны просвечивающих и сканирующих электронных микроскопов обычно также имеют зеленый цвет.

Глаз имеет время запоминания приблизительно 0,1 с, и для построения изображения в течение этого времени на сетчатку должно попасть достаточное количество фотонов. В абсолютной темноте он способен регистрировать единичные фотоны света. Однако для достижения максимальной чувствительности глаз должен находиться в темноте достаточно долго (это называют *темновой адаптацией*). После темновой адаптации он регистрирует примерно каждый второй фотон зеленого цвета, и статистически достоверное изображение формируется, если от каждой разрешаемой точки (*пикселя*) изображения поступает приблизительно 100 фотонов. В принципе, это справедливо и для приборов ночного видения, но они могут строить изображение в течение большего времени, и поэтому могут работать при более низкой освещенности.

Способность различать две отдельные точки называют разрешающей способностью. В случае глаза она определяется *апертурой* (угловым размером) зрачка и расстоянием до рассматриваемого предмета. Понятие *разрешающей способности* было введено лордом Рэлеем, который связал его с угловым размером изображения точечного источника. Аббэ показал, что диаметр изображения точечного источника описывается формулой $\delta = 1,2 \lambda / n \sin \alpha$, где λ – длина световой волны, 2α – апертура (угол) зрачка и n – коэффициент преломления среды (рис. 1.9). По Рэлею, две точки могут быть разрешены, если максимум интенсивности изображения одной из них совпадает с первым минимумом интенсивности второй. Таким образом, в соответствии с критерием Рэля разрешающая способность равна радиусу изображения точечного источника δ .

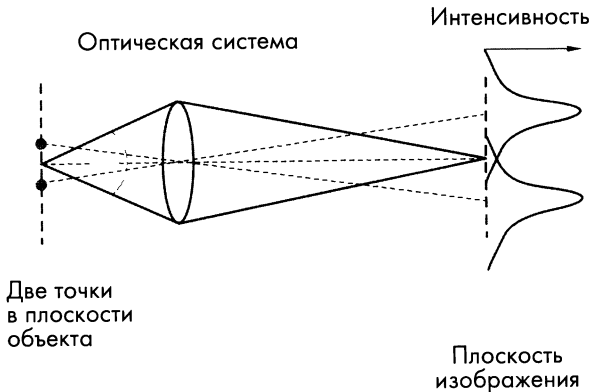


Рис. 1.9. Согласно критерию Рэля, два идентичных источника света считаются разрешенными, если максимум интенсивности изображения одного совпадает с первым минимумом второго.

Диаметр зрачка равен приблизительно 6 мм. Особенностью человеческого зрения является то, что не удается полностью сосредоточиться на объекте, если он находится слишком близко от глаза. Так называемое *расстояние удобного чтения* равно примерно 150 мм. Таким образом, для глаза значение $\sin\alpha$ равно примерно 0,02. При использовании зеленого света длиной 0,56 мкм при $n = 1$ (на воздухе) на основании критерия Рэля получаем оценку $\delta_{\text{глаз}} \approx 0,2$ мм. Следовательно, невооруженный глаз позволяет различать детали размером в несколько десятых миллиметра. Глаз способен одновременно регистрировать примерно 10^6 точек изображения, что соответствует предмету размером приблизительно 20 см, если он расположен на расстоянии удобного чтения (сравните с шириной этой страницы!).

1.1.2.2. Наблюдение с помощью оптического микроскопа

Если степень увеличения оптического прибора равна M , размер этих деталей на изображении будет равен $M\delta$. Если $M\delta < \delta_{\text{глаз}}$, то глаз окажется неспособным разрешить все детали изображения. С другой стороны, если $M\delta > \delta_{\text{глаз}}$, изображение будет содержать малое количество деталей. Следовательно, имеется оптимальный коэффициент увеличения, соответствующий отношению $\delta_{\text{глаз}}/\delta$, при котором глаз способен разрешить все детали изображения, а потенциальное количество разрешаемых точек изображения максимально. При малых увеличениях изучаются большая область образца, но за счет снижения степени разрешения. В некоторых случаях это может быть желательно, например при аэрофотосъемке. Затем для рассматривания выбранной области на фотонегативе можно использовать ручную линзу. Этого же можно достичь увеличением при фотопечати. Использование степеней увеличения выше оптимального обычно неоправдано, поскольку изображение кажется «стертым», а количество разрешаемых деталей невелико.

Оптический микроскоп использует видимый свет, и лучшие системы оптических линз имеют значения $n \sin\alpha$ порядка единицы (за счет помещения между объективом и образцом капли масла с высоким коэффициентом преломления n). Как следствие, максимально возможное разрешение имеет порядок длины световой волны, которая равна приблизительно 0,5 мкм. Считая разрешающую способность глаза равной 0,2 мм, при увеличении $\times 400$ оптический микроскоп должен показывать все потенциально разрешаемые детали. Часто используют и более высокие увеличения (зачем напрягать глаза?), однако использование увеличения выше $1000\times$ все же нецелесообразно.

Современные информационные цифровые системы способны регистрировать до 10^6 точек (пикселей) в секунду, строя образ в реальном масштабе времени не только для оптического микроскопа, но и для любой другой системы пространственно разрешенных сигналов.

1.1.2.3. Электронная микроскопия

Попытки улучшить разрешение оптического микроскопа за счет уменьшения длины электромагнитной волны имели ограниченный успех. Глаз не видит ультрафиолетовое (УФ) излучение, и поэтому для получения изображения необходимо использовать флуоресцентный экран. Кроме того, необходимы специальные линзы, не поглощающие ультрафиолет. Ультрафиолет активно поглощается большинством технических материалов, что сильно ограничивает потенциал применения ультрафиолетовой микроскопии. Предпринимались попытки создания рентгеновского микроскопа, используя фокусировку волн субнанометровой длины при помощи изогнутых кристаллов, но решить возникающие при этом сложные технические проблемы так и не удалось.

Наиболее реальной альтернативой оптическим методам оказалась электронная микроскопия. Электрон имеет волновые свойства, и длина его волны определяется формулой де Бройля, $\lambda = h / \sqrt{2meV}$ где h – постоянная Планка, m – масса электрона, e – заряд электрона и V – ускоряющее напряжение. Если ускоряющее напряжение V измеряется в киловольтах, а λ в нанометрах, величина $h / \sqrt{2me}$ равна 0,037. При напряжении 1 кВ длина волны электрона намного меньше межатомного расстояния в кристаллах. Как будет показано ниже (раздел 4.1.2), фокусировка электронного пучка представляет собой серьезную проблему. Явление *абберации* электронного пучка (раздел 4.1.2) ограничивает апертуру (угол) собираемых электронов величиной $10^{-3} - 10^{-2}$ радиан ($360^\circ = 2\pi$ радиан). При столь малых значениях углов $\alpha \approx \sin \alpha$, и критерий Рэлея для разрешающей способности сводится к уравнению $\delta = 1,2 \lambda / \alpha$ ($n = 1$, поскольку электронный луч распространяется без потерь энергии лишь в вакууме).

Типичные межатомные расстояния в твердых телах равны 0,2 – 0,5 нм, и в принципе соседние атомы в кристаллической решетке можно разрешить при ускоряющем напряжении 100 кВ, однако по практическим соображениям оптимальное напряжение равно 200 – 400 кВ. Имеющиеся в продаже просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают субнанометровое разрешение и способны обнаружить по существу любые микроструктурные детали в технических материалах.

Растровые электронные микроскопы, в которых разрешение зависит от степени фокусировки электронного луча, имеют дополнительный *статистический* предел разрешения. Электрический ток пучка быстро уменьшается по мере снижения его диаметра, и соответственно, снижается интенсивность получаемого сигнала. Для некоторых типов сигнала (например, рентгеновского, длина волны которого определяется атомным номером облучаемых атомов), разрешающая способность прибора лимитируется именно статистическим пределом, а не пределом фокусировки электромагнитных линз. Разрешающая способность при регистрации рентгеновского излучения в сканирующем электронном микроскопе ограничена размером порядка 1 мкм.

Изображение, получаемое регистрацией вторичных электронов в растровом электронном микроскопе, может иметь разрешение, лимитируемое лишь апертурой линзы объектива и длиной волны электронного луча. Разрешение прибора можно оценить, решая совместно уравнения Аббэ, критерий Рэля и уравнение де Бройля. Так как изображение формируется *вторичным сигналом*, нужно рассмотреть объем материала, в котором возбуждается сигнал. По мере увеличения ускоряющего напряжения электроны проникают в образец все глубже и глубже, и угол рассеяния пучка (упругого и неупругого) возрастает все больше. Как следствие, для снижения степени рассеяния пучка желательны более низкие ускоряющие напряжения. С другой стороны, размер сформированного пучка снижается при увеличении ускоряющего напряжения, поскольку при этом уменьшается длина дебройлевской волны электронов. Большинство растровых электронных микроскопов работает в диапазоне 1 – 30 кВ, причем пониженные напряжения используют для материалов с более низкой плотностью (малыми атомными номерами в таблице Менделеева). Полагая, что $\alpha = 10^{-2}$ и $V = 4$ кВ, потенциальный предел разрешения для вторичного электронного изображения в сканирующем электронном микроскопе оценивается в 2 нм.

В следующих главах будут подробно рассмотрены факторы, ограничивающие пространственное разрешение различных микроскопических методов. Здесь мы обратим внимание лишь на следующие факторы:

- (а) физические характеристики источника первичного пучка;
- (б) оптические свойства системы;
- (в) природу взаимодействия пучка с образцом;
- (г) статистику сбора и обработки данных.

Каждый метод имеет свои ограничения, и поэтому метод исследования нужно выбирать в соответствии с особенностями объекта. Последние тенденции развития исследовательской техники состоят в создании комбинированных методов исследования на одной платформе. Таким образом, одновременное использование различных методов не означает, что мы должны готовить несколько образцов или использовать различные приборы.

1.1.2.4. Можно ли «увидеть» атом

Обычный и, во всяком случае, не самый глупый вопрос состоит в том, «можем ли мы увидеть атом?». Ответ, в некотором смысле «да», хотя обсуждение научных и технических вопросов изображения атомной и молекулярной структуры находится за пределами возможностей этой книги.

История началась приблизительно шестьдесят лет назад, когда Раске в Берлине создал электронный микроскоп. К этому времени Эрвин Миллер показал, что после соответствующей полировки вольфрамовой иглы при приложении к ней положительного электрического потенциала в вакуумной камере наконечник иглы начинает испускать пучок электронов.

Эмиссия электронов использовалась для демонстрации различий *работы выхода*, т.е. энергии, требуемой для удаления электрона с поверхности металла, а изображение пучка формировалось радиальным проектированием электронов на флуоресцентный экран. Приблизительно двадцатью годами позже Миллер ввел в камеру небольшое количество газа, изменил полярность напряжения на вольфрамовой игле, и наблюдал ионизацию газа вблизи наконечника иглы. Когда температура газа была снижена до криогенных значений, радиально проектируемое изображение на флуоресцентном экране приобрело вид регулярного множества ярких пятен, и появился *ионный микроскоп* (ИМ) (рис. 1.10). Интенсивность ярких пятен отражает распределение электрического поля вблизи выступающих атомов на поверхности кончика иглы.

В области высокой интенсивности электрического поля атомы ионизируются и ускоряются в направлении от кончика иглы. Тип вылетающих ионов может быть идентифицирован при помощи «времяпролетного» масс-спектрометра. Таким образом, может быть получено не только изображение наконечника иглы с «атомным» разрешением, но и произведена идентификация типа атомов.

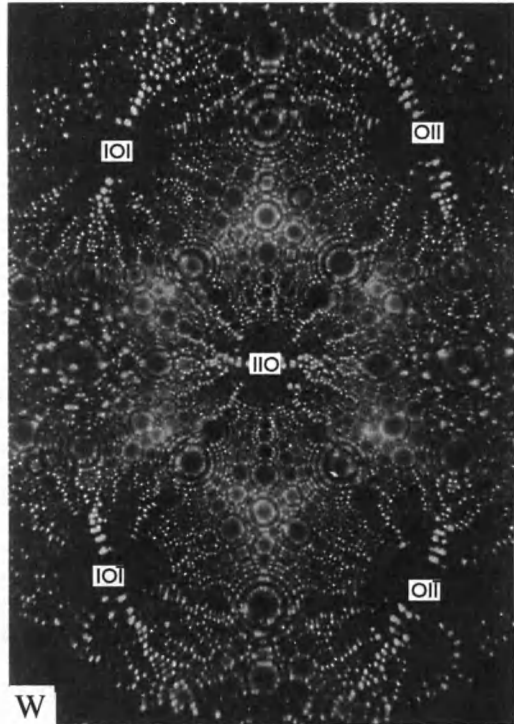
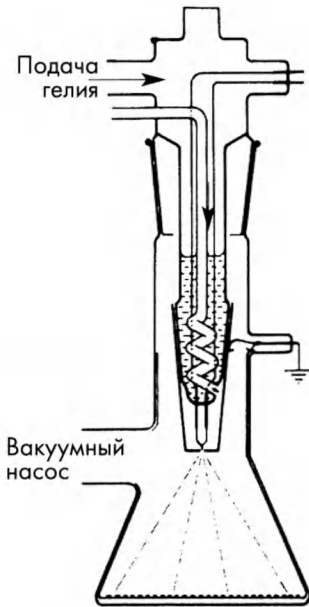


Рис. 1.10. Создание ионно-полевого микроскопа привело к первой успешной попытке получить изображение отдельных атомов: (а) схема инструмента; (б) изображение наконечника вольфрамовой иглы в ионно-полевым микроскопе.

К сожалению, большинство технических материалов не способно выдерживать высокое электрическое поле, необходимое для излучения ионов. В то же время материалы, содержащие более чем один химический элемент, создают довольно нерегулярные картины ионного излучения. Гораздо более полезным инструментом наблюдения атомов оказался сканирующий туннельный микроскоп (СТМ).

1.1.2.5. Сканирующий туннельный микроскоп

В этом приборе острая вольфрамовая игла используется не как образец, а как зонд, который помещается на расстоянии нескольких атомных диаметров от исследуемой поверхности. Вертикальное расстояние z от наконечника до поверхности может точно управляться, а самим наконечником можно сканировать в плоскости $x-y$, одновременно измеряя или электрический ток иглы при постоянном приложенном напряжении, или напряжение при постоянном токе.

Периодическая картина, возникающая при таком сканировании, отражает периодичность атомной структуры поверхности. Первые опубликованные изображения демонстрировали поверхностную перестройку плоскости $\{111\}$ монокристалла кремния, в результате которой формировалась ромбоэдрическая структура 7×7 (рис. 1.11). Изменяя разность потенциала между иглой и образцом, можно определить электронную плотность в зависимости от расстояния до поверхности образца. Разрешение сканирующего туннельного микроскопа зависит прежде всего от механической стабильности системы. В настоящее время продаются различные приборы, обеспечивающие «атомное» разрешение.

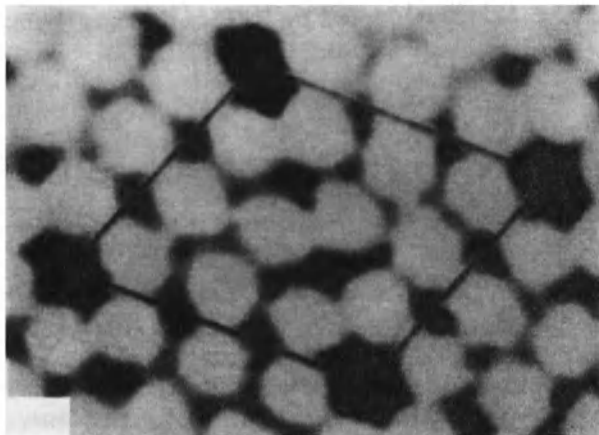


Рис. 1.11. Сканирующие туннельные микроскопы дают информацию о пространственном распределении электронной плотности над и под поверхностью образца. На этом изображении ясно видна ромбоэдрическая 7×7 одиночная реструктурированная элементарная ячейка $\{111\}$ поверхности кристалла кремния. Приводится с разрешения издательства Elsevier Science по работе: I. H. Wilson, p.162, in: Walls and Smith (eds) *Surface Science Techniques* (1994).

В принципе, та же самая вольфрамовая игла может использоваться для контроля силы ее взаимодействия с поверхностью сканируемого образца. По мере приближения иглы к поверхности она вначале испытывает притяжение, обусловленное ван-дер-ваальсовскими силами (поляризационными), а затем отталкивание, обусловленное физическим контактом иглы с образцом. Сканируя иглой при постоянном расстоянии до поверхности (постоянном z) и контролируя изменение ван-дер-ваальсовских сил, получают изображение, имеющее «молекулярное» разрешение (рис. 1.12). Такой атомно-силовой микроскоп (АСМ) особенно полезен для изучения твердых поверхностей в газообразных или жидких средах (в которых ионно-полевой и сканирующий туннельный микроскопы работать не могут). Он уже стал мощным методом исследования полимерных и органических мембран. Путем вибрации иглы (используя пьезоэлектрические преобразователи) можно контролировать податливость подложки на атомном разрешении, таким образом получая информацию о характере связи поверхностных атомов и их пространственном распределении.

Все три инструмента — ионно-полевой микроскоп, сканирующий туннельный микроскоп и атомно-силовой микроскоп дают информацию о структуре поверхности твердых тел. Во всех трех случаях мы получаем информацию об атомной структуре поверхности и характере межатомных связей. В некотором смысле они действительно позволяют «увидеть» атомы. В последующих главах мы рассмотрим электронную просвечивающую и сканирующую микроскопии более подробно.

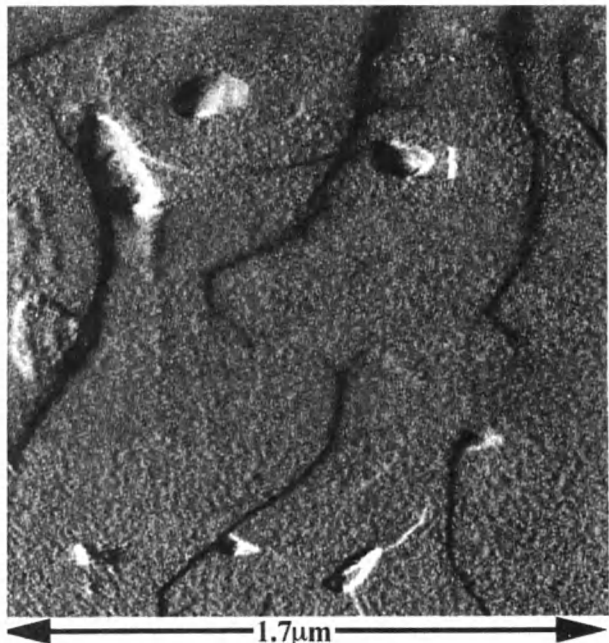


Рис. 1.12. Изображение поверхности GaN в атомно-силовом микроскопе, демонстрирующее ступени, высота которых равна одной элементарной ячейке. Печатается с любезного разрешения Е. Rabkin.

1.1.3. Параметры микроструктуры

Детали микроструктуры обычно описывают качественно. Например, структура может быть более или менее *изотропной*, а частицы второй фазы – *продолговатыми* или иметь *пластинчатую* форму. Теория описывает влияние параметров микроструктуры на свойства материала. Поэтому эти параметры, например, размер зерен или плотность дислокаций нужно уметь измерять для получения теоретической оценки свойств материала. Классическим примером является уравнение Петча (1.1), связывающее предел текучести стали σ_y с размером зерна D .

Во многих случаях между структурными наблюдениями и свойствами материала существует настоящая «пропасть». Чтобы соединить ее берега, нужно построить две «опоры моста». Для построения первой опоры обратим внимание на то, что многие свойства имеют *статистическую* природу, а их значения имеют *вероятностный характер*. Например, не все люди имеют рост 190 см и весят 70 кг. Довольно часто имеются эмпирические функции, описывающие вероятность того, что человек будет иметь высоту или вес, который попадает в пределы некоторого интервала. Если техническая характеристика имеет вероятностный характер, мы должны определить функцию, описывающую ее *статистическое распределение*.

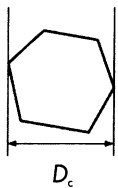
Вторая опора моста находится вблизи «микроструктурного берега» пропасти, и строится она благодаря знаниям *механизмов формирования и происхождения контраста изображения* в совокупности с анализом связи изображения со структурой материала. Этот анализ называют *стереологией*, изучение которой является одной из основных целей данной книги. Здесь мы рассмотрим лишь термины, используемые для описания микроструктуры.

1.1.3.1. Размер зерна

Большинство технических материалов являются *поликристаллическими*. Они состоят из отдельных зерен-микросталлов, ориентация которых отличается от ориентации соседей. Микросталлы имеют различный размер и форму подобно песчинкам на морском побережье. Мы можем определить размер зерна как среднее расстояние D_c между двумя случайно ориентированными параллельными плоскостями, касающимися поверхности зерна (рис. 1.13). Можно также сосчитать число зерен N_V в единице объема образца, а затем определить средний размер зерен как $D_V = N_V^{-1/3}$. Это определение не зависит от степени однородности и анизотропии материала. Однако обычно размер зерен рассчитывают путем сечения образца некоторой плоскостью, после чего поверхность полируют, считают количество зерен, определяют их число на единицу площади сечения N_A и вычисляют средний размер зерна как $D_A = N_A^{-1/2}$. Наконец, можно провести ряд линий на «случайной» полированной поверхности

и вычислить количество пересечений линий с границами зерен. Если линии на поверхности и сечение проведены действительно случайно, то количество пересечений на единицу длины линии N_L позволяет определить размер зерен D_L при помощи формулы $D_L = L/N_L$. Этот способ определения размера зерен используется наиболее часто. С размерами, определенными другими способами, он связан некоторым коэффициентом пропорциональности. В промышленности при контроле качества используют еще один способ определения размера зерен. В этом случае микроструктуру образца сравнивают с набором стандартных микроструктур (диаграммами размеров зерна ASTM), и на основе наилучшего, по мнению наблюдателя, соответствия с одной из диаграмм определяют размер зерна D_{ASTM} .

Что происходит, если зерна имеют различные размеры? Плоскость сечения проходит на различном расстоянии от их центров масс, и даже при равном объеме зерен их площадь зависит от того, насколько далеко прошла плоскость от центра зерна. Это распределение по площади сечений связано с «истинным» распределением размера зерна, и определить распределение зерен по размерам не слишком просто (но вполне возможно). Однако если зерна удлинены (это может произойти вследствие зависимости энергии границы зерен от их ориентации), и удлинённые зерна частично ориентированы (как при пластическом деформировании металла), то придется серьезно задуматься о значимости размера зерен, определенного на основании выбранного сечения. Более подробно эта проблема рассмотрена в главе 7.



$$D_A = \frac{L}{\sqrt{\frac{A}{N_A}}}$$

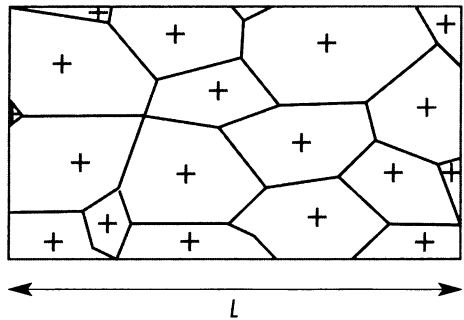
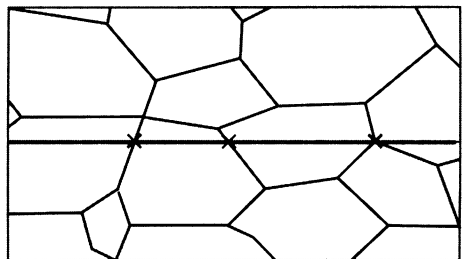


Рис. 1.13. Размер зерна можно определить несколькими способами. Например, путем определения среднего диаметра, среднего диаметра на плоскости сечения или исходя из среднего количества пересечений случайно проведенной линии с границами зерен.

$$D_L = \frac{L}{N_L}$$



1.1.3.2. Дислокации и плотность дислокаций

Дислокации определяют целый ряд свойств технических материалов. Они представляют собой линейный дефект кристаллической решетки, вблизи которого искажено поле упругих напряжений материала. Дислокации могут взаимодействовать со свободными поверхностями, внутренними границами раздела (типа границ зерен) и друг с другом, стремясь уменьшить полную энергию упругой деформации решетки. Линейная дислокация характеризуется вектором смещения, называемым *вектором Бюргерса* и определяющим поле упругих деформаций материала. От угла между вектором Бюргерса и линией дислокации зависит характер поля смещений атомов из их положения равновесия (т.е. являются ли они сдвиговыми, растягивающими или сжимающими).

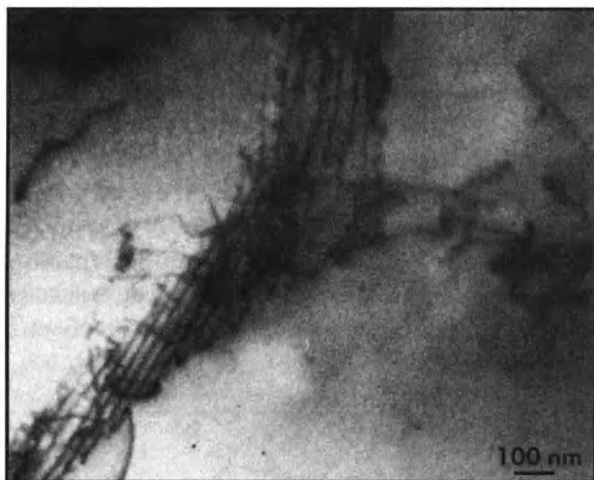


Рис. 1.14. Массив низкоэнергетичных дислокаций формирует дислокационную сетку, образующую субграницу внутри монокристалла и взаимодействующую со сдвиговыми дислокациями. Такие субграницы делят кристалл на субзерна с немного различающейся ориентацией.

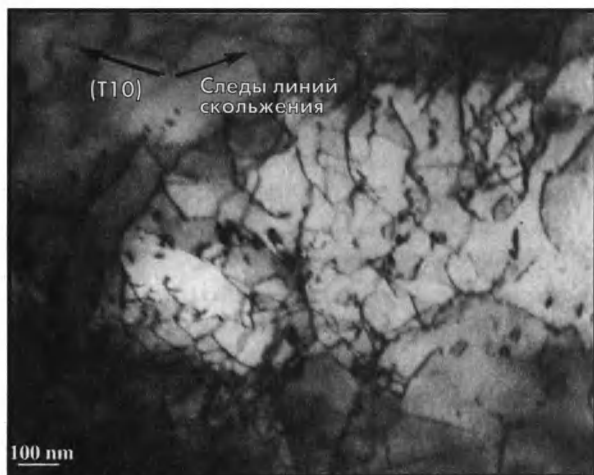


Рис. 1.15. Пластическая деформация вязкого металла часто приводит к появлению едва видимой сетки дислокаций, формирующей субъединицы внутри зерен.

Вектор Бюргерса дислокации часто может быть вполне однозначно определен на основании дифракционной картины, появляющейся в тонкой пленке в электронном просвечивающем микроскопе (раздел 4.2.3). Отметим, что определение *плотности дислокаций* может быть весьма сложной задачей. Хорошим определением плотности дислокации является «полная длина дислокационных линий на единицу объема». Достоинством этого определения является независимость плотности дислокаций от их распределения (не имеет значения, ориентированы ли дислокации вдоль определенной кристаллографической оси или нет). Однако оно не учитывает того, что дислокации могут иметь различные векторы Бюргерса. Это не имеет значения, если все дислокации имеют одинаковый вектор Бюргерса (например, при холодной прокатке металлов обычно появляются дислокации одного типа). Отметим, что в полупроводниковых монокристаллах данное условие может не выполняться.

Следующая проблема возникает, если мы попробуем расширить понятие дислокации. Например, взаимодействие дислокаций может приводить к формированию сетки дислокаций (рис. 1.14), которая разделяет кристалл на области с несколько различной пространственной ориентацией. Сеть дислокаций, таким образом, формирует границу субзерен. Должны ли мы включить массив дислокаций на границе субзерен в плотность дислокаций или нет? Пластическая деформация часто приводит к формированию дислокационных клубков, образующих ячейки, причем в пределах ячейки невозможно разрешить отдельные дислокации (рис. 1.15). В результате слияния точечных дефектов, образующихся при пластической деформации или отжиге радиационных дефектов, могут формироваться мелкие дислокационные петли (рис. 1.16). Следует ли считать эти петли дислокациями?

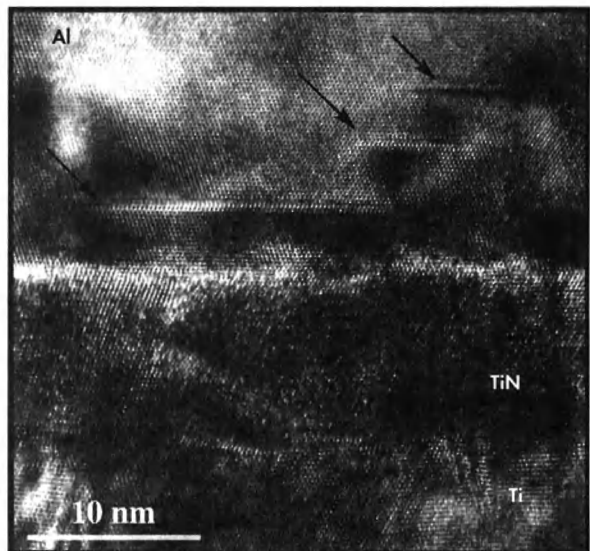
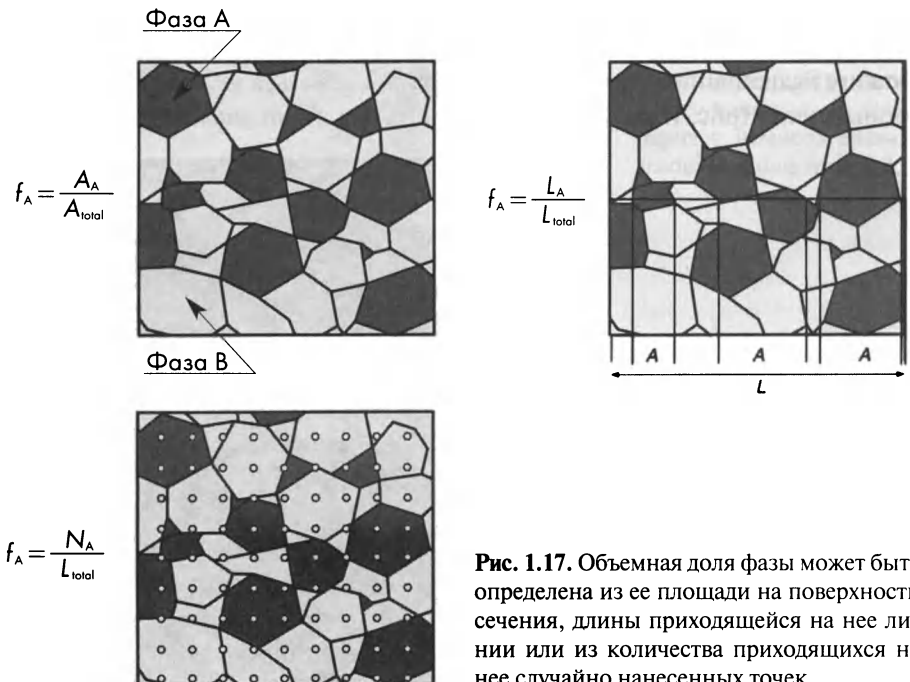


Рис. 1.16. Точечные дефекты, появляющиеся при пластической деформации, закалке или облучении, могут объединиться и образовать малые дислокационные петли.

Второе определение плотности дислокации – это «количество пересечений дислокаций с плоским сечением единичной площади». В анизотропном образце определенная таким образом плотность дислокаций зависит от направления плоскости сечения. Таким образом, эти два определения не эквивалентны. Кроме того, даже при использовании одного определения плотность дислокаций может зависеть от выбранного образца и метода его подготовки.

1.1.3.3. Объемная доля фаз

Технические материалы часто содержат несколько фаз, размер, форма и распределение частиц которых часто имеет определяющее влияние на свойства материала. Как и в случае зерен, имеется несколько неэквивалентных способов определения размера и формы частиц. Эти способы аналогичны методам определения размера зерен, описанным выше. Однако имеется параметр микроструктуры, не зависящий от размера частиц второй фазы. Это объемная доля фазы f_V . Так как этот параметр не зависит от масштабного уровня структуры, он может быть определен как дифракционными методами (см. примеры к главе 2), так и путем сечения образца (рис. 1.17). На случайно проведенном сечении объемная доля фазы может быть оценена из доли ее площади A/A_0 . Много лет назад поверхностную долю частиц на фотографии определяли путем их вырезания, взвешивания и деления веса вырезанных частей на вес всей области. Эта оценка эквивалентна оценке, определенной с



помощью набора случайно проведенных линий. Если линия и сечение образца действительно «случайные», отношение длины линии, приходящейся на вторую фазу, к полной длине линии L/L_o равно объемной доле фазы. Наконец, случайный набор точек на сечении образца позволяет получить ту же самую информацию: количество точек, приходящихся на области второй фазы, деленное на полное количество точек P/P_o , снова равно относительному объему частиц второй фазы V/V_o . Таким образом, для случайной выборки мы имеем $f_V = A/A_o = L/L_o = P/P_o = V/V_o$.

1.2. Кристаллография и кристаллическая структура

Атомная структура материала определяется силами химической связи. В твердых телах на атомном уровне всегда имеется некоторый порядок, даже в, казалось бы, бесструктурных стеклах и полимерах. Мы кратко рассмотрим характер химических сил и их связь со свойствами материала, а также обсудим способы описания структуры в упорядоченных кристаллических твердых телах. Область знания, которая описывает и характеризует структуру кристаллов, называют кристаллографией.

1.2.1. Межатомные связи в твердых телах

Атомы в твердых телах упакованы аналогично бильярдным шарам в коробке. Предполагается, что атомы имеют сферическую форму. При этом их диаметр зависит, во-первых, от *атомного номера* (заряда ядра); во-вторых, от электрического заряда (положительного, если часть электронов ушла и образовался катион, или отрицательного, если электроны пришли и образовался анион). В меньшей степени диаметр зависит и от количества соседних атомов (т.е. *координационного числа*).

1.2.1.1. Ионная связь

В твердых телах с ионной связью валентные электронные оболочки атомов или полностью заполнены, или полностью свободны. В поваренной соли $NaCl$ электрон переходит от атома натрия к хлору, и формируется пара ионов (положительно заряженный катион натрия и отрицательно заряженный анион хлора). В результате и катион, и анион имеют устойчивые электронные оболочки.

Чтобы энергия электростатического взаимодействия ионов была минимальной, катионы должны быть окружены анионами и наоборот. Внешняя электронная оболочка катиона сжимается вследствие недостатка электронов, а их избыток в анионах приводит к увеличению размера катиона. В $NaCl$ более крупные анионы хлора формируют упорядоченную плотноупакованную структуру, а катионы заполняют промежутки. Коли-

чество соседей противоположного заряда (координационное число) определяется двумя факторами. Электростатическое (*кулоновское*) притяжение противоположных зарядов способствует увеличению плотности. Напротив, если катионы крупнее промежутка между анионами, расстояние между ионами увеличивается. Наименьшее количество соседей противоположного заряда равно 3. Такое координационное число имеют мелкие катионы бора ($Z = 5$). Координационные числа 4, 6 и 8 соответствуют постепенно увеличивающемуся отношению радиуса ионов (рис. 1.18). Максимальное координационное число 12 соответствует катионам и анионам приблизительно одинакового размера. Если катион имеет большой атомный номер, он может быть крупнее аниона, и тогда уже анионы располагаются в промежутке между катионами. Примером является двуокись циркония ZrO_2 .

Особенностью силикатов и стекол является формирование сильно связанными катионами и анионами *молекулярных ионов*, примером чего является тетраэдрическая четырехокись кремния SiO_4 . Эти тетраэдры несут избыточный отрицательный заряд (как в силикате магнезия Mg_2SiO_4), или же образуют ковалентную связь и формируют полиионы, в которых атомы кислорода служат *кислородными мостиками*, соединяющими соседние тетраэдры. Аналогичные структуры могут формировать бораты, фосфаты и сульфаты, однако в технических материалах наибольшее значение имеют все же силикаты. Поскольку связь могут образовывать лишь углы тетраэдра, силикаты формируют открытые структуры, легко принимающие другие катионы. Кроме того, кислородные мостики между углами тетраэдров весьма гибки, и два связанных тетраэдра имеют значительную свободу изменения взаимной ориентации. В стекле средняя величина отрицательного

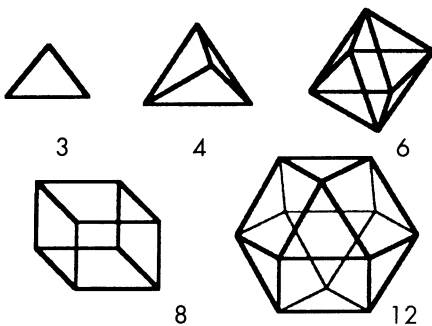


Рис. 1.18. Количество соседей иона, называемое координационным числом, определяется отношением радиусов ионов. В регулярных структурах количество ближайших соседей может быть равно 3, 4, 6, 8 или 12.

заряда силикатного иона обратно пропорциональна количеству кислородных мостиков, причем этот заряд нейтрализуется дополнительными катионами (модификаторами), занимающими промежутки между тетраэдрами. Тетраэдры практически не изменяют своего размера (хотя иногда может происходить замена иона Si^{4+} на ион B^{3+} или Al^{3+}), а кислородные мостики ограничивают расстояние между соседними тетраэдрами. Как следствие, стекла обладают четким *ближним порядком*, который сохраняется на расстоянии порядка 2 нм от центра силикатного тетраэдра.

1.2.1.2. Ковалентная связь

Во многих материалах химическая связь образуется электронами на *молекулярных орбиталях*, объединяющих нескольких соседних атомов. Такую связь называют *ковалентной*. В алмазе (рис. 1.19) атомы углерода имеют четыре валентных электрона, которые принадлежат сразу четырем соседним атомам углерода. В результате, каждый атом заполняет внешние оболочки восемью электронами. Ковалентная C–C связь характерна не только для алмаза, но и для многих полимерных молекул, представляющих собой длинную цепь атомов углерода. Кислородные мостики в силикатных стеклах также имеют ковалентную природу. Кислородные мостики образуют цепь в силиконовых полимерах $-(O-SiHR)-$.

Химическую связь можно охарактеризовать как ковалентную или ионную далеко не всегда. Рассмотрим ряд, состоящий из $NaCl$, MgO , AlN и SiC . Связь в первых двух молекулах является ионной. В нитриде алюминия ее также можно считать ионной, хотя эффективный заряд ионов заметно меньше их валентности (+3 или – 3). Подобно алмазу, карбид кремния также имеет структуру тетраэдра. И поскольку Si и C относятся к одной группе периодической таблицы, можно предположить, что связь должна иметь ковалентный характер. Однако это не совсем так, и атомы кремния несут *некоторый* избыток положительного заряда, а атомы углерода – соответственно отрицательного заряда. Таким образом, часто связь носит смешанный характер, причем вклад ковалентной связи возрастает с ростом валентности.

1.2.1.3. Металлы и полупроводники

Валентные электроны могут принадлежать не только соседним атомам, но и всему твердому телу. Иными словами, молекулярные орбитали могут быть делокализованными. Про электроны, которые могут двигаться по всему твердому телу, говорят, что они занимают *зону проводимости* и являются *свободными электронами*. Химическую связь в таких телах называют *металлической*. Эта связь обусловлена балансом между силами притяжения электронов и положительно заряженных катионов и силами взаимного отталкивания катионов. Свойства металлов обусловлены

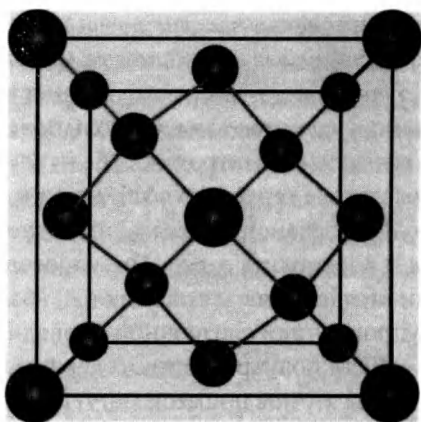


Рис. 1.19. В решетке алмаза атомы углерода находятся в вершинах тетраэдра, и связь ближайших соседей обеспечивается совместными молекулярными орбиталями.

высокой подвижностью свободных электронов (высокая тепло- и электропроводность, отражение света) и отсутствием направленности связи (механическая пластичность).

Если в зоне проводимости имеется небольшое количество электронов в результате теплового возбуждения или присутствия примесей, материал называют *полупроводником*. Роль полупроводников росла и продолжает расти с развитием электроники. Если электроны попадают в зону проводимости вследствие теплового возбуждения, то в более низкой зоне появляются свободные вакансии, называемые *дырками*, которые также могут передвигаться и переносить заряд. Полупроводники, в которых основными носителями заряда являются электроны, называют полупроводниками *n-типа*, а полупроводники с дырочной проводимостью — полупроводниками *p-типа*.

Если полупроводник содержит небольшое количество примеси, то электроны атомов примеси могут занимать *локальные состояния*. Катионы примеси в керамиках создают локализованные состояния, сильно поглощающие видимый свет, и формирующие цветовые центры. Катионные добавки имеют большое значение в керамической промышленности, причем они могут приводить как к обесцвечиванию, так и к окраске эмалей и стекол. Пример второго случая приведен на рис. 1.20 (см. рис. на стр. 15).

1.2.1.4. Поляризационные силы

В дополнение к трем описанным выше типам химической связи, существуют также *ван-дер-ваальсовские связи*, определяющие многие свойства материалов. Такие связи обусловлены межмолекулярными *поляризационными силами*. Эти силы приводят к небольшому снижению потенциальной энергии, вследствие чего даже инертные газы сжижаются и кристаллизуются при криогенных температурах. Аналогично ведут себя такие газы, как H_2 , N_2 , O_2 и CH_4 . Свойства полимеров также определяются поляризуемостью молекулярных цепей. Примером может служить полиэтилен $-(CH_2-CH_2)-$. Например, пластичность и температура размягчения полимера определяются молекулярной массой звеньев цепи и их поляризуемостью. Даже слабых поляризационных сил достаточно для обеспечения механической стабильности и кристаллизации полимеров.

Сильные полярные связи возникают, если молекула имеет низкую симметрию и постоянный *дипольный момент*. Примером является двуокись углерода CO_2 , однако похожие *полярные* молекулярные группы часто имеются и в полимерах. Основой биологических тканей являются гигантские *полярные молекулы* со свойствами, определяемыми молекулярной конфигурацией и положением полярных групп.

Самые сильные поляризационные силы обусловлены диполями, в которых имеется атом водорода, образующий так называемую *водородную связь*. Химики, классифицируя связь по величине энергии взаимодействия,

выделяют водородную связь в особый тип связи. Ион водорода представляет собой протон, не имеющий экранирующих его электронов. Ионный радиус при создании водородной связи минимален, и поэтому асимметричные молекулярные группировки, содержащие водород, имеют очень большой дипольный момент. Наиболее известными примерами таких молекул являются вода $-(H_2O)$ и аммиак $-(NH_3)$. Аналогично ведут себя соответствующие молекулярные группы (OH) и (NH_2) в полимерах, в которых они приводят к возрастанию предела прочности и температуры размягчения. Например, прочность и жесткость полиамидов и полиаминов (которые включают нейлоны) зависят от наличия водородных связей между полимерными цепями.

1.2.2. Кристаллические и аморфные фазы

Мы обсудили природу химической связи в твердых телах и рассмотрели их атомную структуру. В некоторых твердых телах упаковка атомов имеет дальний порядок, и они являются регулярными кристаллами, а в других имеется лишь ближний порядок, и материалы являются аморфными или стеклообразными.

Поликристаллические однофазные материалы состоят из множества зерен, которые имеют одинаковую упаковку атомов, но отличаются по их ориентации. В *многофазных* материалах зерна одной фазы имеют одинаковую атомную упаковку, отличающуюся от упаковки других фаз. В условиях термодинамического равновесия зерна каждой фазы имеют определенный состав, зависящий от температуры и соотношения компонентов. Этот состав можно определить из соответствующих фазовых диаграмм. В общем случае, фазы являются или кристаллическими, или аморфными. Аморфные фазы могут возникать при быстром охлаждении жидкости, осаждении из газообразного состояния или в результате химической реакции. Примерами последнего типа являются защитные окисные пленки, формирующиеся на поверхности алюминия и нержавеющей стали при взаимодействии с кислородом воздуха.

1.2.3. Кристаллическая решетка

Наличие четко развитых граней на некоторых естественных кристаллах инициировали развитие науки о кристаллах. Анализ углов между гранями позволил описать элементы симметрии в кристаллах и привел к выводу, что *симметрия* кристалла является его свойством. Этот вывод был подтвержден открытием того, что монокристаллы рассеивают рентгеновское излучение под определенными углами, в результате чего появляются острые *дифракционные максимумы (рефлексы)*. Эти максимумы ориентированы в одном направлении по отношению к рентгеновскому лучу независимо от размера и формы кристалла.

Объяснение появления острых дифракционных рефлексов полностью упорядоченным и регулярным атомным строением появилось практически сразу же за их открытием отцом и сыном Лоренсом и Уильямом Брэггами. Понятие *кристаллической решетки* является основой концепции, согласно которой атомы расположены дискретно на вполне определенных расстояниях друг от друга. Положение атомов описывается набором *векторов решетки*, которые могут быть определены, исходя из элементарной единицы объема, называемой *элементарной ячейкой*. Эта ячейка обладает всеми присущими кристаллу элементами симметрии.

1.2.3.1. Элементарные ячейки и точечные решетки

В этом разделе излагаются основные понятия кристаллографии. Чтобы описать структуру кристалла, рассмотрим периодическую трехмерную *решетку*, в пределах которой находятся атомы, определенные как набор точек. Элементарная ячейка атомной решетки представляет собой параллелепипед, и любая другая ячейка может быть получена смещением элементарной ячейки на целое число параметров ячейки. Параметрами элементарной ячейки являются три длины (a , b , c), и три угла (α , β , γ), определяющие ориентацию осей элементарной ячейки (рис. 1.21). Например, элементарная ячейка, в которой $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, представляет собой куб. Различные элементарные ячейки отличаются значениями a , b , c , α , β и γ . Анализ того, как можно заполнить пространство одинаковыми элементарными ячейками, показал, что возможны лишь семь различных элементарных ячеек, соответствующих семи *кристаллическим системам*. Их назвали триклинной, моноклинной, орторомбической, тетрагональной, ромбоэдрической, гексагональной и кубической кристаллическими системами.

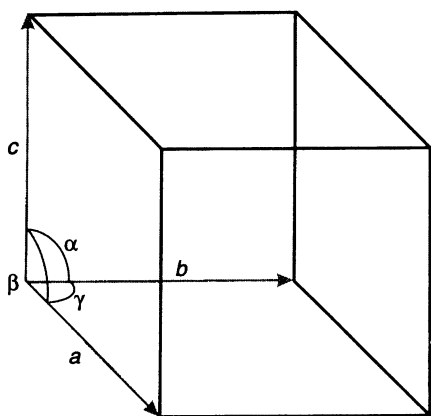
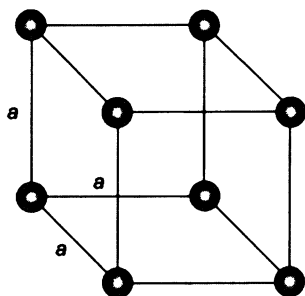


Рис. 1.21. Схематическое представление элементарной ячейки.

Семь кристаллических систем определены *элементарными ячейками*, в которых каждая ячейка содержит только одну точку в начале системы координат. В более сложных структурах элементарные ячейки сложнее и состоят из нескольких атомов. Эти структуры были проанализированы в 1848 году французским кристаллографом Бравэ, который описал все 14 возможные точечные решетки (*решетки Бравэ*), показанные на рис. 1.22.

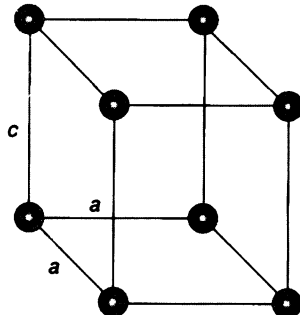
Простая кубическая (P)



$$a=b=c$$

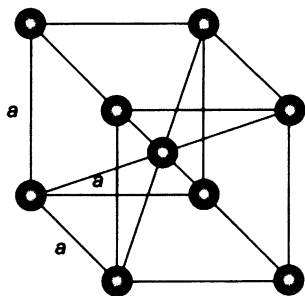
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

Простая тетрагональная (P)



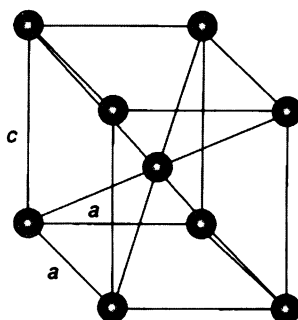
$$a=b \neq c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

Объемноцентрированная
кубическая (I)

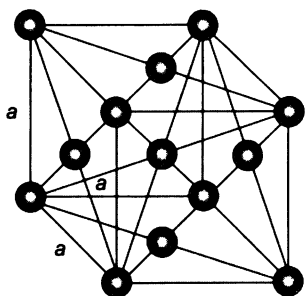
$$a=b=c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

Объемноцентрированная
тетрагональная (I)

$$a=b \neq c$$

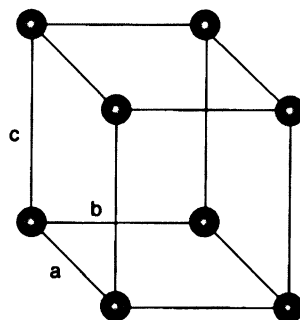
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

Гранецентрированная
кубическая (F)

$$a=b=c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

Простая орторомбическая

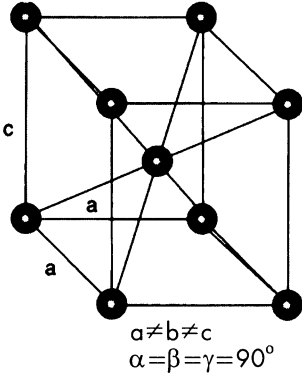


$$a \neq b \neq c$$

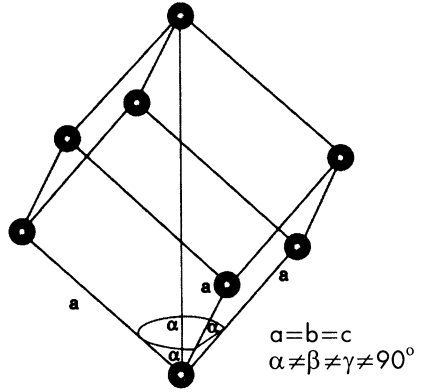
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

Рис. 1.22. 14 точечных решеток Браве в семи кристаллических системах.

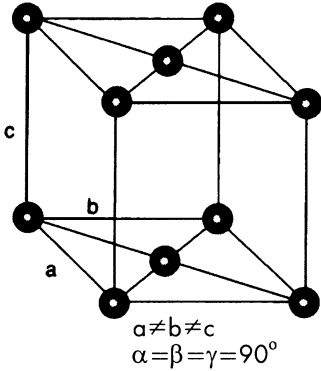
Объемноцентрированная
орторомбическая



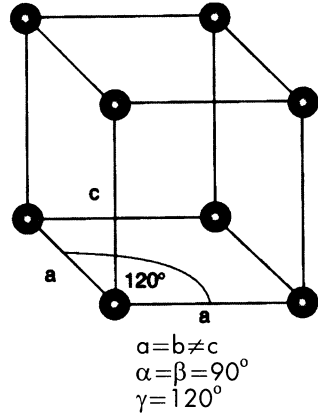
Ромбоэдрическая (R)



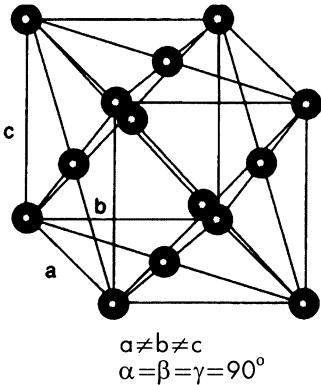
Осноцентрированная
орторомбическая (C)



Гексагональная (P)



Гранецентрированная
орторомбическая (F)



Простая моноклинная (P)

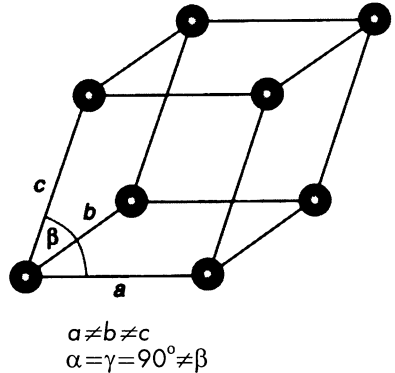
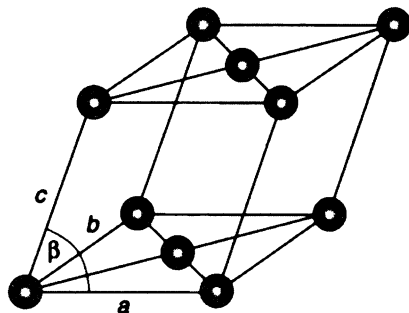


Рис. 1.22. 14 точечных решеток Браве в семи кристаллических системах.
(продолжение)

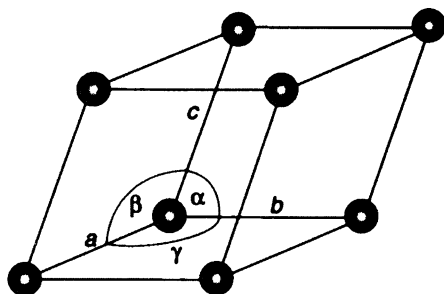
Основоцентрированная
моноклинная (C)



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$

Триклинная (P)



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Рис. 1.22. 14 точечных решеток Бравэ в семи кристаллических системах. (продолжение)

1.2.3.2. Пространственные группы

При периодической упаковке атомов кристалл может иметь различную степень симметрии. Если кристалл построен из атомов, расположенных лишь в углах элементарной ячейки, он имеет самую высокую степень симметрии в рамках выбранной кристаллической системы. Эта симметрия сохраняется, если каждая точка решетки занята не одним, а группой атомов. Однако атомные группы в узлах решетки можно упаковать и с понижением степени симметрии, в результате чего симметрия кристалла *снижается*. Такие кристаллы принадлежат к иной группе симметрии в пределах одной кристаллической системы.

Эти соображения ведут к определению *пространственных групп*, которые определяют заполнение точечной решетки Бравэ атомами. В общей сложности имеется 230 различных периодических пространственных групп. Структуру кристалла можно описать, используя одну или несколько пространственных групп, и при некоторой практике это является наиболее удобным способом описания структуры кристалла.

Рассмотрим пример использования пространственных групп для определения кристаллической структуры. Рассмотрим положение атомов в кристалле меди (Cu). Прежде всего, нужны литературные данные о ее кристаллографической структуре. Вероятно, лучшим источником такой информации являются *Таблицы кристаллографических данных интерметаллических фаз Пирсона* [1] (Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases). Отметим, что название справочника вводит в заблуждение, поскольку он содержит данные также и для металлов и керамик. Данные о структуре Cu представлены в Таблице 1.3.

Таблица 1.3. Структура решетки Cu согласно таблицам Пирсона [1].

Фаза	Тип структуры	Символы Пирсона пространственная группа	a,b,c (нм)	α,β,γ (°)	Атомы	Тип производящей точки						
							x	y	z	Occ		
Cu	Cu	cF4 Fm $\bar{3}m$	0.36148		Cu	4a	000	000	000	100		
Выбранный генератор							(1), $t(1,0,0)$, $t(0,1,0)$, $t(0,0,1)$, $t(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $t(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, (2), (3) (5), (13), (25)					
Положения												
Кратность, буквы Виккофа, симметрия положения		Координаты				Условия рефлекса						
		(0,0,0)+	(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)+	($\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$)+	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,0)+	h,k,l перестановки Общие						
192	I 1	(1) x,y,z (5) z,x,y (9) y,z,x (13) y,x,z (17) x,z,y (21) z,y,x (25) x,y,z (29) z,x,y (33) y,z,x (37) y,x,z (41) x,z,y (45) z,y,x	(2) \bar{x},\bar{y},\bar{z} (6) z, \bar{x},\bar{y} (10) \bar{y},z,\bar{x} (14) \bar{y},x,\bar{z} (18) \bar{x},z,y (22) z, \bar{y},x (26) x,y, \bar{z} (30) \bar{x},x,y (34) y, \bar{z},x (38) y,x,z (42) x, \bar{z},\bar{y} (46) z,y,x	(3) \bar{x},y,\bar{z} (7) \bar{x},\bar{x},\bar{y} (11) y, \bar{z},\bar{x} (15) y, \bar{x},z (19) \bar{x},z,\bar{y} (23) \bar{z},y,x (27) x,y, \bar{z} (31) z,x, \bar{y} (35) \bar{y},z,x (39) \bar{y},x,\bar{z} (43) x,z,y (47) z,y,x	(4) x,y, \bar{z} (8) \bar{x},x,\bar{y} (12) \bar{y},\bar{z},x (16) \bar{y},x,z (20) x, \bar{z},y (24) \bar{z},\bar{y},\bar{x} (28) \bar{x},y,z (32) z, \bar{x},y (36) y,z, \bar{x} (40) y, \bar{x},\bar{z} (44) \bar{x},z,\bar{y} (48) z,y,x	hkl $h+k, h+l, k+l - 2n$ $0kl$ $k, l = 2n$ hhl $h+l = 2n$ $h00$ $h = 2n$						
Специальные							как выше, плюс					
96	I m	x,x,z \bar{x},\bar{x},\bar{z} x,x, \bar{z} \bar{x},\bar{x},\bar{z}	\bar{x},\bar{x},z \bar{x},\bar{x},\bar{z} \bar{x},\bar{x},z x, \bar{z},x	\bar{x},x,\bar{z} x,z,x \bar{x},x,z z,x,x	x, \bar{x},\bar{z} \bar{x},z,\bar{x} \bar{x},z,x \bar{z},x,x	z,x,x x, \bar{z},\bar{x} \bar{x},z,x \bar{z},x,x	Без дополнительных условий					
96	I m	0,y,z $\bar{z},0,y$ y,0, \bar{z} 0, \bar{z},\bar{y}	0, \bar{y},z $\bar{z},0,\bar{y}$ $\bar{y},0,z$ 0, \bar{z},y	0,y, \bar{z} y,z,0 v,0,z z,v,0	0, \bar{y},\bar{z} $\bar{y},z,0$ $\bar{y},0,z$ z, $\bar{y},0$	z,0,y y, $\bar{z},0$ 0,z,y $\bar{z},y,0$	z,0, \bar{y} $\bar{y},z,0$ 0,z,y $\bar{z},y,0$	Без дополнительных условий				
48	I m 2	$\frac{1}{2},y,v$ $\bar{y},\frac{1}{2},y$	$\frac{1}{2},y,v$ $\bar{y},\frac{1}{2},\bar{y}$	$\frac{1}{2},y,\bar{v}$ y,y, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{v}$ $\bar{y},v,\frac{1}{2}$	y, $\frac{1}{2},y$ y, $\bar{y},\frac{1}{2}$	Без дополнительных условий					
48	h m 2	0,y,y $\bar{y},0,y$	0, \bar{y},y $\bar{y},0,\bar{y}$	0,y, \bar{y} v,y,0	0, \bar{y},\bar{y} $\bar{y},y,0$	y,0,y y, $\bar{y},0$	y,0, \bar{y} $\bar{y},\bar{y},0$	Без дополнительных условий				
48	g 2 m m	x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$ x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$ $\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$	hkl $h = 2n$				
32	f 3 m	x,x,x x,x, \bar{x}	\bar{x},\bar{x},x \bar{x},\bar{x},\bar{x}	\bar{x},x,\bar{x} x, \bar{x},x	x, \bar{x},\bar{x} \bar{x},x,x	Без дополнительных условий						
24	e 4 m m	x,0,0	$\bar{x},0,0$	0,x,0	0, $\bar{x},0$	0,0,x	0,0, \bar{x}	Без дополнительных условий				
24	d m m m	0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	hkl $h = 2n$				
8	c $\bar{4}3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	hkl $h = 2n$								
4	b m $\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	Без дополнительных условий									
4	a m $\bar{3}m$	0,0,0	Без дополнительных условий									
Симметрия специальных проекций												
Вдоль [001] p 4 m m $a' = \frac{1}{2}a$ $b' = \frac{1}{2}b$ Начало в 0,0,z			Вдоль [111] p 6 m m $a' = \frac{1}{2}(2a-b-c)$ $b' = \frac{1}{2}(-a+2b-c)$ Начало в x,x,x			Вдоль [110] c 2 m m $a' = \frac{1}{2}(-a+b)$ $b' = c$ Начало в x,x,0						

Рис. 1.23. Пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$. Приводится с разрешения издательства Kluwer Academic Publishers по «Международным Кристаллографическим Таблицам», том А, группы пространственной симметрии, ред. Т. Хан (1992), (International Tables for Crystallography, Vol.A, Space Group Symmetry, T. Hahn, ed. 1992).

После названия фазы приведен *тип структуры*. Отметим, что медь является названием типа кристаллографической структуры, и в данном случае термин «медь» характеризует тип структуры. Затем приведены *символ Пирсона* и *пространственная группа*, которые характеризуют тип ячейки и симметрию структуры соответственно. Первый символ $cF4$ определяет кубическую (c) гранецентрированную решетку с четырьмя атомами в элементарной ячейке. Характеристика симметрии $Fm\bar{3}m$ является названием пространственной группы. Затем следуют значения параметров решетки. Для Cu $a = b = c = 0,36148$ нм и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Так как очевидно, что для кубической структуры $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, значения углов не приведены. Наконец, приведены *координаты производящих точек Викоффа*. Они описывают положение атомов в кристаллической структуре, определяемое операторами группы пространственной симметрии. Совместно с пространственной группой, операторы симметрии определяют положения всех атомов в элементарной ячейке и описывают степень «занятия». Для меди $x = 000$, $y = 000$, $z = 000$ и $Occ = 100$, что означает $x = y = z = 0,0$ и «занятие» = 1,00. Последний параметр, *степень занятия*, указывает долю мест, занимаемых атомами данного типа. В кристалле меди все места заполнены атомами Cu (что следует из величины занятия = 1,00).

Как представить структуру кристалла? Прежде всего, нужно знать оператор симметрии пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Он может быть найден в «*Международных таблицах кристаллографических данных*», томе А (*группы пространственной симметрии*) [2]. Пример некоторых данных приведен на рис. 1.23. Чтобы определить положения атомов Cu по данным «производящей» точки в таблице 1.3, нужно сложить значения (x , y , z) производящей точки со значениями, внесенными в таблицы. Для Cu производящая точка типа $4a$ имеет координаты (0, 0, 0). В таблицах Викоффа производящий участок типа $4a$ характеризуется оператором (0, 0, 0). Это координаты первого атома. Используем операторы. Сложение (0, 0, 0) с начальными координатами производящей точки (0, 0, 0) дает один атом в начале координат. Сложение (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2) и (1/2, 1/2, 0) с исходными (0, 0, 0) определяет координаты еще трех атомов, по одному в центре каждой грани, примыкающей к началу координат элементарной ячейки. Таким образом, получаем четыре атома Cu, показанные схематически на рис. 1.24а.

Рис. 1.24а не похож на «полную» гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку, поскольку на нем показаны лишь атомы, которые «принадлежат» одной элементарной ячейке. Дополнительные атомы с координатами (1, 0, 0), (1, 1, 0), (0, 1, 0), (1, 0, 1), (0, 1, 1), (0, 0, 1), (1, 1, 1), (1, 1/2, 1/2), (1/2, 1, 1/2) и (1/2, 1/2, 1) принадлежат соседним ячейкам. Общепринятый (хотя и столь же правильный) вид элементарной ячейки меди приведен на рис. 1.24б.

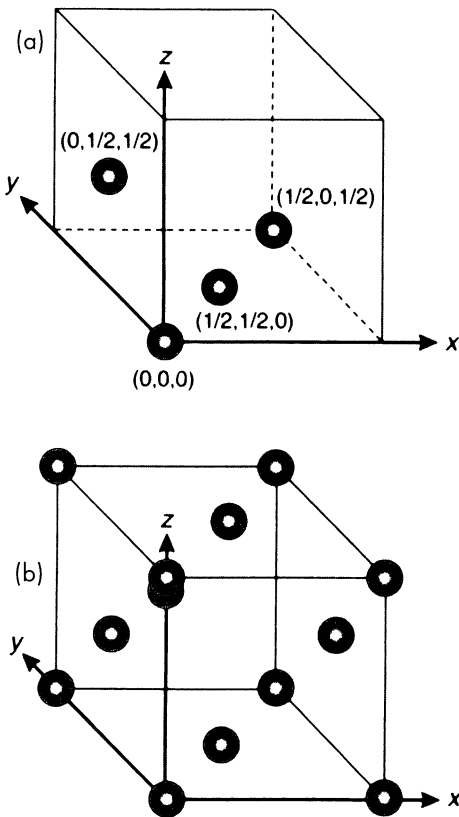


Рис. 1.24. Схематическое представление элементарной ячейки Cu (а): (б) — та же самая ячейка, в которой показаны атомы соседних ячеек.

Необходимо определить критерий принадлежности атома элементарной ячейке. Если одновременно выполняются условия $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$ и $0 \leq z < 1$, то атом принадлежит элементарной ячейке. Если нет, то он относится к соседней ячейке. Это позволяет легко определить количество атомов в ячейке.

Почему необходимо тратить столько усилий, чтобы определить, что ГЦК ячейка меди содержит четыре атома? Для столь простой структуры этот формализм, может быть, и не нужен. Однако если элементарная ячейка содержит 92 атома, использование этих таблиц является самым простым способом определения положения атомов. Это делают, чтобы определить структуру кристалла или теоретически вычислить дифракционный спектр. Вместо того, чтобы печатать положения всех атомов элементарной ячейки, можно использовать вышеупомянутые операторы пространственных групп, и компьютерная программа сама проведет все необходимые операции.

Рассмотрим пример использования *коэффициентов заполнения*. Пусть твердый раствор Cu–Ni содержит 50% атомов Ni. Металлы Cu и Ni имеют простую ГЦК-решетку и взаимно растворимы во всем диапазоне составов. Структура Ni определяется при помощи таблиц Пирсона точно так же, как и структура Cu. Однако в случае твердого раствора вместо одной производящей точки мы имеем две, причем с теми же самыми значениями x , y и z . Оба атома имеют коэффициент заполнения 0,5, и поэтому концентрация атомов Ni равна 50%. Таким образом, каждый из четырех участков в ячейке занят в половине случаев атомами Cu, и в половине — атомами Ni. Мы описали *неупорядоченный* твердый раствор! Другое отличие состоит в небольшом отличии параметров решетки чистого Cu и твердого раствора Cu–Ni.

1.2.3.3. Индексы Миллера и единичные векторы

Кристаллографические направления и плоскости определяются с помощью *векторов*, параллельных осям элементарной ячейки. Длина этих векторов кратна длине ребер ячейки. *Направления* определяются векторами, исходящими из начала системы координат $(0,0,0)$ и оканчивающиеся в точках с целыми значениями x, y, z , что соответствует целому числу длин периодичности решетки (рис. 1.25). В кристаллах некоторые направления могут быть геометрически эквивалентны, и по этой причине вводят понятие *семейства* кристаллографически эквивалентных направлений. Например, в кубическом кристалле вследствие его симметрии оси x, y и z кристаллографически эквивалентны. Как следствие, направления $[100]$, $[010]$ и $[001]$ (в квадратных скобках) эквивалентны. Для обозначения семейства эквивалентных направлений кристалла используют угловые скобки, например, $\langle 100 \rangle$. В кристаллах с более низкой симметрией направления $[100]$ и $[010]$ могут быть не эквивалентны. К примеру, если в элементарной ячейке $a \neq b$, эти направления принадлежат различным семействам. Все параллельные направления в кристаллической решетке считаются эквивалентными и обозначаются одинаковыми *индексами направления* $[uvw]$. Возможно использование отрицательного индекса, причем обозначение $[\bar{u}]$ означает направление, обратное u . Эту систему индексации используют, если $[\bar{u}vw] \neq [uvw]$, так как направления

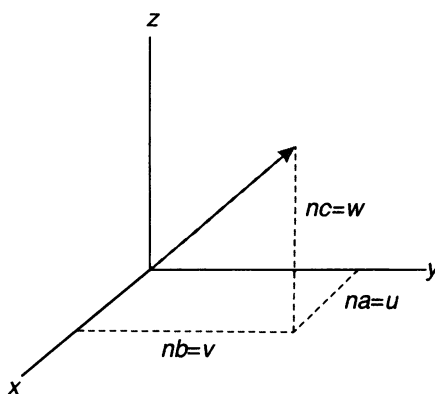


Рис. 1.25. Схематическое представление индексов направления кристаллической решетки. Приводится с разрешения издательства Kluwer Academic Publishers по «Международным Кристаллографическим Таблицам», том А, группы пространственной симметрии, ред. Т. Хан (1992), (*International Tables for Crystallography, Vol. A, Space group Symmetry*, T. Hahn, ed. 1992).

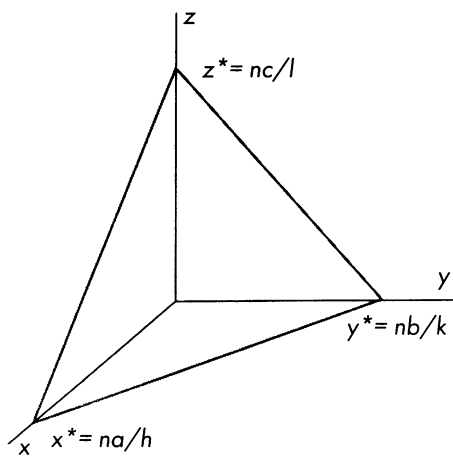


Рис. 1.26. Определение индексов Миллера, описывающих кристаллографические плоскости.

принято определять координатами ближайших атомов, они не могут иметь общего множителя. Как следствие, индексы [422] и [330] должны быть записаны в виде [211] и [110]. Наконец, индексы направления имеют размерность *длины*, которая определяется размерами элементарной ячейки.

Кристаллографические плоскости описываются величинами, обратными к координатам точек их пересечения с осями элементарной ячейки (рис. 1.26). Если длины элементарной ячейки равны a , b , c , а плоскость пересекает систему координат в точках x^* , y^* и z^* , ее обозначают *индексами Миллера* (na/x^* , nb/y^* , nc/z^*), где целое n подбирается так, чтобы все индексы были натуральными числами. Так как в кубической решетке плоскости пересекают лишь одну из осей кристалла, две из трех величин x^* , y^* и z^* должны быть равны ∞ , и индексы Миллера равны (100), (010) или (001) (используются круглые скобки). Все плоскости, параллельные плоскостям элементарной ячейки, описывают одинаковыми индексами независимо от того, где они пересекают оси координат (хотя требуются различные значения n , чтобы избавиться от дробей). Изменение знака индекса Миллера для всех трех плоскостей не вводит новой плоскости и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = (hkl)$. С другой стороны, $(hkl) \neq (\bar{h}kl) \neq (h\bar{k}l)$, и эти индексы соответствуют трем кристаллографически различным (непараллельным) плоскостям решетки. Отметим, что обозначение $[uvw]$ (квадратные скобки) используется для определения направлений, а индексы (hkl) (круглые скобки) – плоскостей решетки. Для описания семейства геометрически эквивалентных (но непараллельных) плоскостей используются фигурные скобки, например, $\{hkl\}$. Обратим внимание, что размерность индексов Миллера соответствует *обратной длине*, единицы измерения которой – обратные размеры элементарной ячейки. В отличие от индексов направления, общий множитель в индексах Миллера имеет вполне определенное значение. Они соответствуют дробным значениям межплоскостного расстояния в элементарной ячейке. Таким образом, индексы (422) соответствуют плоскостям, параллельным плоскостям (211), но расположенным вдвое ближе друг к другу.

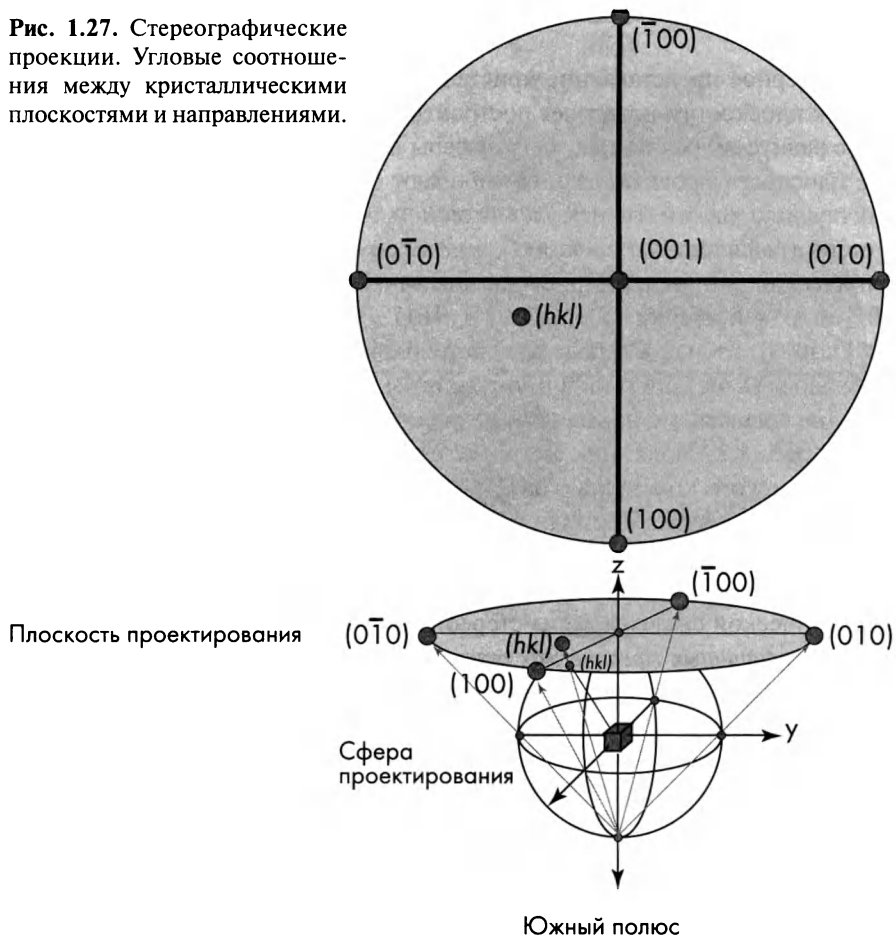
В кристаллах с *кубической решеткой* и *только в них* любое направление перпендикулярно кристаллическим плоскостям с теми же индексами Миллера. Например, направление [123] перпендикулярно плоскости (123). Это *не обязательно* выполняется для менее симметричных кристаллов. Если несколько кристаллографически различных плоскостей имеет общую прямую $[uvw]$, то говорят, что это направление является *зональной осью* этих плоскостей, а сами плоскости лежат в *общей зоне*. Имеется простой способ выяснить, лежит ли плоскость (hkl) в зоне $[uvw]$. Если она лежит в этой зоне, $hu + kv + lw = 0$.

1.2.3.4. Стереографические проекции

Иногда векторы кристаллографических плоскостей и направлений изображают подобно географическим объектам на карте. Такое изображение называют *стереографической проекцией*.

Предполагается, что кристалл находится в центре сферы. Кристаллографические направления и нормали к кристаллографическим плоскостям проектируют из центра сферы до пересечения с поверхностью сферы (рис. 1.27). Затем проводят прямые линии из южного полюса сферы через точки пересечения этих осей и нормалей к плоскостям со сферой до пересечения с плоскостью, касающейся ее в северном полюсе. Точки на экваторе сферы проектируются на окружность с радиусом, равным диаметру сферы. Все точки северного полушария проектируются внутрь этого круга, а точки южного полушария проектируются за его пределы. Изменением направления проектирования (из северного полюса на плоскость, касающуюся ее в южном полюсе) получаем проекции точек южного полушария. В последнем случае получаемые точки проекции обозначаются открытыми кружками, чтобы отличить их от проекций точек северного полушария. Такая процедура позволяет избежать использования внешней области круга проектирования.

Рис. 1.27. Стереографические проекции. Угловые соотношения между кристаллическими плоскостями и направлениями.



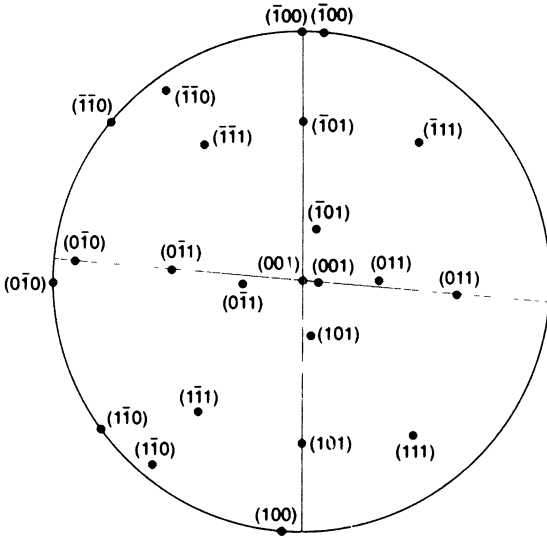


Рис. 1.28. Стереографическое проектирование решетки триклинного кристалла. Обратим внимание, что нормали к граням элементарной ячейки, обозначаемые индексами Миллера (100), (010) и (001), не совпадают с осями [100], [010] и [001] элементарной ячейки.

Двумерное представление кристаллографических направлений и нормалей к плоскостям позволяет построить стереографическую проекцию на круг с радиусом, равным диаметру сферы проектирования. Обычно в качестве плоскости проектирования выбирают одну из плоскостей симметрии (как правило, одну из граней элементарной ячейки). Рис. 1.28 демонстрирует стереографическую проекцию *наименее* симметричной *триклинной* кристаллической системы. На рисунке показаны проекции осей [100], [010] и [001] и граней ячейки (100), (010) и (001). Плоскость (001) содержит оси [100] и [010], а зона [001] содержит нормали к плоскостям (100) и (010). Как отмечалось выше, для триклинной системы кристаллографические направления не совпадают с нормальными к плоскостям с теми же индексами.

На рис. 1.29 показаны *стереограммы* (стереографические проекции) для кубического кристалла с плоскостями проектирования, параллельными плоскостям куба. Нормали к плоскостям и кристаллографические направления с одинаковыми индексами совпадают, также как и точки кристаллографических плоскостей и соответствующие зоны. Высокая симметрия кубической системы делит стереограмму на 24 геометрически эквивалентных *единичных сферических треугольника*. Южное полушарие не рассматривается, поскольку в кубическом симметричном кристалле изменение направления не изменяет его. Каждый из этих треугольников, ограниченный одной плоскостью из каждого семейства плоскостей {100}, {110} и {111}, обладает всеми элементами симметрии кубического кристалла.

Зоны, определяемые параллельными направлениями и нормальными к плоскостям, проходят через центр сферы проектирования (по определению) и пересекают сферу по окружностям, диаметр которых равен диаметру сферы. Они проектируются на стереограмму в виде секторов наибольших

Рис. 1.29. Стереографическая проекция кубического кристалла на плоскость грани куба. Проекция состоит из 24 единичных сферических треугольника, ограниченных большой окружностью, и каждый треугольник содержит все элементы симметрии кристалла.

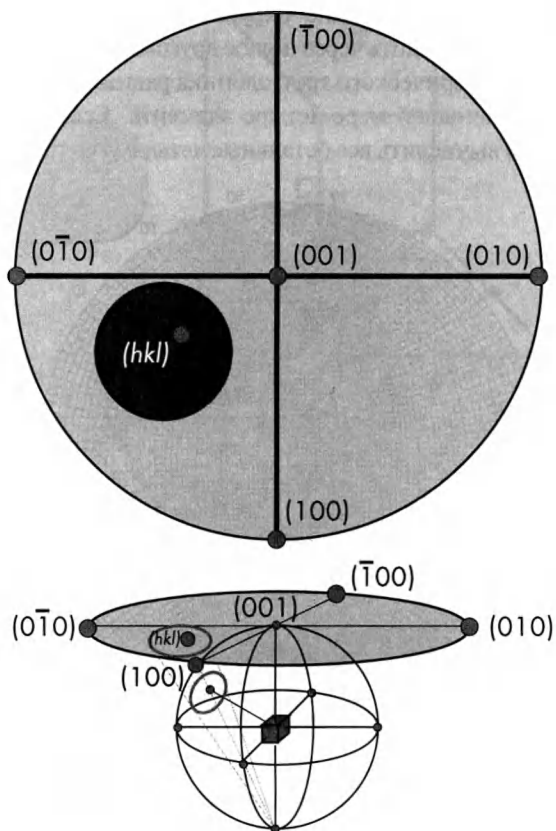
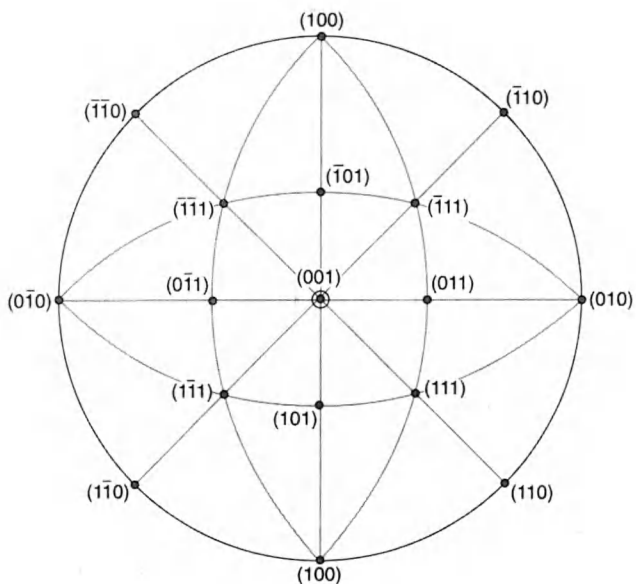


Рис. 1.30. Конус направлений, имеющих постоянный угол к направлению, проектируется на стереограмму в виде малой окружности.

окружностей, называемых *большими окружностями*. Их *максимальная* кривизна равна кривизне стереограммы. *Минимальная* кривизна большой окружности равна нулю, и она соответствует плоскостям, след которых представляет собой прямую линию, проходящую через центр стереографической проекции. Края любого сферического треугольника всегда представляют собой большие окружности.

Другая особенность стереографических проекций состоит в том, что конус направлений, имеющих определенный угол к некоторому кристаллографическому направлению или к нормали к плоскости, также имеет вид окружности. Эти окружности называют *малыми окружностями* (хотя ось конуса проектируется не в центр круга на стереограмме, рис. 1.30). Таким образом, угловой масштаб стереографической проекции искажен, что иллюстрируется стандартной *сеткой Вульфа* (рис. 1.31), на которой *широта* определяет угловой размер *малых окружностей*, а *долгота* — угловой размер *больших окружностей*. Эта сетка аналогична координатам на географической карте.

Свойства *сферических треугольников*, ограниченных большими окружностями, описываются рядом геометрических теорем. Например, сумма углов треугольника превышает 2π . Отметим, что стороны треугольника имеют угловые размеры. Большие окружности, пересекающиеся под прямым углом, должны проходить через полюс другого круга. Если более одного из шести элементов сферического треугольника равны прямому углу, то прямому углу равны по меньшей мере четыре элемента. Если известны значения двух углов, можно вычислить все остальные четыре угла треугольника. Если стороны сфе-

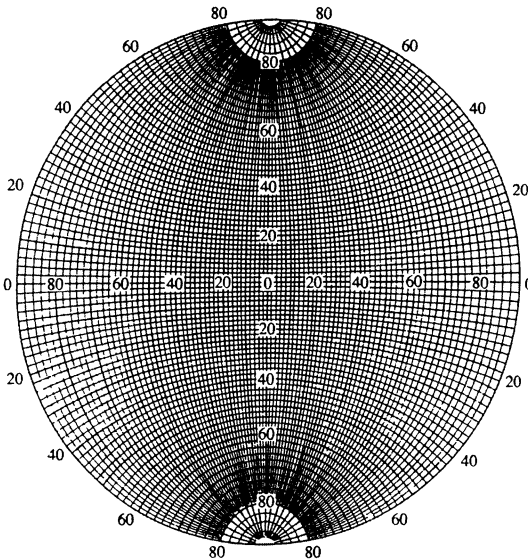


Рис. 1.31. Координаты Вульфа определяют угловые размеры на стереограмме малыми окружностями по широте и большими окружностями — по долготе.

рического треугольника равны a , b и c , а противолежащие им углы A , B и C , то выполняются соотношения $\sin a / \sin A = \sin b / \sin B = \sin c / \sin C$ (рис. 1.32).

Гексагональные и ромбоэдрические кристаллы имеют специальный способ описания, так как для них индексы Миллера и направления не отражают симметрии кристалла. Для описания этих кристаллов в плоскость основания гексагональной элементарной ячейки вво-

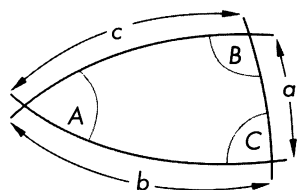


Рис. 1.32. Все шесть элементов сферического треугольника имеют размерность угла. Величины этих углов связаны тригонометрическими соотношениями (детали в тексте).

дится дополнительная ось. Три оси a_1 , a_2 и a_3 ориентированы под углами 120° друг к другу, а ось «с» перпендикулярна им (рис. 1.33). Добавочная ось u описывается четвертым индексом Миллера i , определяющим плоскость $(hkil)$, где $h + k + i = 0$. Стереограмма гексагонального кристалла цинка приведена на рис. 1.34. Угловое расстояние между полюсами и ее центром, осью «с» $[0001]$, зависит от отношения c/a . Кристаллографические плоскости гексагональной решетки также описываются четырехзначными индексами Миллера. Например, плоскости $(10\bar{1}0)$ и $(1\bar{1}00)$, очевидно, относятся к этому семейству симметрии, в то время как при трехиндексной системе обозначения (100) и $(1\bar{1}0)$ это совсем не очевидно.

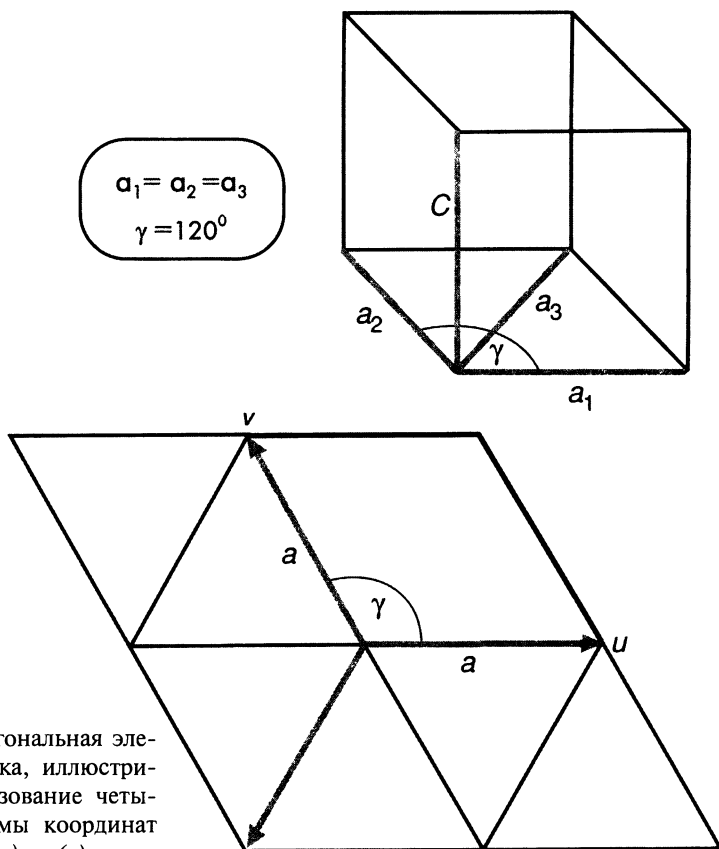


Рис. 1.33. Гексагональная элементарная ячейка, иллюстрирующая использование четырехосной системы координат $x(a_1)$, $y(a_2)$, $u(a_3)$ и $z(c)$.

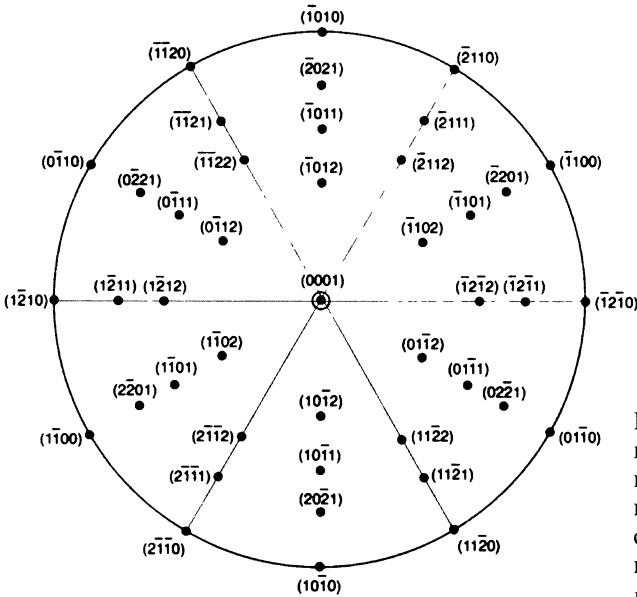


Рис. 1.34. Стереограмма кристалла цинка (гексагональная плотноупакованная структура), иллюстрирующая использование четырехзначных индексов Миллера ($hkil$).

1.3. Заключение

Термин «структура» (*микроструктура*) используется для обозначения особенностей материала, обнаруживаемых каким-либо методом исследования. Описание микроструктуры состоит в идентификации фаз (кристаллических или стеклообразных), определении их морфологии (размера зерен или частиц, а также их распределения) и химического состава. Описание структуры может быть как *качественным* («как она выглядит?»), так и *количественным* («каков размер зерен?»).

Чаще всего микроструктуру исследуют с помощью *электромагнитного излучения* или *пучка электронов* высокой энергии. В первом случае обычно используют *оптический микроскоп* или *рентгеновский дифрактометр*. В оптическом микроскопе *изображение* создается электромагнитными волнами видимого диапазона (0,4–0,7 мкм), причем оно может строиться как отраженным, так и прошедшим через образец светом. В рентгеновском дифрактометре обычно используются волны, длина которых имеет порядок межатомных расстояний (0,5–0,05 нм). В *электронном микроскопе* энергия пучка может варьироваться в широких пределах. К примеру, в *просвечивающем электронном микроскопе* энергия электронов имеет порядок нескольких сотен килоэлектронвольт (кэВ), а в *растровом (сканирующем) электронном микроскопе* она значительно ниже и равна примерно 10 кэВ.

Взаимодействие луча (пучка) с образцом может быть как *упругим*, так и *неупругим*. При упругом взаимодействии луч рассеивается без потери энергии, а сигнал исследуют методами *дифракционного анализа* (рентгена или высокоэнергетических электронов). При неупругом взаимодействии

контрастность изображения обусловлена различным поглощением радиации (например, когда одна фаза поглощает свет, а другая его рассеивает или пропускает). Неупругое взаимодействие приводит также к появлению *вторичного сигнала*. В растровом электронном микроскопе под действием пучка электронов появляются вторичные электроны малой энергии, сигнал которых и формирует изображение. Неупругое рассеяние является основой многих методов микроанализа. *Атомные номера* составляющих *химических элементов* образца могут определяться путем анализа энергетического *спектра* как первичного пучка, так и вторичного сигнала.

Многие *свойства* материала определяются его *микроструктурой*, в свою очередь зависящей от технологии его получения и обработки. Иными словами, микроструктура определяется технологией получения материала, а свойства (и не только механические) определяются микроструктурой. Понятие микроструктуры включает в себя не только детали вроде зерен и частиц второй фазы, но и различные *дефекты*, например, *поры*, *микротрещины* и некоторые нежелательные *включения*, обусловленные наличием примесей.

Способность прибора различать две близкорасположенные точки называют *разрешающей способностью* или просто *разрешением*, которая определяется длиной волны, особенностями взаимодействия излучения с образцом и свойствами последнего. Чем короче длина волны и чем больше угол приема сигнала (*апертура*), тем выше разрешение. Увеличения порядка 1000× вполне достаточно для обнаружения всех микроструктурных деталей, различимых при помощи оптического микроскопа. Дебройлевская длина волны электронов может быть намного короче межатомных расстояний в кристаллах, и поэтому просвечивающий электронный микроскоп вполне способен разрешить кристаллическую решетку. Разрешение растрового электронного микроскопа обычно ограничено неупругим рассеянием электронного пучка материалом. Оно имеет порядок нанометра при использовании сигнала вторичных электронов и лишь примерно 1 мкм при использовании характеристического рентгеновского излучения (поскольку рентген излучается всем объемом области рассеяния первичного пучка).

Некоторые методы позволяют разрешить индивидуальные атомы, в том смысле, что изображение отражает их индивидуальные особенности; однако подробное обсуждение этого вопроса выходит за рамки этой книги. Некоторые микроструктурные параметры можно охарактеризовать количественно. Примерами являются *объемная доля* второй фазы и *размер зерен* или частиц. Оба этих параметра сильно влияют на механические свойства материала. Во многих случаях структура зависит от направления (это называют *анизотропией*) или геометрического положения (*неоднородность*).

Кристаллическая структура (или ее отсутствие в аморфном материале) отражает характер химической связи. Четыре типа связи — *ковалентная, ионная, металлическая и полярная* (или *ван-дер-ваальсовская*) — определяют четыре общих класса технических материалов: *металлы и сплавы* (металлические связи), *керамики и стекла* (ковалентные или ионные), *полимеры* (полярные и ковалентные) и *полупроводники* (прежде всего ковалентные связи).

В кристаллах атомы, ионы или молекулы регулярно повторяются в пространстве. Наименьшую повторяющуюся ячейку кристалла, содержащую все элементы его симметрии, называют *элементарной ячейкой*, и каждый элемент (группа атомов) элементарной ячейки может быть представлен одной точкой ячейки. Существует 14 способов построения периодической решетки, дающих различную симметрию решетки «*решеток Бравэ*».

Направления, соответствующие различным последовательностям атомов в решетке, принято обозначать *индексами направления*, а атомные плоскости определяются нормальными к ним, задаваемыми *индексами Миллера*. Атомные направления и индексы Миллера можно представить с помощью проектирования на некоторую плоскость. Этот метод называют *стереографическим проектированием*.

1.4. Примеры

Каждая глава данной книги заканчивается примерами исследования трех различных материалов. В первой главе мы исследуем кристаллографическую структуру этих материалов и способы построения стереографических проекций.

1.4.1. Цементит

Выше описано, как используются литературные данные для определения кристаллической структуры меди. Теперь будут рассмотрены две более сложные структуры. Первая представляет собой Fe_3C , карбид железа или цементит, который находится в равновесии с фазой $\alpha-Fe$ в большинстве сталей (см. фазовую диаграмму $Fe-C$). В таблице 1.4 приведены данные для Fe_3C , взятые из справочника Пирсона [1].

Таблица 1.4. Структура решетки Fe_3C согласно таблицам Пирсона [1].

Фаза	Тип структуры	Символы Пирсона пространственная группа	a, b, c (нм)	α, β, γ (°)	Атомы	Тип производящей точки	x	y	z	Occ
CFe ₃	CFe ₃	oP16	0.50890		C	4c	890	250	450	100
			0.67433		Fe1	4c	036	250	852	100
			0.45235		Fe2	8d	186	063	328	100

Отметим, что в справочнике Пирсона цементит описывается формулой CFe_3 , а не обычной химической формулой Fe_3C . Это связано с тем, что в этом справочнике все химические формулы записываются в алфавитном порядке элементов. Из таблицы следует, что CFe_3 – это особый тип структуры, которая имеет примитивную (P) орторомбическую (o) структуру с 16 атомами в элементарной ячейке. Цементит принадлежит к пространственной группе $Pnma$ и имеет три производящие точки. Одна соответствует 4 атомам углерода, а две другие атомам железа (Fe_1 и Fe_2). Точка Fe_1 производит 4 атома, а точка Fe_2 – 8, что в сумме дает 12 атомов железа. Поскольку цементит имеет стехиометрический состав, коэффициент занятия каждого участка постоянен (т.к. растворимость отсутствует или очень мала) и для каждого производящего участка коэффициент занятия равен 100%. Схематическое изображение элементарной ячейки, содержащей 16 атомов, приведено на рис. 1.35a. На рис. 1.35b приведено более привычное представление элементарной ячейки, включающее атомы четырех соседних ячеек.

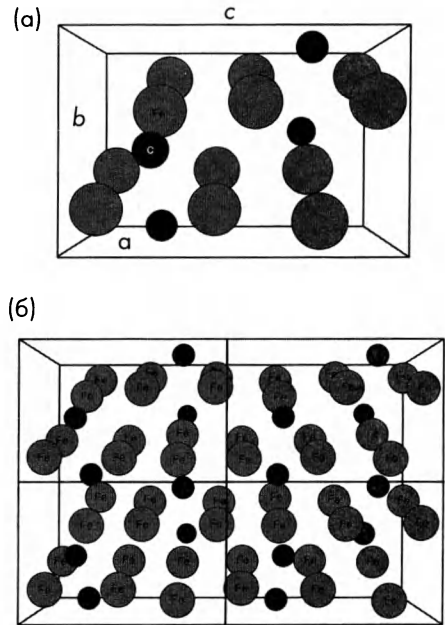


Рис. 1.35. Схематическое изображение структуры Fe_3C (цементит). Одиночная элементарная ячейка (a) и четыре соседних ячейки (b).

1.4.2. Керамическая окись алюминия

В качестве второго примера рассмотрим α -форму Al_2O_3 , известную в виде монокристалла как *сапфир*, а в поликристаллической форме – как *корунд*. α - Al_2O_3 является термодинамически устойчивой формой окиси алюминия. Взятые из справочника Пирсона [1] данные для α - Al_2O_3 приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5. Структура решетки α - Al_2O_3 согласно таблицам Пирсона [1].

Фаза	Тип структуры	Символы Пирсона пространственной группы	a, b, c (нм)	α, β, γ (°)	Атомы	Тип производящей точки				
						x	y	z	Occ	
Al_2O_3	Al_2O_3	$R\bar{3}c$	0.4754		Al	0000	0000	3523	100	
		$R\bar{3}c$	1.299		O	3064	0000	2500	100	

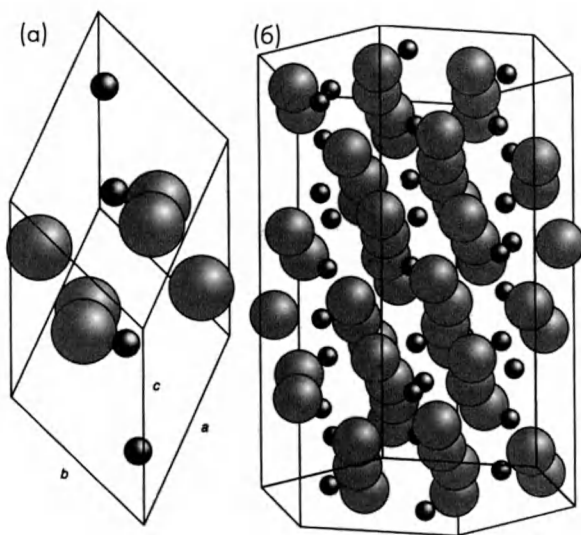


Рис. 1.36. Схематическое изображение элементарной ячейки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (a) – Ромбоэдрическая ячейка (10 атомов) и (b) – гексагональная ячейка (30 атомов).

Кристаллографические данные для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у читателя могут вызвать вопросы. В самом деле, структура ромбоэдрическая, 10 атомов в элементарной ячейке (hR10), а пространственная группа – $R\bar{3}c$. Однако приводимые *параметры решетки* соответствуют *гексагональной* элементарной ячейке ($a = 0,4754$ нм и $c = 1,299$ нм). Согласно *Международным Кристаллографическим Таблицам* [2], существует два способа описания элементарной ячейки для пространственной группы $R\bar{3}c$. Первый предназначен для *ромбоэдрической* ячейки с 10 атомами в элементарной ячейке, а второй – для *гексагонального представления* с 30 атомами в ячейке. Можно использовать и ромбоэдрическое представление структуры, однако легче все же рассматривать гексагональную элементарную ячейку несмотря на то, что не все операции симметрии гексагональной структуры применимы к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Производящие точки* в справочнике Пирсона [1] соответствуют гексагональной элементарной ячейке, и поэтому ячейка содержит 12 катионов алюминия и 18 анионов кислорода. Таким образом, общее количество атомов в элементарной ячейке равно 30. Рассматриваемая структура является стехиометрической, и оба коэффициента занятия равны 100%. Схематическое изображение ромбоэдрической и гексагональной элементарных ячеек приведены на рис. 1.36. Ниже мы будем использовать гексагональную элементарную ячейку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.4.3. Построение стереографических проекций

Теперь рассмотрим пример построения стереографических проекций. Как отмечалось выше, стереографическая проекция представляет собой карту, на которую нанесены *углы* между различными кристаллографическими направлениями и нормальными к плоскостям. Эти углы можно вычислить при помощи

различных компьютерных программ, использующих приведенные в Приложении 1 формулы. Тем не менее, стереографическое проектирование позволяет визуально представить углы между различными кристаллографическими плоскостями и направлениями. Для примера возьмем титан (Ti). α - Ti имеет гексагональную структуру со следующими параметрами решетки: $a = 0,29504$ нм и $c = 0,46833$ нм. Стереографические проекции (угловые соотношения) для кубических элементарных ячеек не зависят от параметров решетки, но для других структур такая зависимость существует (см. уравнения в конце этой книги). Поэтому для построения стереографических проекций нам требуются параметры решетки α - Ti . Рис. 1.37 демонстрирует стереографическую проекцию для α - Ti с плоскостью (0001) в центре проекции. В качестве центра проекции можно выбрать любую кристаллографическую ось или нормаль к плоскости. Допустим, мы хотим выяснить, какие плоскости ориентированы под углом 90° к плоскости основания (0001). Для этого нужно нарисовать большую окружность (используя координатную сетку Вульфа или компьютерную программу). В нашем случае большая окружность соответствует периметру стереографической проекции. Заметим, что все плоскости с индексами ($hki0$) перпендикулярны (0001). Все очень просто!

Теперь найдем плоскости, ориентированные под углом 90° к направлению $[11\bar{2}2]$. Для этого снова нарисуем большую окружность с центром в $[11\bar{2}2]$ (рис. 1.38). Важно отметить, что направление $[11\bar{2}2]$ и плоскость $(11\bar{2}2)$ на проекции не совпадают, так как в гексагональной решетке плоскость $[11\bar{2}2]$ и направление $[11\bar{2}2]$ не перпендикулярны. Большая окружность проходит через полюсы (нормали) всех плоскостей, перпендикулярных направлению $[11\bar{2}2]$.

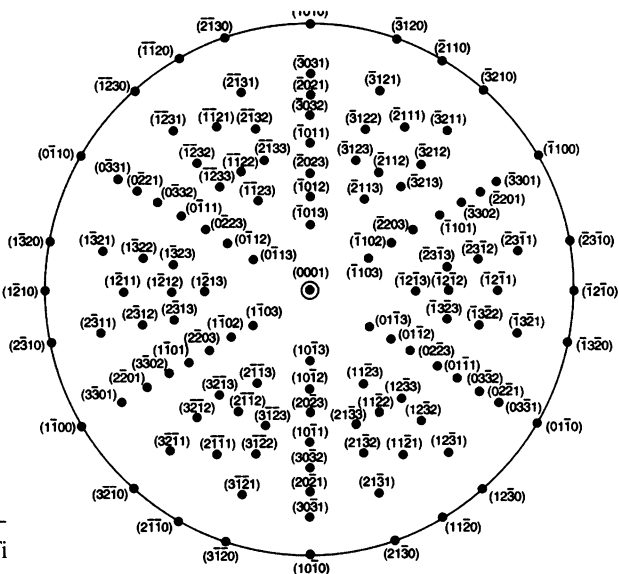


Рис. 1.37. Стереографическая проекция α - Ti (гексагональная ячейка).

1.5. Задачи

- 1.1. Приведите *три* примера *микроструктурных особенностей* поликристаллического гетерофазного материала. В каждом случае дайте один пример физических или механических свойств, чувствительных к этой структурной особенности.
- 1.2. Приведите *три* примера *технологических дефектов* материала.
- 1.3. Опишите отличия *упругого* и *неупругого* рассеяния пучка твердым телом.
- 1.4. Что такое *дифракционный спектр*?
- 1.5. Приведите *три* примера *структурно-чувствительных* и *структурно-нечувствительных* свойств твердых тел.
- 1.6. Какое увеличение необходимо для того, чтобы увидеть глазом следующие детали:
 - (а) отверстие диаметром 1 мм в бусинке;
 - (б) зерна диаметром 10 мкм в медном сплаве;
 - (в) соседние плоскости решетки с периодом 0,1 нм в кристалле керамики?
- 1.7. Почему разрешающая способность электронного микроскопа намного выше, чем *оптического*?
- 1.8. В какой степени мы можем утверждать, что видим «реальные» особенности микроструктуры?
- 1.9. Приведите *три* примера *параметров микроструктуры*. В каждом случае дайте пример количественной связи этих параметров со свойствами материала.
- 1.10. Дайте определение терминов «*симметрия*», «*кристаллическая решетка*» и «*точка решетки*».
- 1.11. Какие особенности кристаллической решетки описываются индексами направления $[uvw]$ и индексами Миллера (hkl) ?
Примечание: будьте осторожны, нужно *точное* определение!
- 1.12. Используя данные из соответствующей литературы, определите *элементарную ячейку* и положения атомов в следующих кристаллах:
 - (а) Al ;
 - (б) $\alpha-Ti$;
 - (в) $\alpha-Fe$;
 - (г) TiN .
- 1.13. Используя кристаллографические данные для алюминия, которые Вы получили при ответе на предыдущий вопрос, вычислите *минимальное* расстояние между соседними атомами в кристалле алюминия. Сравните эту величину с диаметром атома алюминия в Периодической таблице Менделеева. *Какое* кристаллографическое направление (или плоскость) Вы использовали и *почему*?
- 1.14. Найдите общее количество эквивалентных плоскостей в кубической решетке (*коэффициент мультипликативности*) для следующих семейств:
 - (а) $\{100\}$;
 - (б) $\{110\}$;
 - (в) $\{111\}$;
 - (г) $\{210\}$;
 - (д) $\{321\}$.

- 1.15. Вычислите расстояние между плоскостями $[\bar{1}012]$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d -расстояние). Повторите вычисления для плоскостей $[\bar{1}0\bar{1}2]$. Являются ли эти плоскости кристаллографически эквивалентными?
- 1.16. Сравните *планарную плотность* (количество атомов на единицу площади) для следующих плоскостей в гранецентрированной кубической решетке:
(a) $\{100\}$; (b) $\{110\}$; (c) $\{111\}$.
Какая из этих плоскостей имеет самую большую плотность?
- 1.17. Проведите такие же вычисления для объемцентрированного кристалла.

Литература

1. P. Villars, L.D. Calvert, *Pearsons's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol.1-3, American Society for Metals, Metals Park, OH (1985).
2. T. Hahn (ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol.A: *Space-Group Symmetry*, Kluwer Academic, Dordrecht (1992).
3. C. Barrett and T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon, Oxford, (1980).

ГЛАВА 2

ДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Взаимодействие излучения с материалом может быть как упругим, так и неупругим. В случае *упругого* взаимодействия энергия и длина волны не меняются, а взаимодействие волны с атомами кристаллической решетки приводит к ее дифракции и преимущественному рассеянию в некоторых направлениях. Пример *дифракционного спектра* приведен на рис. 2.1. Направление (углы) и интенсивность дифракционных максимумов (рефлексов) определяются параметрами кристаллической структуры. Углы дифракционных максимумов зависят от геометрической структуры точечной решетки Бравэ и размеров элементарной ячейки, а их интенсивность — от атомных номеров и структуры решетки.

Имеется два способа анализа дифракционного спектра. Кристалл может быть идентифицирован путем сравнения полученного спектра со стандартными дифракционными спектрами. Дифракционный спектр является своего рода «отпечатком пальцев» кристаллической структуры, и обычно он позволяет вполне однозначно идентифицировать кристаллические фазы. Второй вариант используют, когда анализируют новую структуру, а спектр не похож на табличные спектры. В этом случае экспериментальный спектр сравнивают с результатами теоретического расчета, полученными на основании некоторой модели кристаллической ячейки. Степень «согласия» вычисленного спектра с экспериментальными данными называют *степенью соответствия*. Она определяет надежность соответствия модели исследуемой кристаллической структуре.

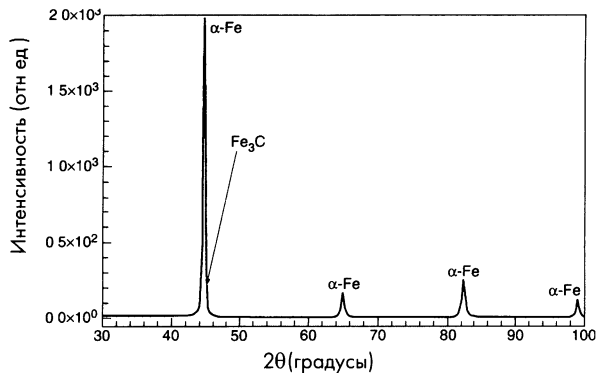


Рис. 2.1. Дифракционный спектр стали, содержащей 0,4% С (α -излучение CuK длиной 0,154 нм); большинство пиков обусловлено объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой α -Fe.

Экспериментально спектр сначала сравнивают с эталонными данными, но, если обнаруживаются серьезные несоответствия, необходимо строить модель кристаллической решетки, способную объяснить полученные результаты. В последние годы появились компьютерные программы, помогающие интерпретировать кристаллографические данные и сокращающие рутинную работу.

2.1. Рассеяние излучения кристаллами

Основным условием возникновения дифракционных пиков является сопоставимость длины волны радиации и межатомного расстояния. Практически, для изучения структуры кристаллической решетки используются рентген, высокоэнергетичные электроны и нейтроны. Хотя источник нейтронов найти вполне реально, они используются лишь в малом количестве лабораторий. По этой причине настоящая книга ограничена обсуждением рассеяния лишь *рентгена* и пучка *электронов*, хотя теория рассеяния не зависит от природы радиации.

Размеры образца определяются типом радиации. Все материалы прозрачны для нейтронного излучения, и нужно использовать образцы толщиной в несколько сантиметров. С другой стороны, большинство технических материалов сильно поглощает рентген с длиной волны порядка 0,1 нм, и для получения рентгеновских спектров достаточно *субмиллиметровых* поверхностных слоев мелких порошков или кристаллов. В просвечивающем микроскопе используют *пучки электронов* энергией в нескольких сотен килоэлектронвольт. Пучки такой энергии испытывают сильное неупругое рассеяние, если толщина образца превышает десятую долю микрона. Поэтому образцы в просвечивающем электронном микроскопе имеют субмикронную толщину. Таким образом, хотя дифракция нейтронов, рентгена или электронов осуществляется той же самой кристаллической структурой, рассеяние производится различным объемом материала. Как следствие, образцы сильно отличаются по размерам и процедуре подготовки.

2.1.1. Уравнения Лауэ и уравнение Брэгга

Рассмотрим одномерный массив атомов, на который под углом α_0 падает волна длиной λ . Если угол рассеяния волны равен α , между двумя соседними лучами, рассеянными различными атомными плоскостями (рис. 2.2), появляется разность хода, равная $\Delta = y - x = a (\cos \alpha - \cos \alpha_0)$, где a – расстояние между атомными плоскостями. Два луча, рассеянные соседними атомами, усиливают друг друга, если $\Delta = h \lambda$, где h – целое число. Теперь рассмотрим *трехмерную* кристаллическую решетку, состоящую из регулярно расположенных атомов, находящихся в углах примитивной элементарной ячейки с размерами a , b и c . Рассеянный и падающий лучи будут иметь одну фазу при выполнении трех условий, известных как уравнения Лауэ:

$$\Delta = a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda \quad (2.1a)$$

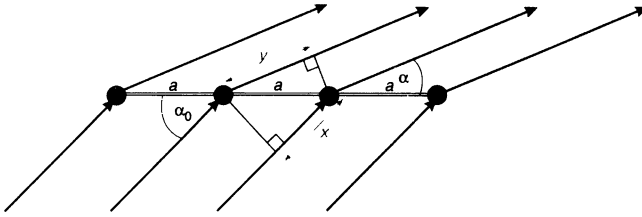


Рис. 2.2. Если разница оптического пути двух соседних лучей, рассеиваемых рядом эквидистантных точек, равна целому числу длин волн, лучи имеют одну фазу и усиливают друг друга.

$$\Delta = b (\cos \beta - \cos \beta_0) = k \lambda \quad (2.1b)$$

$$\Delta = c (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l \lambda \quad (2.1c)$$

Углы $\alpha, \beta, \gamma, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ определяют направления падающей волны и дифракционных максимумов относительно *элементарной ячейки* кристалла. Ниже будет показано, что выбор целых чисел hkl , совпадающих с обозначениями *индексов Миллера*, не является случайным.

Эквивалентная, но более удобная форма описания углов рефлексов, называется *уравнением Брэгга*:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.2)$$

где n – целое число, λ – длина падающей волны, d – расстояние между плоскостями кристаллической решетки, «ответственными» за дифракционный максимум, а θ – угол между падающим лучом и плоскостью решетки (рис. 2.3). Уравнение Брэгга выводится в предположении, что плоскости атомов, ответственные за дифракционный пик, ведут себя как частично отражающие зеркала, а угол падения θ равен углу отражения. Это оправдано тем, что для рентгеновского излучения коэффициент преломления практически совпадает с единицей. Разница оптического пути между лучами, отраженными двумя соседними плоскостями, равна $x - y$ (рис. 2.3). Угол между падающим и отраженным лучом равен 2θ , и $y = x \cos 2\theta$. Учитывая, что $\cos 2\theta = 1 - 2 \sin^2 \theta$ и $x \sin \theta = d$, где d – расстояние между атомными плоскостями, получаем $x - y = 2d \sin \theta$. Расстояние d между отражающими плоскостями определяется индексами Миллера плоскостей и параметрами кристаллической решетки. Обобщенное уравнение Брэгга имеет вид:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} = (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{22}kl + 2S_{31}lh), \quad (2.3)$$

где V – объем элементарной ячейки:

$$V = abc \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}. \quad (2.4)$$

Константы S_{ij} задаются соотношениями:

$$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha, \quad (2.5a)$$

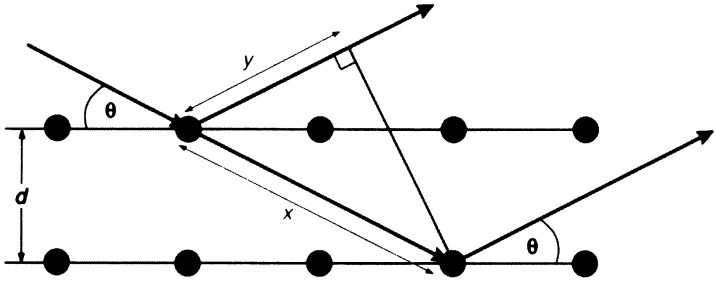


Рис. 2.3. Если плоскости атомов ведут себя как полупрозрачные зеркала и угол падения равен углу отражения, условие сложения лучей с одной фазой (условие взаимного усиления) сводится к закону Брэгга.

$$S_{22} = c^2 a^2 \sin^2 \beta, \quad S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma, \quad (2.5b)$$

$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma), \quad (2.5c)$$

$$S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha), \quad (2.5d)$$

$$S_{31} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta), \quad (2.5e)$$

Для орторомбической решетки $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, и эти соотношения сводятся к уравнению:

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2, \quad (2.6)$$

где $V = abc$.

В уравнении Брэгга (2.2) целое n описывает порядок дифракционного максимума. Максимум первого порядка hkl ($n = 1$) соответствует разности хода лучей, равной одной длине волны (для плоскостей (hkl)). Рефлекс второго порядка соответствует разнице хода, равной двум длинам волны. Однако разность хода для рефлекса второго порядка d_{hkl} соответствует разнице хода в одну длину волны для плоскостей, расстояние между которыми равно половине d_{hkl} , т.е. плоскостям с индексами Миллера $(2h \ 2k \ 2l)$. Поэтому максимумы n -ого порядка принято обозначать как соответствующие плоскостям, расположенным на расстоянии d_{hkl}/n . Они имеют индексы Миллера $(nh \ nk \ nl)$. Уравнение Брэгга в этом случае имеет вид $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, где нижний индекс hkl относится к n -ному порядку рефлекса hkl . Например, d_{110} , d_{220} и d_{440} соответствуют отражающим плоскостям первого, второго и четвертого порядка для рефлексов 110 .

2.1.2. Разрешенные и запрещенные рефлексы

Объемоцентрированная (ОЦ) или гранецентрированная (ГЦ) решетки Бравэ имеют плоскости, отражение от которых для некоторых порядков отражения происходит не в фазе. В объемоцентрированной кубической (ОЦК) решетке (рис. 2.4) точки $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ рассеивают в фазе для всех порядков 110 отражений, но оказываются в противофазе для нечетных порядков 100 отражений (100 , 300 , 500 и т.д.), что соответствует *запрещенным*

рефлексам. Полезно привести список *разрешенных отражений* для примитивных ОЦК и ГЦК-решеток Бравэ в зависимости от суммы $h^2 + k^2 + l^2$ (таблица 2.1). Для кубической симметрии набор дифракционных максимумов описывается законом Брэгга, который сводится к уравнению $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 2a \sin \theta / \lambda$. Легко заметить, что не все целые числа можно представить в виде $h^2 + k^2 + l^2$. Первым таким числом является семерка. С другой стороны, некоторые целые числа могут получаться более чем одной комбинацией отражающих плоскостей. Например, для семейств плоскостей 221 и 300 $h^2 + k^2 + l^2 = 9$, что соответствует совпадающим дифракционным максимумам при том же значении угла θ .

Таблица 2.1. Разрешенные и запрещенные рефлексы в кубических кристаллах.

1	100	—	—
2	110	—	110
3	111	111	—
4	200	200	200
5	210	—	—
6	211	—	211
7	—	—	—
8	220	220	220
9	221/300	—	—
10	310	—	310
11	311	311	—
12	222	222	222
13	320	—	—
14	321	—	321
15	—	—	—
16	400	400	400

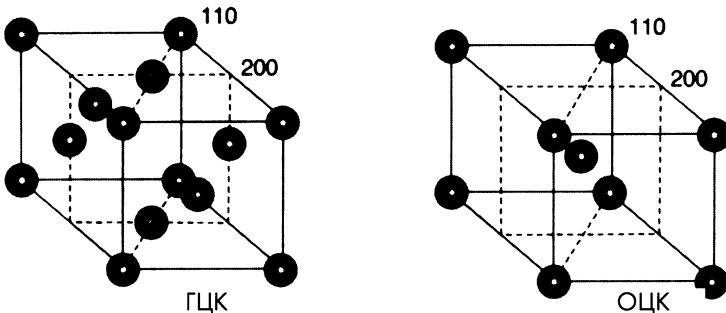


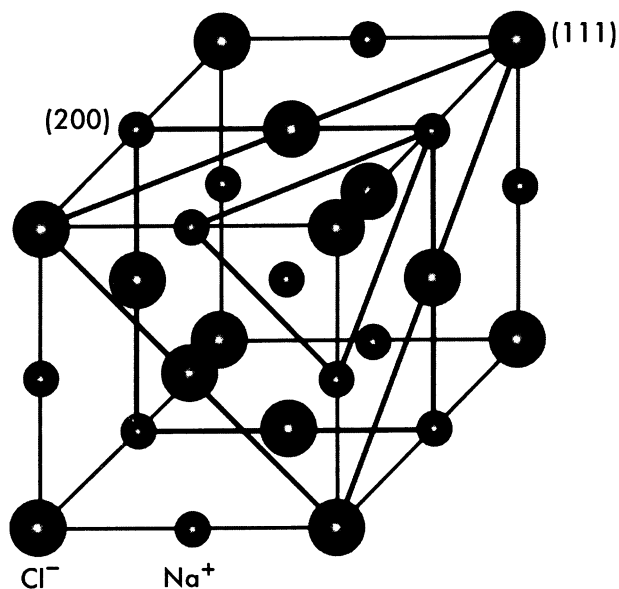
Рис. 2.4. ГЦК- и ОЦК-решетки содержат плоскости, которые подавляют некоторые дифракционные рефлексы.

Существуют простые правила для определения запрещенных рефлексов. В ГЦК-решетке индексы Миллера *разрешенных рефлексов* должны быть или *все* нечетными или *все* четными, а для запрещенных рефлексов индексы смешанные. В ОЦК-решетке разрешенные максимумы имеют четную сумму индексов Миллера $h + k + l$, а запрещенные — нечетную сумму.

Иногда последовательность дифракционных пиков сразу позволяет идентифицировать тип решетки Бравэ. Например, два набора парных максимумов (111 и 200, а затем 311 и 222) характерны для ГЦК-решетки. Однако гораздо чаще для определения кристаллической симметрии образца приходится тщательно измерять параметры дифракционных пиков.

Часто узлы решетки соответствуют не отдельным атомам, а *группам атомов*. Интенсивность рассеяния зависит от порядкового номера атома в периодической системе (суммарного числа электронов). В ГЦК-структуре $NaCl$ (рис. 2.5) катионы натрия расположены в узлах решетки, а анионы хлора смещены из узлов на величину $1/2 0 0$. В решетке имеется два типа плоскостей. Первые содержат и катионы, и анионы (смешанные плоскости), как, например {200} и {220}, а вторые состоят из эквидистантно чередующейся последовательности чистых анионов и катионов, например, {111} и {311}. Так как катионы и анионы в смешанных плоскостях находятся в одной плоскости, они рассеивают «в фазе», и интенсивности дифракционных пиков увеличены из-за дополнительного рассеяния атомами второго типа. С другой стороны, чередующиеся плоскости катионов и анионов рассеивают «не в фазе» для всех нечетных порядков отражающих плоскостей, и интенсивность этих рефлексов понижена. Те же самые плоскости катионов и анионов рассеивают «в фазе» для всех четных рефлексов, и их интенсивность увеличена. Степень увеличения или уменьшения интенсивности рефлекса зависит от разности мощностей рассеяния, связанных с различием атомных номеров.

Рис. 2.5. В кристалле $NaCl$ каждая точка решетки соответствует одному катиону и одному аниону. Катионы и анионы компланарны в плоскостях 200 и рассеивают «в фазе», в результате чего интенсивность рефлекса 200 увеличена. Напротив, в плоскостях 111 катионы и анионы последовательно чередуются, что приводит к интерференции, и интенсивность рефлекса 111 понижена. Анионы хлора имеют вид крупных шаров.



2.2. Обратное пространство

Согласно формуле Брэгга, углы дифракционных рефлексов обратно пропорциональны расстоянию между отражающими плоскостями решетки. Для анализа дифракционной картины удобно ввести трехмерную систему координат, в которой по осям отложена *обратная длина* (нм^{-1}). Такую систему называют *обратным пространством*.

2.2.1. Построение ограничивающей сферы

Значения функции $\sin \theta$ лежат в пределах от -1 до $+1$, и согласно закону Брэгга величина $1/d$ для дифракционных максимумов *обязательно* находится в диапазоне от 0 до $2/\lambda$. Если луч распространяется вдоль оси Ox , а кристалл находится в начале координат, в обратном пространстве все возможные значения $1/d$ находятся в пределах сферы радиусом $2/\lambda$. Теперь представим себе сферу радиусом $1/\lambda$, касающуюся ограничивающей сферы и проходящую через начало координат как показано на рис. 2.6. Линия, проходящая через центр меньшей сферы – *сферы отражения* – параллельно направлению распространения дифракционного луча (составляющему угол 2θ с осью Ox), пересекает сферу отражения в точке P .

2.2.2. Векторное представление закона Брэгга

Модули волновых векторов *падающей* и *дифрагированной* волн (рис.2.6) равны $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 1/\lambda$. Обозначив вектор \mathbf{OP} как \mathbf{g} , его модуль $|\mathbf{g}| = 1/d$. Учитывая закон Брэгга $\lambda = 2d \sin \theta$ в векторном виде он имеет вид $\mathbf{k}_0 + \mathbf{g} = \mathbf{k}$. Обратим внимание, что волновые векторы \mathbf{k}_0 и \mathbf{k} *параллельны* падающему и дифрагированному лучам. Как мы увидим ниже, векторная форма записи уравнения Брэгга очень удобна.

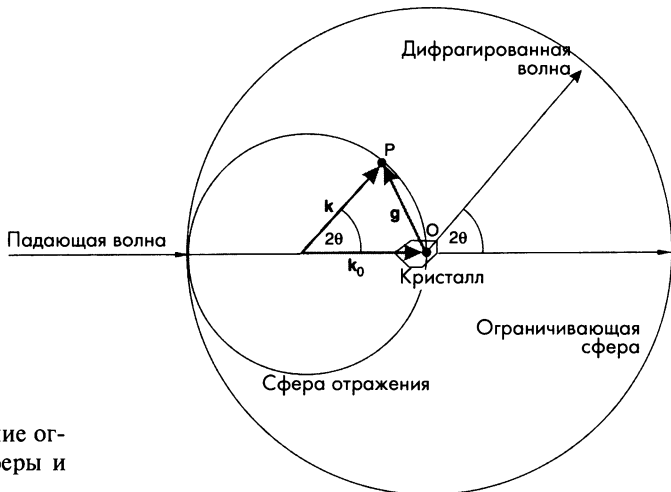


Рис. 2.6. Построение ограничивающей сферы и сферы отражения.

2.2.3. Обратная решетка

Определим *решетку* в обратном пространстве аналогично решетке Бравэ в реальном пространстве (рис. 2.7). Началом координат в обратном пространстве является центр ограничивающей сферы (000). Любой вектор обратной решетки \mathbf{g}_{hkl} , проведенный из начала координат в точку (hkl) , перпендикулярен плоскости отражения с индексом Миллера (hkl) . Длина этого вектора $|\mathbf{g}_{hkl}|$ равна $1/d_{hkl}$, и в обратном пространстве последовательность дифракционных максимумов от 1 до n представляет собой ряд *эквидистантных* точек на луче, исходящем из точки (000). Обратим внимание, что в этом представлении n может принимать *отрицательные* значения. Кроме того, если обратный вектор \mathbf{g} лежит на сфере отражения, то автоматически выполнен закон Брэгга.

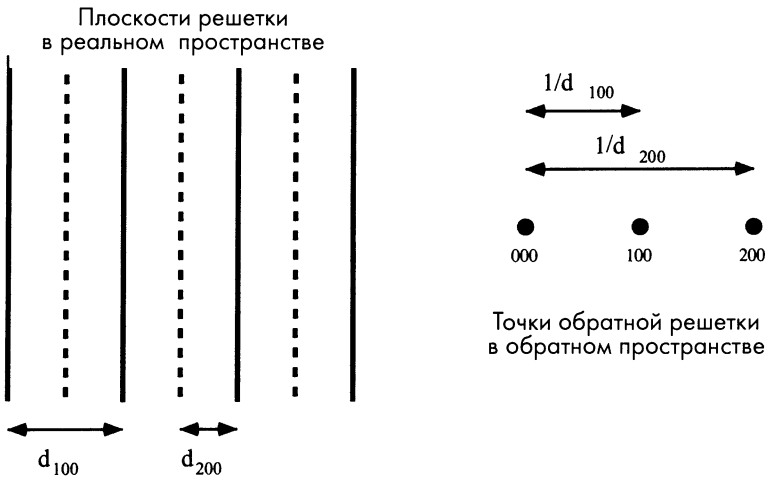


Рис. 2.7. Определение узлов обратной решетки при помощи индексов Миллера. Приведенный пример соответствует плоскостям $(h00)$ кубической решетки.

2.2.3.1. Обратная элементарная ячейка

Размеры *обратной элементарной ячейки* могут быть определены в терминах соответствующей элементарной ячейки решетки Бравэ. Общие уравнения имеют вид:

$$a^* = \frac{bc}{V} \sin\alpha; \quad b^* = \frac{ca}{V} \sin\beta; \quad c^* = \frac{ab}{V} \sin\gamma, \quad (2.7)$$

где V – объем элементарной ячейки. Важно отметить, что оси a^* , b^* и c^* элементарной ячейки в обратном пространстве не параллельны осям элементарной ячейки a , b и c в реальном пространстве. Это утверждение аналогично изложенной выше связи индексов направления и индексов Миллера. Оси элементарной ячейки в реальном пространстве соответствуют индексам

направления $[100]$, $[010]$ и $[001]$, а оси обратной ячейки – индексам Миллера (100) , (010) и (001) .

Теперь читателю должно быть понятно, почему удобно определять индексы Миллера в терминах обратных длин. Это видно из сравнения обратных ГЦК и ОЦК-решеток Бравэ. На рис. 2.8 приведены две обратные решетки; запрещенные рефлексы не приведены. Размеры обеих обратных элементарных ячеек определены векторами \mathbf{g} типа 200. Обратная элементарная ячейка ГЦК-решетки содержит точку 111, типичную для ОЦК-решетки. Таким образом, обратная ячейка ГЦК-решетки имеет вид ОЦК, а обратная ОЦК-решетка выглядит как ГЦК. Узлы обратной решетки в любом направлении могут быть получены простым векторным сложением. Например, ряд 020, 121 и 222 представляет собой последовательность рефлексов вдоль линии в обратной ОЦК-решетке, разделенных длиной вектора 101. Аналогично, расстояние между последовательностью 200, 111 и 022 в обратной ГЦК-решетке равно вектору $\bar{1}11$. Любые два *непараллельных* рефлекса \mathbf{g}_1 и \mathbf{g}_2 определяют плоскость в обратном пространстве. Их общая зона \mathbf{n} и другие рефлексы, лежащие в этой зоне \mathbf{g}_3 , описываются правилами векторного и скалярного умножения $[\mathbf{g}_1 \mathbf{g}_2] = \mathbf{n}$ и $(\mathbf{n} \mathbf{g}_3) = 0$.

2.3. Рентгеновская дифракция

Наложим на *ограничивающую сферу* и *сферу отражения* узлы обратной решетки, как показано на рис. 2.9. Условия появления рефлексов определяются следующими тремя факторами:

- (а) *длиной рентгеновской волны*. Уменьшение длины волны приводит к увеличению диаметра ограничивающей сферы, и в ее пределах появляются более длинные векторы обратной решетки (с меньшими межплоскостными расстояниями);

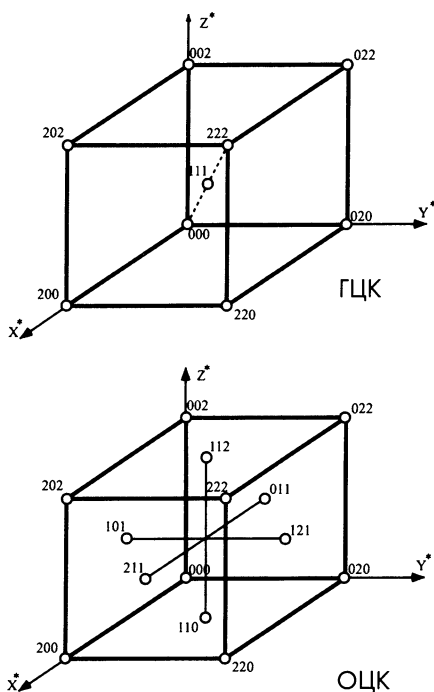


Рис. 2.8. Изображение разрешенных дифракционных максимумов ГЦК и ОЦК-решеток Бравэ в обратном пространстве. Разрешенные максимумы ОЦК-решетки в обратном пространстве выглядят как ГЦК-решетка в реальном пространстве и наоборот.

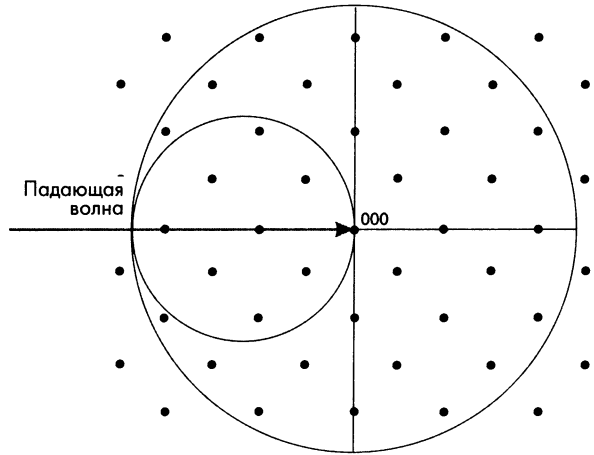


Рис. 2.9. Наложение обратной решетки на сферу отражения иллюстрирует влияние экспериментальных факторов на дифракцию.

(б) *углом падения волны.* При повороте кристалла (или рентгеновского луча относительно кристалла) сфера отражения последовательно проходит через точки обратной решетки, в результате чего различные дифракционные плоскости последовательно удовлетворяют закону Брэгга. Поворот относительно двух перпендикулярных осей позволяет пройти через все находящиеся в пределах ограничивающей сферы точки обратной решетки.

(с) *эффективным размером узлов обратной решетки.* Если условие достижения дифракционного максимума должно выполняться совершенно точно, то рефлекс предельно резок и наблюдается лишь при углах, точно удовлетворяющих закону Брэгга. Реально же узлы обратной точки решетки имеют конечный размер, определяемый размером кристалла и степенью его совершенства. Кроме того, неупругое поглощение ограничивает длину свободного пробега луча и, как следствие, объем кристалла, от которого также частично зависит когерентная дифракция лучей.

Неупругие эффекты определяются величиной *коэффициента поглощения*. Типичные значения коэффициента поглощения рентгена таковы, что длина свободного пробега имеет порядок десятков микрон, а затем начинает доминировать неупругое рассеяние. Так как типичные значения межплоскостных расстояний равны десятым долям нанометра, для крупного совершенного кристалла эффективный диаметр точки обратной решетки (определяющий погрешность значений g) имеет порядок $10^{-5} |g|$. Как следствие, параметры решетки кристалла могут быть измерены с точностью около десяти миллионных долей. Этого вполне достаточно для точного определения влияния температуры на размеры кристалла (теплового расширения), исследования влияния примесей или механической нагрузки (в частности, влияния остаточных напряжений, появляющихся при технологических процедурах или сборке деталей).

Для мелких или сильно искаженных кристаллов легко определяется диапазон углов θ , в котором наблюдаются дифракционные максимумы от определенного набора плоскостей hkl ; таким образом можно оценить *размер кристалла* или степень его совершенства.

До сих пор мы предполагали, что падающий луч *монохроматичен* и является идеально плоской волной. Влияние немонохроматичности и непараллельности можно оценить, построив сферу отражения (рис. 2.10). Если существует разница длин падающей волны, то ограничивающая сфера становится оболочкой, а сфера отражения приобретает форму полумесяца, в пределах которого выполнен закон Брэгга. Если падающий луч не строго параллелен, сфера отражения поворачивается относительно центра ограничивающей сферы на угол, равный углу расхождения падающего луча. Таким образом, закон Брэгга выполняется в пределах двух полумесяцев, изображенных на рис.2.10. Надо заметить, что эти эффекты увеличивают ошибку определения параметров решетки. Такие ошибки зависят от значения $|g|$ и угла между вектором g и направлением луча.

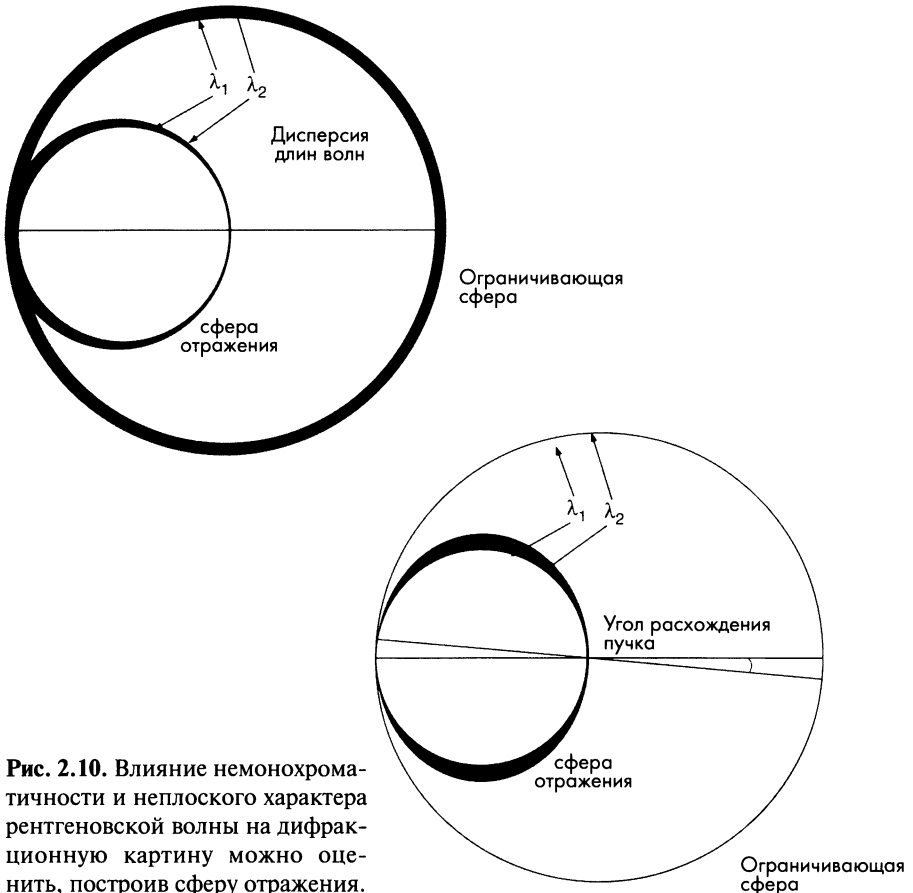


Рис. 2.10. Влияние немонохроматичности и неплоского характера рентгеновской волны на дифракционную картину можно оценить, построив сферу отражения.

2.3.1. Рентгеновский дифрактометр

Рентгеновский дифрактометр состоит из источника излучения, систем фокусировки луча и регулировки положения и ориентации образца, системы детекции и системы анализа.

Рентген получают, направив электронный пучок на металлическую мишень в вакуумной трубке. Высокоэнергетичный электрон выбивает электрон с внутренней оболочки атома мишени, и появляется незанятое состояние. Рентгеновский квант испускается в результате перехода в это состояние электрона с более высокой оболочки. Если вся энергия первичного электрона преобразуется в рентгеновский квант, то его частота ν определяется соотношением $eV = h\nu$, где h – постоянная Планка, а V – ускоряющее напряжение. Длина рентгеновской волны обратно пропорциональна его частоте ($\lambda = c/\nu$), где c – скорость света в среде, через которую распространяется рентген. Приведенное выше соотношение устанавливает верхний предел частоты, и, соответственно, минимальную длину рентгеновского фотона. Согласно приведенным выше соотношениям минимальная длина рентгеновского фотона обратно пропорциональна величине ускоряющего напряжения, и $\lambda_{min} = 1,243/V$, где λ измеряется в нанометрах, а V – в киловольтах.

Реально рентгеновские трубки излучают широкий спектр волн длиной выше λ_{min} . Интенсивность рентгена возрастает при увеличении энергии и интенсивности первичного пучка электронов, а также атомного номера мишени (т.е. количества электронов).

Непрерывный энергетический спектр излучаемого мишенью рентгена называют *белой радиацией*.

На фоне непрерывного белого излучения наблюдается ряд узких и интенсивных пиков, именуемых *характеристическими* (рис. 2.11). Характеристический рентгеновский фотон излучается при переходе электрона на незаполненную внутреннюю оболочку. Например, при переходе электрона с L-оболочки

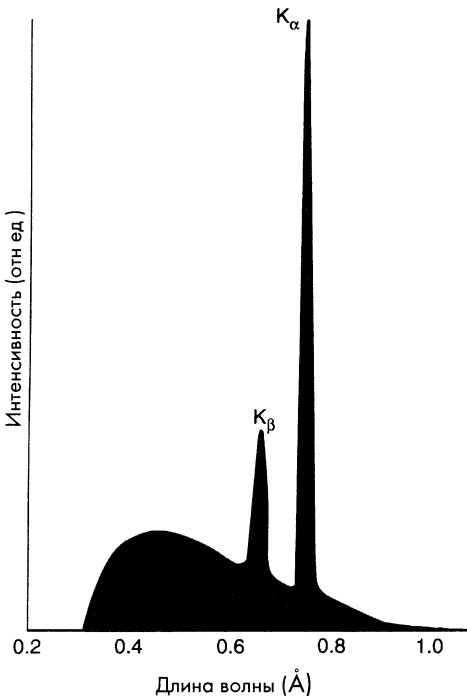


Рис. 2.11. Взаимодействие электронного пучка с атомами мишени приводит к излучению непрерывного белого рентгеновского излучения с коротковолновым порогом, соответствующим энергии первичных электронов, и набора узких характеристических рентгеновских пиков.

на незаполненную К-оболочку излучается рентгеновский фотон с энергией $E_K - E_L$, соответствующий K_α -линии *характеристического* спектра (рис. 2.12). Аналогично, переход электрона с М- на К-оболочку приводит к излучению K_β -фотона и появляется *вторая* линия К-спектра. Так как энергия атома в М-состоянии ниже, чем в L-состоянии, энергия K_β -линии выше, чем для K_α -линии характеристического спектра.

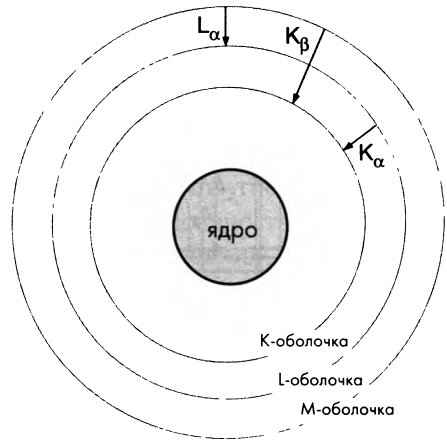


Рис. 2.12. Характеристическое излучение обусловлено переходом электрона на внутреннюю оболочку. Длина излучаемого фотона определяются типом атомов материала мишени.

Дальнейшая релаксация возбужденного атома из E_M и E_L -состояний приводит к появлению L- и M-линий характеристической радиации с большей длиной волны. Поскольку существует несколько путей заполнения L- и M-оболочек, характеристические L- и M-спектры состоят из нескольких близкорасположенных линий. Характеристический фотон может появиться, если его энергия меньше энергии первичного электрона. Энергия характеристического рентгена увеличивается при возрастании атомного номера мишени (рис. 2.13), поскольку энергия

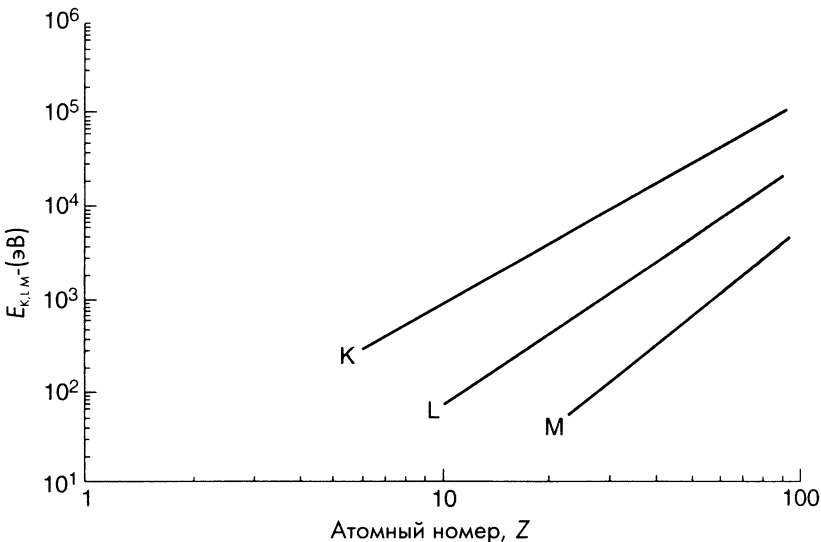


Рис. 2.13. Энергия связи электрона на внутренней оболочке увеличивается с ростом порядкового номера атома.

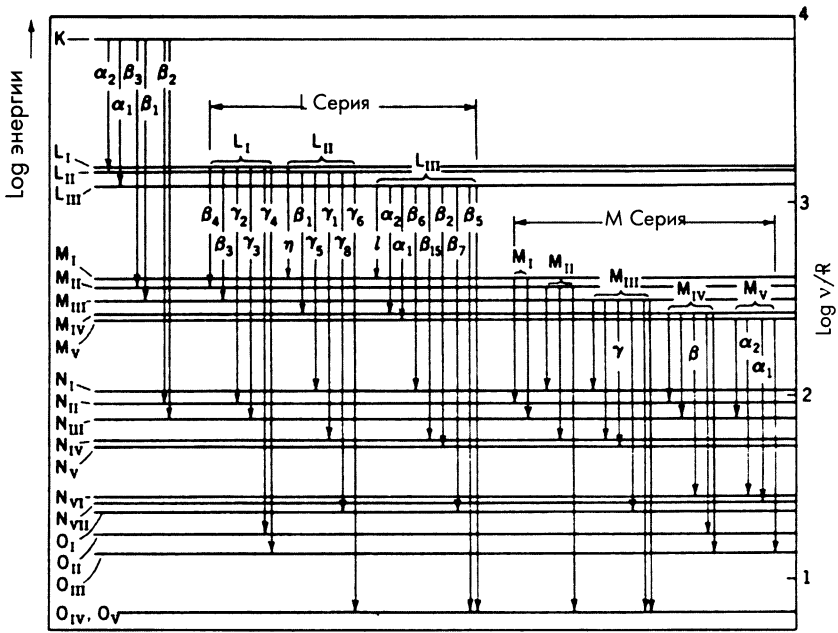


Рис. 2.14. Уровни энергии и спектр характеристического рентгена атома урана.

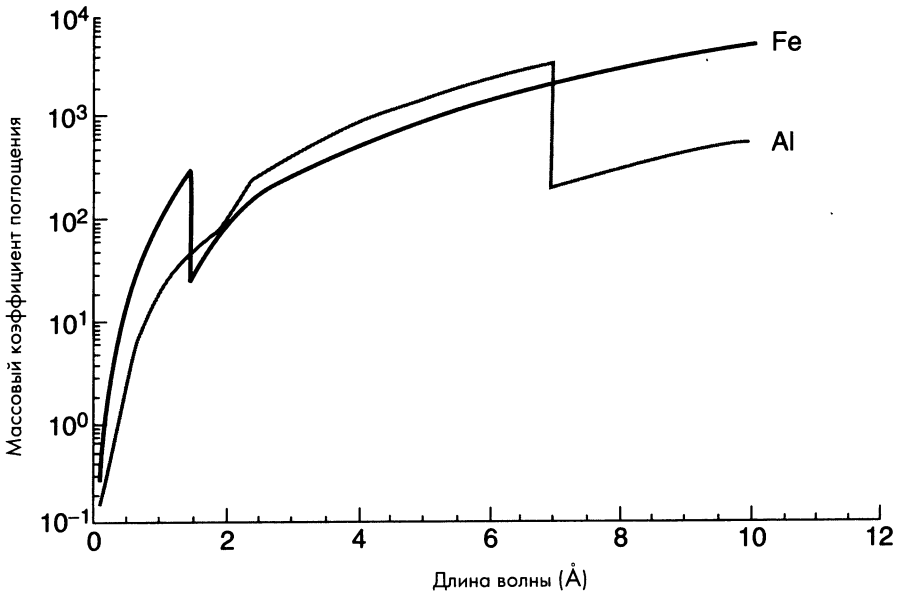


Рис. 2.15. Схематическая зависимость массового коэффициента поглощения рентгена от длины волны для железа и алюминия.

связи электрона на определенной оболочке возрастает при увеличении заряда ядра. В атомах первого ряда таблицы Менделеева заполнена *лишь* электронная К-оболочка, и в них могут возбуждаться лишь рентгеновские К-линии. В атомах с большими порядковыми номерами заполнены М- и N-оболочки, причем соответствующие линии спектра могут иметь довольно сложную структуру (рис. 2.14).

При рентгеновском дифракционном анализе неупругие потери энергии должны быть минимальны. Уменьшение интенсивности монохроматического рентгеновского луча при его распространении через образец описывается уравнением $dI/dx = -\mu I$, где μ – *линейный коэффициент поглощения*, а I – интенсивность. Поскольку поглощение часто определяется *полной массой* мишени, в таблицах обычно приводятся значения *массового коэффициента поглощения* μ/ρ , где ρ – плотность материала. Интенсивность рентгеновского излучения дается формулой:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \rho x\right), \quad (2.8)$$

На рис. 2.15 приведены графики зависимости массового коэффициента поглощения от длины рентгеновской волны для конструкционной стали и алюминиевого сплава. Менее плотный алюминий имеет более низкий линейный коэффициент поглощения практически во всем интервале длин волн. В общем, коэффициент поглощения возрастает с ростом длины волны. Однако на графиках таких зависимостей имеются скачки. Их называют *краями поглощения*, которые соответствуют длинам волн, при которых энергия фотона достигает энергетического порога ионизации электронов, находящихся на внутренней оболочке атома. Таким образом, края линий поглощения соответствуют минимальной энергии, необходимой для возбуждения характеристического рентгеновского излучения. Подобно электронам, рентген может приводить к возбуждению вторичного характеристического рентгена с более низкой энергией. Это излучение называют *флуоресцентным рентгеновским излучением*. В отличие от возбуждения электронным пучком, при возбуждении рентгеном флуоресцентное рентгеновское излучение не имеет белой компоненты.

Чтобы избежать флуоресцентной радиации и снизить поглощение, обычно выбирается рентгеновское излучение, длина волны которого немного выше (а энергия ниже) края поглощения исследуемого материала. Таким образом, излучение CuK_α ($\lambda = 0,154$ нм) не очень хорошо для исследования стали и других сплавов железа ($E_{\text{FeK}} = 7,109$ кэВ, $\lambda = 0,17433$ нм). С другой стороны, длина волны K_α излучения Со ($\lambda = 0,1789$ нм) как раз чуть выше края K_{Fe} . Это излучение позволяет получить резкие дифракционные рефлексии стали благодаря очень низкому уровню флуоресцентного фона.

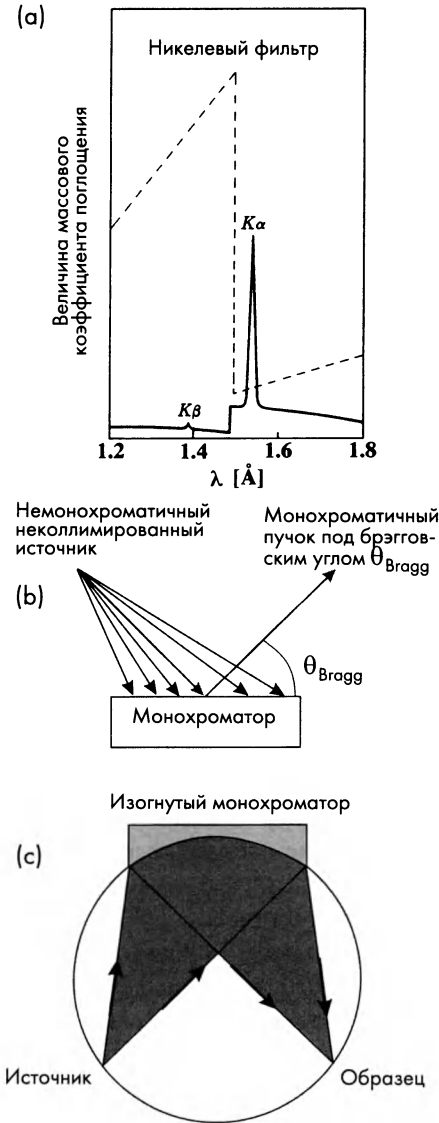


Рис. 2.16. Схема спектрометра: (а) – излучение CuK фильтруется никелевой фольгой для устранения $K\beta$ -пика; (б) – схематическое изображение кристалла (монохроматора), позволяющего выбрать определенную длину волны рентгеновского источника; (с) – схематическое изображение идеально сфокусированного спектрометра, который позволяет собрать на детекторе максимальную интенсивность сигнала.

Если используется $K\alpha$ излучение Cu , значения μ/ρ для железа и алюминия равны 46 и 67,8 соответственно. Поскольку удельные веса железа и алюминия равны 7,88 и 2,70 г/см³, интенсивность рентгеновского луча уменьшается в e раз при толщине фольги 27,6 и 54,6 мкм соответственно. Эти значения определяют толщину поверхностного слоя образца, который вносит существенный вклад в дифракционную картину при использовании $\text{CuK}\alpha$ -источника рентгена.

Для рентгеновских исследований используют монохроматическое или белое излучение. Монохроматическое K -излучение получают путем облучения металла пучком электронов. После этого луч фильтруют фольгой, сильно поглощающей β -компоненту излучения и не поглощающей α -компоненту. Этого достигают с помощью фильтра, край поглощения которого лежит точно между $K\alpha$ и $K\beta$ линиями. Например, в случае мишени меди ($E_{\text{CuK}} = 0,138$ нм) никелевый фильтр ($E_{\text{NiK}} = 0,1488$ нм) пропускает $K\alpha$ луч Cu (0,154 нм), но не пропускает $K\beta$ -луч (рис. 2.16а, 2.16б).

Еще более высокую степень монохроматичности рентгеновского луча можно получить с помощью монокристалла, ориентированного так, чтобы условия дифракционного максимума выполнялись лишь для характеристической $K\alpha$ -линии. Полученный монохроматичный луч можно использовать в качестве рентгеновского источника. Наконец, кристалл монохроматора может быть изогнут в

сектор окружности (рис. 2.16с), чтобы для любого луча, идущего от линейного источника, выполнялись брэгговские условия, а дифрагированный луч фокусировался на образце.

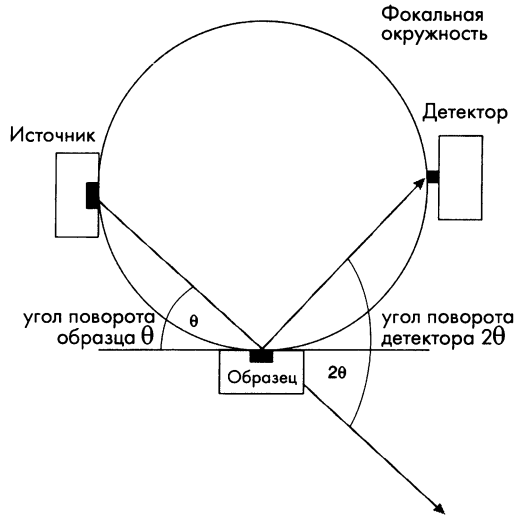


Рис. 2.17. Схематическое изображение установки Брэгга–Бренгано. Образец помещается на предметный столик гониометра, который может вращаться относительно одной или нескольких осей, а датчик перемещается по окружности таким образом, чтобы на него фокусировался дифрагированный луч.

Рентгеновский спектр обычно регистрируют путем вращения детектора рентгена относительно образца, который устанавливается на платформе гониометра. Гониометр позволяет поворачивать образец относительно одной или нескольких осей (рис. 2.17). Чтобы использовать всю потенциальную разрешающую способность метода (определяемую шириной дифракционных пиков), прибор нужно откалибровать, а плоскость дифрактометра установить и выровнять с точностью не менее $0,01^\circ$. Точная ориентация образца имеет огромное значение, особенно при фокусировке дифрактометра, так как любой его поворот приводит к изменению брэгговского угла отражения (параграф 2.4.5). Если источник рентгена неподвижен, а образец перемещается по окружности для изменения угла θ (рис.2.17), угловая скорость движения детектора должна быть вдвое выше скорости образца.

Используют различные методы регистрации рентгеновского излучения (включая фотопленку), причем наиболее широко распространены *пропорциональные счетчики*, в которых фотон ионизирует разреженный газ, образуется ионное облако и измеряется его заряд. В пропорциональном счетчике полный заряд образующегося импульса тока пропорционален энергии фотона. В настоящее время пропорциональные счетчики определяют энергию рентгеновского фотона с точностью не хуже 150 эВ. Их можно использовать для устранения белой фоновой радиации. К сожалению, они не позволяют разрешить K_α - и K_β -пики. Пропорциональные счетчики имеют время запаздывания, связанное с длиной импульса, и поэтому в течение этого времени (примерно микросекунды) второй фотон они не регистрируют. Это устанавливает верхний предел скорости подсчета импульсов.

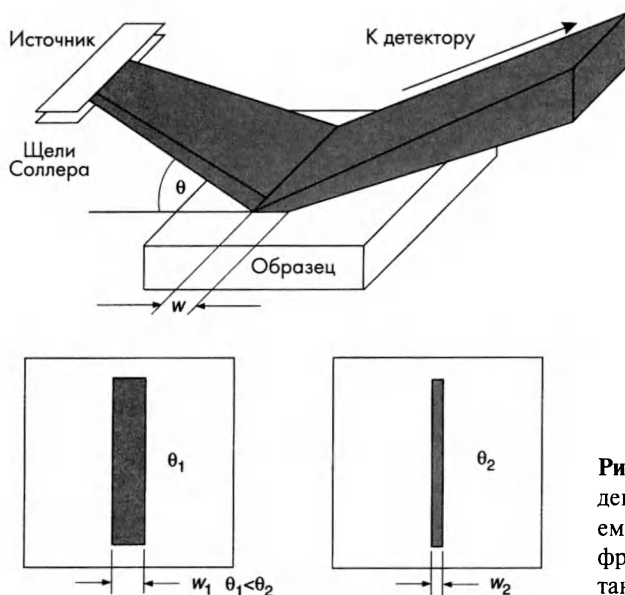


Рис. 2.18. Влияние угла падения θ на площадь облучаемой поверхности для дифрактометра Брэгга–Брентано.

При большой мощности рентгеновского излучения интенсивность пика может быть занижена.

Толщина образца в рентгеновском дифрактометре определяется массовым коэффициентом поглощения, а его поперечные размеры зависят от типа дифрактометра. Для автоматизированных порошковых дифрактометров Брэгга–Брентано ширина луча равна примерно 10 мм, а длина освещаемой зоны зависит от угла падения, изменяясь в пределах от 1 до 7 мм (рис. 2.18). Размер освещаемой области образца определяется шириной щели Соллера. При фиксированной ширине щели размер освещаемой области уменьшается при увеличении угла θ . В некоторых дифрактометрах имеется автоматическая компенсация ширины щели, увеличивающая ширину луча при увеличении угла падения. В этом случае длина освещаемой области постоянна, но эффективный объем рабочего материала при увеличении угла падения возрастает. Как следствие, при точных расчетах нужно учитывать зависимость интегральной интенсивности пика от величины рабочего объема.

2.3.2. Порошковая дифракция — частицы и поликристаллы

Диаметр зерен обычно намного меньше размера облучаемой области. Это справедливо и для порошковых образцов, уплотненных или имеющих вид дисперсных частиц. Термин *порошковая дифракция* относится не только к виду образца, но и к методу анализа полученных результатов. Например, его используют для *поликристаллических* образцов, результаты испытания которых интерпретируются стандартным методом анализа порошков.

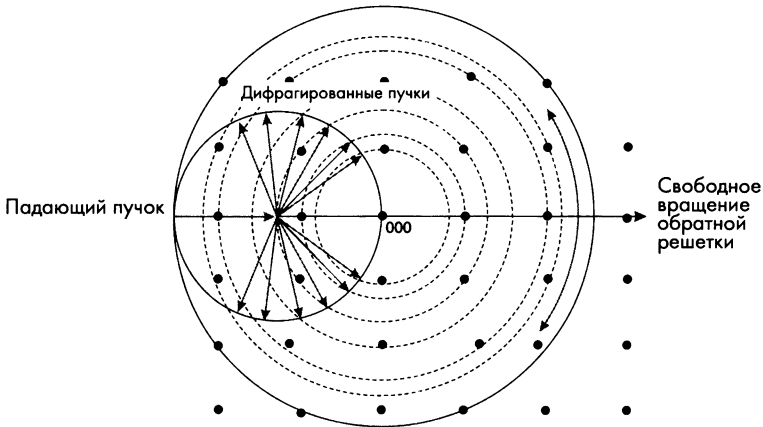


Рис. 2.19. При порошковом методе дифракции случайное изменение ориентации различных кристаллов в поликристаллических образцах можно описать вращением обратной решетки относительно центра ограничивающей сферы. Каждый вектор обратной решетки внутри ограничивающей сферы производит сферическую поверхность, пересечение которой со сферой отражения образует ряд конусов разрешенных максимумов, соответствующих монокристаллам, ориентированным под углом 2θ к направлению луча.

Если предположить, что зерна ориентированы случайно, а их размер намного меньше сечения луча, в обратном пространстве волновой вектор луча \mathbf{k}_0 принимает все возможные ориентации. Изменение направления волнового вектора эквивалентно вращению обратной решетки относительно начала осей координат (рис. 2.19). Для зерен, ориентированных под брэгговскими углами, \mathbf{g} -векторы лежат на поверхности сферы отражения. Эти зерна образуют дифракционный конус, ориентированный под углом 2θ к направлению луча. Датчик вращают относительно оси, перпендикулярной направлению луча, и получают *дифракционный спектр*, т.е. зависимость интенсивности от величины 2θ .

Если вращать образец с постоянной скоростью $d\theta/dt$ в плоскости, содержащей падающий и дифрагированный лучи, то детектор надо поворачивать с удвоенной скоростью. Такие исследования позволяют выяснить, случайно ли ориентированы зерна в поликристаллическом образце. Ориентация зерен может возникнуть при пластической деформации или при направленном твердении расплава. В таких случаях говорят, что материал имеет *кристаллическую текстуру*, а зерна имеют *преимущественную ориентацию*. Интенсивность дифракционных спектров механически растянутого образца может заметно отличаться от расчетной интенсивности даже для случайно ориентированных поликристаллических материалов.

Преимущественная ориентация зерен может приводить к *анизотропии* физических, химических или механических свойств материала.

Классическим примером анизотропии свойств является *магнитный гистерезис* кремниевого железа, свойства которого в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ существенно различаются. Поэтому трансформаторное железо обрабатывают так, чтобы текстура обеспечивала наименьшие гистерезисные потери. Во многих случаях анизотропию механических свойств считают нежелательной, и поэтому, например, листы конструкционной стали часто прокатывают в двух поперечных направлениях для уменьшения степени ориентации зерен.

Межатомные расстояния в поликристаллических образцах зависят от величины механических напряжений. Напряжение может появляться как при эксплуатации детали (если она работает под нагрузкой), так и при сборке конструкции (например, болт оказывается растянутым в результате закручивания гайки). *Остаточные напряжения* могут появляться и по *технологическим причинам*. Например, из-за пластического удлинения или неоднородного охлаждения детали, вследствие специальной поверхностной обработки (внедрения ионов, химической обработки поверхности или механического напыления твердых частиц). Во всех таких случаях деталь находится в условиях макроскопического *механического равновесия*, несмотря на наличие остаточных напряжений на микроуровне.

Один из способов изучения остаточных напряжений состоит в точном измерении межатомных расстояний рентгеновским методом. При этом экспериментально измеряют деформации в отдельных зернах, а затем вычисляют напряжения. Различают два уровня остаточных напряжений: *макронапряжения* и *микронапряжения*. На макроуровне напряжения в соседних кристаллах одной фазы практически совпадают, постепенно изменяясь по объему образца для выполнения равновесия. При этом поверхностные слои могут быть *сжатыми*, а внутренняя часть образца — *растянута*. В отличие от макронапряжений, микронапряжения в соседних зернах сильно различаются по величине и знаку, а среднее напряжение может быть практически нулевым. К примеру, такие напряжения могут появиться из-за анизотропии коэффициента теплового расширения поликристаллических материалов с некубической решеткой. Необходимость одинакового сокращения соседних кристаллов при охлаждении приводит к тому, что одни кристаллы оказываются растянутыми, а другие сжатыми. Макронапряжения приводят к сдвигу дифракционных максимумов, а микронапряжения — к их уширению по сравнению с равновесным состоянием.

Поскольку межатомные расстояния измеряются методом рентгеновской дифракции с точностью до 10^{-5} , деформация решетки определяется приблизительно с этой же точностью. Для алюминия с модулем упругости 60 ГПа это соответствует напряжению около 0,6 МПа. Таким образом, точность определения остаточных напряжений в алюминии составляет несколько процентов от величины предела текучести. К сожалению, рентген позволяет исследовать лишь поверхностные слои образца. Однако это одновременно является и достоинством метода, который чрезвычайно полезен для контроля качества поверхностных покрытий.

2.3.3. Дифракция Лауэ на монокристаллах

При порошковом методе используется изменение угла облучения и рассматривается зависимость интенсивности отраженного сигнала. Положение рефлексов определяется соотношением $\lambda = 2d \sin \theta$. Есть и второй способ, при котором используют белое рентгеновское излучение и определяют пространственное распределение интенсивности дифракционных пиков при неподвижном образце. Определенный набор дифракционных плоскостей кристалла в этом случае «выберет» длину волны луча, которая удовлетворяет критерию Брэгга для заданной ориентации неподвижного монокристалла. В поликристаллическом образце это приводит к появлению набора рефлексов для каждого кристалла, которые могут накладываться на рефлексы других кристаллов. В результате появляется трудно интерпретируемая дифракционная картина. Если же образец представляет собой монокристалл, формируются вполне понятные лауэграммы, которые можно использовать для определения ориентации кристалла относительно падающего луча.

Для регистрации дифракционной картины в камере Лауэ может использоваться фотопленка. При этом существуют две схемы эксперимента (рис. 2.20). Если образец достаточно тонкий, лауэграмма может регистрироваться в *просвечивающем* режиме. Лауэ-рефлексы от набора кристаллических плоскостей, находящихся в одной зоне симметрии, в плоскости пленки имеют форму мелких эллипсов. Однако чаще для получения лауэграмм используют отраженный сигнал, поскольку в этом случае можно брать образцы любой толщины. Для введения луча в регистрирующей пленке делают небольшое отверстие. Лауэ-рефлексы кристаллических плоскостей одной зоны симметрии в этом случае создают набор *гипербол*.

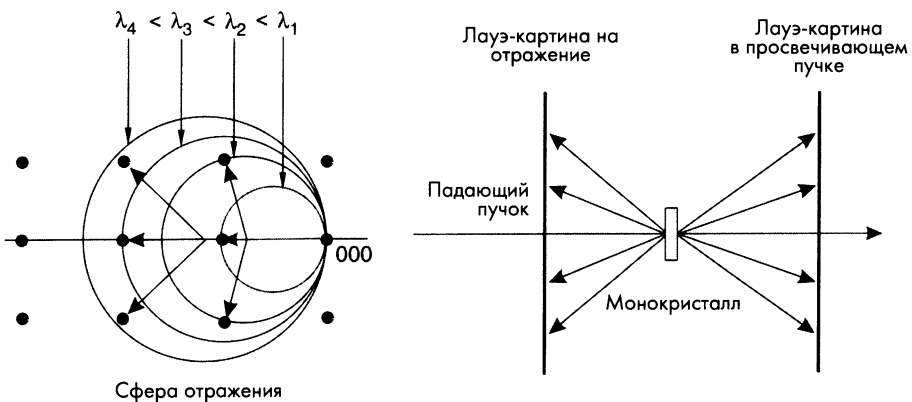


Рис. 2.20. Построение сферы отражения монокристаллического образца, облучаемого белой рентгеновской радиацией, а также схема экспериментальной установки для получения лауэграмм. Каждая точка обратной решетки соответствует рефлексу определенной длины волны, удовлетворяющей формуле Брэгга.

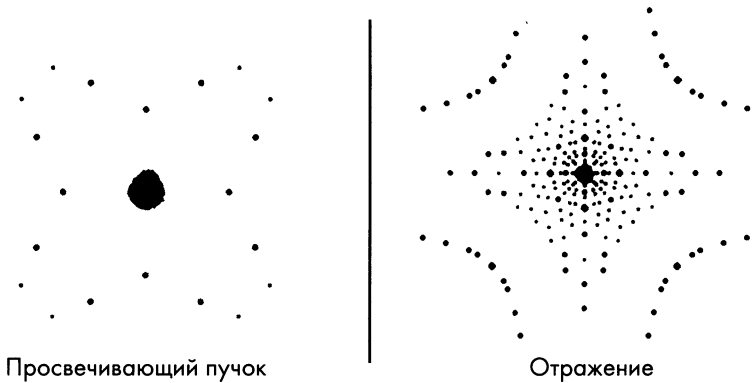


Рис. 2.21. Лауэграммы симметрично ориентированного монокристалла в режимах просвечивания (а) и отражения (б).

Примеры лауэграмм, полученных в просвечивающем и отражающем режимах, приведены на рис. 2.21.

Интерпретация лауэграмм зависит от положения осей симметрии в отражающих зонах монокристалла. Лауэграммы позволяют также получить информацию о дефектах. Например, субзерна или двойники приводят к появлению наборов рефлексов, смещенных относительно рефлексов основного монокристалла.

2.3.4. Метод вращения монокристалла

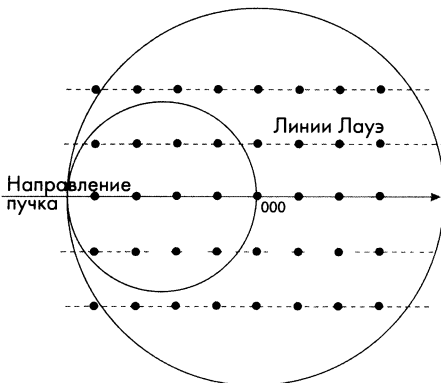


Рис. 2.22. При вращении монокристалла относительно оси, перпендикулярной плоскости спектрометра, с помощью монохроматического рентгена последовательно регистрируются дифракционные максимумы для всех точек решетки; получается набор линий.

Кристаллическую структуру можно анализировать, используя беспорядочно ориентированные порошковые или поликристаллические образцы. Для получения окончательных выводов, однако, часто приходится использовать монокристаллы. В этом случае используют монохроматическое излучение, а кристалл устанавливают точно в центре спектрометра на основании гониометра. Гониометр позволяет поворачивать кристалл, ориентируя его нужным образом по отношению к оси пучка. Вращение кристалла в плоскости луча и детектора приводит к последовательному прохождению рефлексов для точек обратной решетки, находящихся в плоскости спектрометра (рис. 2.22).

Монокристалл должен быть достаточно крупным для хорошего разрешения рефлексов в обратном пространстве, но в то же время и не слишком большим, чтобы не происходило их уширения в реальном пространстве. Оптимальный размер кристаллов лежит в интервале от 0,1 до 1 мм. Диапазон углов вращения ограничен наложением максимумов более высокого порядка.

2.4. Дифракционный анализ

Выше мы обсуждали *геометрические* условия появления рефлексов и показали, что углы рефлексов позволяют определить симметрию кристалла и параметры решетки. Обычно этого оказывается вполне достаточно для однозначного вывода о структуре кристаллов. Однако дополнительную информацию можно извлечь из *относительной интенсивности* рефлексов. Ниже мы рассмотрим факторы, которые определяют амплитуду пиков.

2.4.1. Атомное рассеяние

В этой книге мы ограничимся анализом дифракции рентгена и электронов, а особенности рассеяния нейтронов атомными ядрами рассматриваться не будут. Дж. Дж. Томсон показал, что *интенсивность* рассеяния рентгена неподвижным электроном описывается формулой

$$I = I_0 e^4 \sin^2 \alpha / (r^2 m^2 c^4),$$

где α – угол между направлением фотона и направлением рассеяния электрона, e и m – заряд и масса электрона соответственно, c – скорость света, r – расстояние от мишени до точки измерения (рис. 2.23).

Для *неполяризованной* рентгеновской волны нужно усреднить компоненты поля электромагнитной волны (рис. 2.24). Электрическое поле перпендикулярно плоскости рассеяния x – z и лежит в плоскости y – z . Если компоненты поля по осям x и y равны E_x и E_y , то для неполяризованного луча их средние значения равны. Пусть углы между компонентами вектора E и направлением рассеяния равны $\alpha_y = \pi/2$ и $\alpha_z = \pi/2 - 2\theta$. Предполагая, что каждая компонента равна половине суммарной интенсивности, множитель $\sin^2 \alpha$ в формуле Томсона нужно заменить на $(\sin^2 \alpha_y + \sin^2 \alpha_z)/2$. Используя приведенные выше значения α_y и α_z , получаем:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (2.9)$$

Множитель $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ называют *фактором поляризации*.

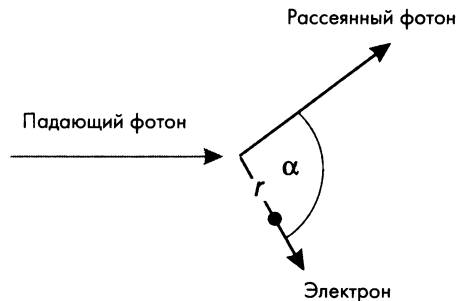


Рис. 2.23. Рассеяние рентгеновского фотона электрическим полем.

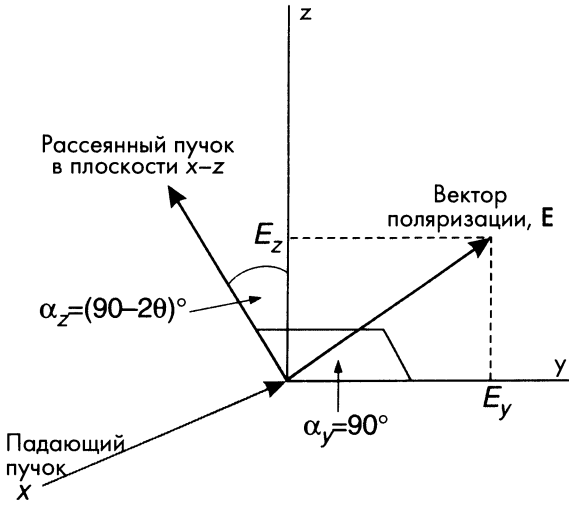


Рис. 2.24. Если рассеяние происходит в плоскости $x-z$ и угол рассеяния равен 2θ , то вектор электрического поля лежит в плоскости $y-z$, а средние значения проекций E_y и E_z должны быть равными.

Пусть каждый атом мишени содержит Z электронов. Определим коэффициент атомного рассеяния $f(\theta)$ как отношение амплитуды волны, рассеянной атомом, к амплитуде волны, рассеянной одним электроном. В направлении падающей волны все электроны атома рассеивают волну с одной фазой и $f(0) = Z$. Поскольку при $\theta > 0$ фотоны рассеиваются не в фазе, $f(\theta) < Z$. Зависимости коэффициентов атомного рассеяния от угла θ приведены на рис. 2.25.

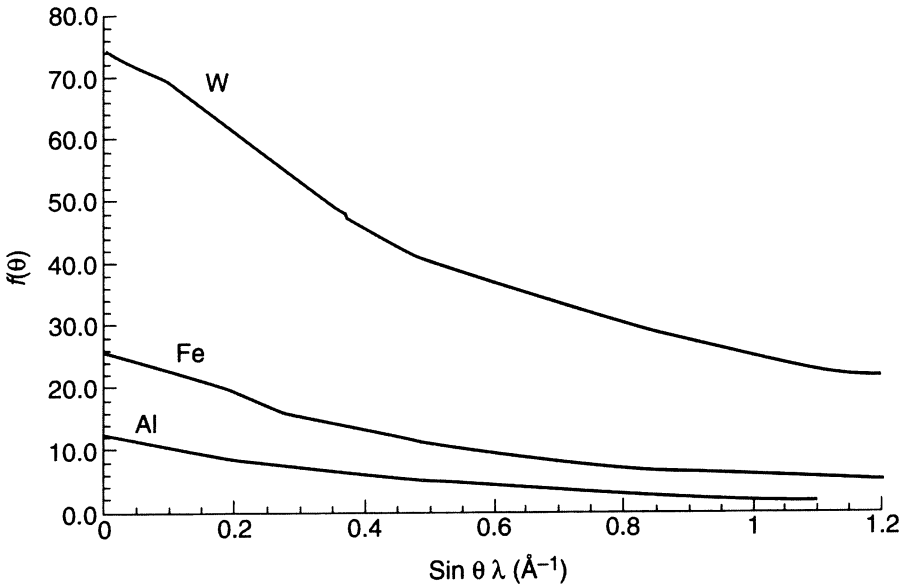


Рис. 2.25. Зависимость коэффициента атомного рассеяния f от угла θ для алюминия, железа и вольфрама.

2.4.2. Рассеяние элементарной ячейкой

Определим амплитуду волны, рассеянной одной элементарной ячейкой кристалла. Рассмотрим две волны, рассеянные атомом в начале системы координат и атомом, находящимся в некоторой другой точке элементарной ячейки. Если разница оптических путей между ними равна δ , то разница фаз $\varphi = 2\pi\delta/\lambda$. Пусть второй атом находится в плоскости (hkl) , а его координаты в направлении $[uvw]$ равны x , y и z ($u=x/a$, $v=y/b$ и $b=z/c$). Если радиус-вектор второго атома \mathbf{r} , а плоскость (hkl) описывается вектором обратной решетки \mathbf{g} (рис. 2.26), то разница фаз для рефлекса hkl равна $\varphi_{hkl} = 2\pi(hu + kv + lb) = 2\pi(\mathbf{gr})$.

Амплитуду рассеянной атомом волны описывают коэффициентом атомного рассеяния $f_{Z\theta}$. Поскольку рассеянная волна характеризуется не только амплитудой, но и фазой, амплитуду рассеяния описывают вектором \mathbf{A} . Используя комплексную форму записи амплитуды $\mathbf{A} = Ae^{i\varphi} = A(\cos\varphi + i\sin\varphi)$, вклад в рефлекс hkl атома, находящегося в точке uvw , описывается соотношением $Ae^{i\varphi} \propto f \exp[2\pi i(hu + kv + lb)] = f \exp[2\pi i(\mathbf{gr})]$ (рис. 2.27).

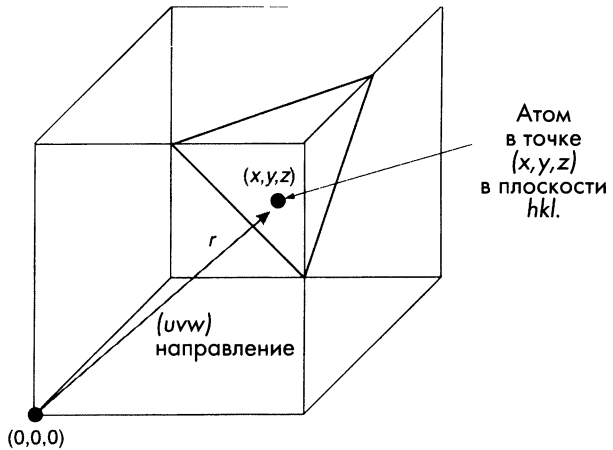


Рис. 2.26. Схематическое изображение атома в плоскости рассеяния hkl элементарной ячейки.

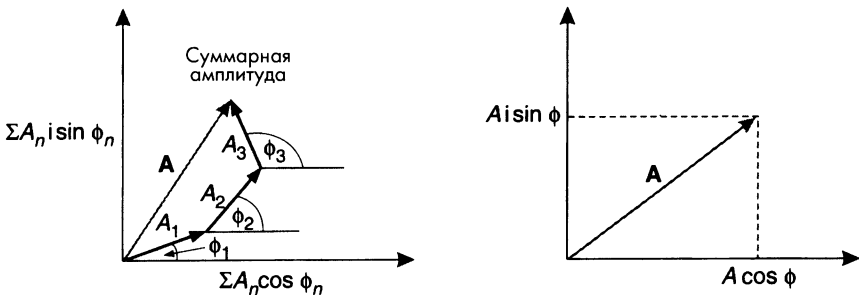


Рис. 2.27. Использование амплитудно-фазовых диаграмм для определения амплитуд рассеяния элементарной ячейки.

2.4.3. Структурный коэффициент

Определим *структурный коэффициент* рассеяния для рефлекса hkl , суммирующий вклады всех N атомов элементарной ячейки:

$$F_{hkl} + \sum_n^N f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] = \sum_n^N f_n \exp[2\pi i(\mathbf{gr}_n)], \quad (2.10)$$

Обратим внимание, что для комплексных чисел выполняются следующие соотношения:

- (а) $e^{i\varphi} = \cos\varphi + i \sin \varphi$. Действительная часть комплексного числа определяется его проекцией на ось x , а мнимая – на ось y .
- (б) *Интенсивность* рассеянной волны определяется умножением *амплитуды* рассеяния на *комплексно-сопряженную величину*: $I = |A||A^*|$.
- (в) $e^{in\pi} = (-1)^n$. Амплитуда рассеяния при кратном π значении фазы является чисто *вещественной*. При четном и нечетном n вклад имеет знак «+» или «-» соответственно.
- (г) $e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x$. Сумма комплексного числа с комплексно-сопряженным является *действительным* числом.

ГЦК-ячейка меди содержит четыре атома. Координаты атомов в решетке Бравэ равны $[0\ 0\ 0]$, $[1/2\ 1/2\ 0]$, $[1/2\ 0\ 1/2]$ и $[0\ 1/2\ 1/2]$ соответственно. Таким образом, структурные коэффициенты для меди $F_{hkl} = f(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h-l)} + e^{i\pi(k+l)})$. Если все числа h, k и l являются четными или все нечетными, то $F_{hkl} = 4f$. Если среди чисел h, k и l есть и четные, и нечетные, то $F_{hkl} = f(1 + 1 - 2) = 0$. Этот результат уже был получен выше.

Типичным примером кристалла с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой является α -Fe. Атомы железа находятся в двух узлах решетки Бравэ с координатами $[0\ 0\ 0]$ и $[1/2\ 1/2\ 1/2]$, и структурные факторы $F_{hkl} = f(1 + e^{i\pi(h+k+l)})$. Для четной суммы $h + k + l$ $F_{hkl} = 2f$, а для нечетной $F_{hkl} = 0$.

Рассмотрим алмаз. Он имеет ГЦК-ячейку, в которой каждая точка решетки соответствует двум атомам – одному в узле, а второму смещенному на вектор $[1/4\ 1/4\ 1/4]$. Это соответствует двум взаимопроникающим ГЦК-решеткам, смещенным на этот вектор. Таким образом, структурный фактор алмаза равен $F_{hkl} = f(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)})(1 + e^{i\pi(h+k+l)/2})$. Существует три варианта. Для нечетных значений суммы $h + k + l$ векторная амплитуда для четырех «вторых» атомов является чисто мнимой, причем число $e^{i\pi(h+k+l)/2}$ равно i или $-i$. В обоих случаях амплитуда структурного коэффициента увеличена в $\sqrt{2}$ раз по сравнению с одиночной решеткой, а фаза имеет сдвиг на $\pi/4$. Для четных значений $h + k + l$ амплитуда чисто вещественная. Если величина $e^{i\pi(h+k+l)/2}$ отрицательна, структурный фактор равен нулю; если она положительна, то структурный фактор вдвое выше, чем в случае одиночной решетки.

Наконец, рассмотрим поваренную соль $NaCl$ (ГЦК). В этом случае катионы находятся в узлах решетки, а анионы – в узлах второй ГЦК-решетки, смещенной на вектор $[1/2\ 1/2\ 1/2]$. Коэффициенты атомного рассеяния

катионов и анионов не равны, и структурный фактор дается соотношением $F_{hkl} = f(1 + e^{in(h+k)} + e^{in(h+l)} + e^{in(k+l)}) (f_{Na} + f_{Cl} e^{in(h+k+l)})$. При четных значениях суммы $h + k + l$: $F_{hkl} = 4(f_{Na} + f_{Cl})$, и амплитуда интенсивности разрешенных рефлексов ГЦК-решетки возрастает. При нечетных $h + k + l$: $F_{hkl} = 4(f_{Na} - f_{Cl})$, и интенсивность уменьшается.

2.4.4. Интенсивность рефлексов

Перечислим факторы, определяющие интенсивность рефлексов:

- (а) *Влияние поляризации* связано с рассеянием неполяризованной электромагнитной волны соотношением:

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (2.11)$$

Как будет показано в дальнейшем, влияние поляризации зависит от геометрии дифрактометра.

- (б) *Структурные коэффициенты* обусловлены наличием различных плоскостей отражения кристаллической решетки. Коэффициенты рассеяния различных атомов равны:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp [2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)]. \quad (2.12)$$

- (в) *Коэффициент мультипликативности P* определяется числом отражающих плоскостей с определенным индексом Миллера (определенной симметрией кристалла). Например, в кубическом кристалле коэффициент P равен 24, если полюс отражающей плоскости находится внутри элементарного треугольника. Плоскости, полюса которых находятся на границах треугольника, принадлежат двум из них, и коэффициент P равен 12. Четыре плоскости $\{111\}$ соответствуют вершинам, принадлежащим шести треугольникам, и коэффициент мультипликативности этих рефлексов равен 4. Плоскости $\{100\}$ соответствуют полюсам координатных осей, принадлежащих восьми треугольникам, и поэтому для них коэффициент мультипликативности равен 3.
- (г) *Коэффициент формы*. В порошковом методе детектор регистрирует радиацию, угол рассеяния которой соответствует брэгговскому углу. Доля регистрируемого сигнала дается лоренцевским коэффициентом поляризации:

$$L = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta (1 + \cos^2 2\alpha)}, \quad (2.13)$$

где θ – угол дифракции, и α – угол монохроматора, помещенного перед датчиком.

- (д) *Коэффициент поглощения* зависит от размера и формы образца. Вообще говоря, поглощение должно увеличиться при возрастании угла дифракции. Оно может быть учтено введением коэффициента $A(\theta)$,

который определяется формой образца, его плотностью и *массовым коэффициентом поглощения*. Для *толстого* образца в дифрактометре Брэгга–Брентано коэффициент поглощения *не зависит* от угла и $A = 1/2\mu$. В этом случае при анализе интенсивностей рефлексов поглощение *можно не рассматривать*.

- (е) На интенсивность рефлексов влияет также и *температура*, поскольку тепловые колебания атомов уменьшают степень когерентности рассеянной волны для близко расположенных кристаллических плоскостей. Этот эффект увеличивается с ростом $\sin \theta/\lambda$ (т.е. при малых значениях d и больших значениях hkl), а его влияние на полную интенсивность рефлекса описывается выражением

$$e^{-2B\sin^2\theta/\lambda^2}, \tag{2.14}$$

где $B = 8\pi^2\bar{U}^2$ и \bar{U}^2 – квадрат средней амплитуды смещения атома.

Обобщая все перечисленные факторы, суммарная интенсивность дифракционных максимумов опишется формулой:

$$I = k |F^2| \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta (1 + \cos^2 2\alpha)} P A(\theta) \exp\left(-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda}\right), \tag{2.15}$$

где k – *масштабный фактор*, включающий и начальную интенсивность волны I_0 . Уравнение (2.15) можно использовать для компьютерного моделирования дифракционных процессов. При таких расчетах вначале вычисляют интенсивности hkl -рефлексов, а затем их делят на максимальное значение, величину которого считают равной 100%:

$$I_{hkl}^n = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^{max}} 100, \tag{2.16}$$

2.4.5. Ошибки и предположения

Представленные формулы не рассматривают наличие экспериментальных ошибок. Некоторые источники погрешностей уже упоминались. Существуют как ошибки измерения положения, так и ошибки интенсивности рефлексов. Если необходимо разрешить малые изменения межрешеточных расстояний (порядка 10^{-5}), важно точно откалибровать установку и выровнять образец. Рентгеновская дифракция обусловлена малым приповерхностным объемом материала, что является преимуществом этого метода при исследовании тонких пленок и покрытий. Поверхностные свойства материала играют большую роль в микроэлектронике, оптоэлектронных устройствах, трущихся деталях и токарном инструменте. Поверхностные напряжения и химический состав поверхности могут контролироваться рентгенографически, причем в настоящее время производятся приборы, способные работать при высоких температурах или в химически агрессивных средах.

В качестве примера рассмотрим ошибки измерения параметров решетки при помощи дифрактометра Брэгга–Брентано. Его особенностью является хорошая система фокусировки. *Фокальная окружность* (рис. 2.28) касается поверхности источника и образца. Так как скорость поворота детектора вдвое выше скорости вращения образца, радиус фокальной окружности уменьшается при увеличении угла θ . Имеется три основных источника ошибок определения параметров решетки.

Первой причиной погрешностей является *уширение пика* вследствие недостаточного выравнивания или смещения образца относительно гониометра. Оно может быть уменьшено путем более качественного выравнивания или уменьшения ширины приемной щели детектора. Однако свести к нулю ее нельзя, и конечная ширина рефлекса *всегда* приводит к некоторой ошибке измерения его углового положения.

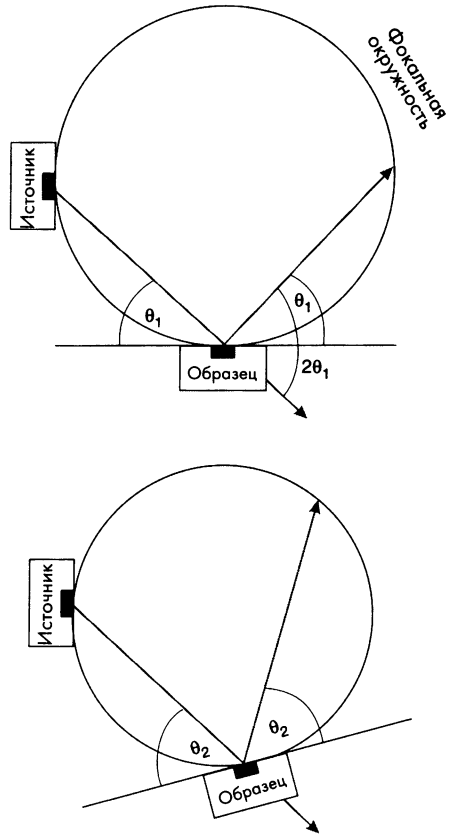


Рис. 2.28. Дифрактометр Брэгга–Брентано при двух различных брэгговских углах.

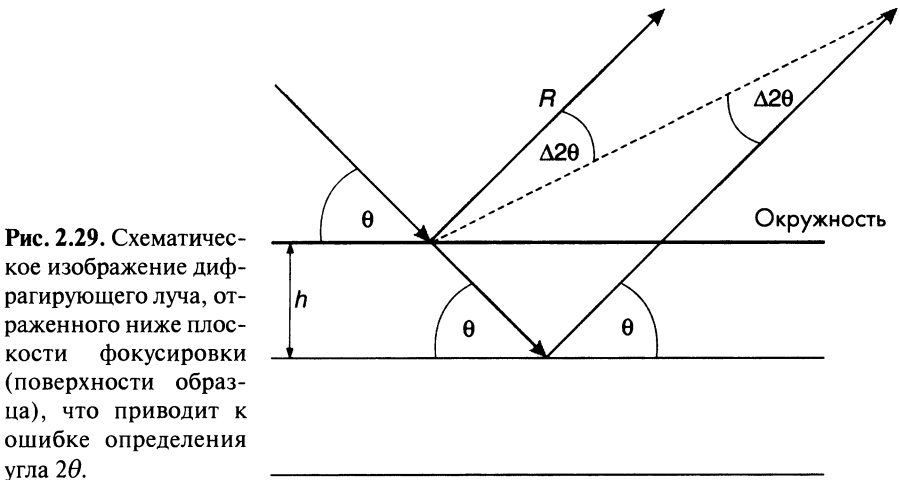


Рис. 2.29. Схематическое изображение дифрагирующего луча, отраженного ниже плоскости фокусировки (поверхности образца), что приводит к ошибке определения угла 2θ .

Еще две причины ошибок связаны непосредственно с образцом. Часть дифрагирующих лучей отражается *подповерхностными* областями образца. Это приводит к ошибке измерения угла дифракции, как иллюстрируется рис. 2.29. Похожая ошибка возникает, если образец помещен *выше или ниже* фокальной точки на оси гониометра. Анализ рис. 2.29 показывает, что ошибка угла θ определяется формулой:

$$\frac{\sin \Delta 2\theta}{h \sin \theta} = \frac{\sin (180 - 2\theta)}{R}. \quad (2.17)$$

Таким образом, получаем:

$$\Delta 2\theta \cong \frac{-2h \cos \theta}{R}, \quad (2.18)$$

где R – расстояние от образца до датчика. Наконец, имеем:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta 2\theta}{\operatorname{tg} \theta} = \frac{\cos \theta \cdot 2h \cos \theta}{\sin \theta \cdot R} = k \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} = \frac{\Delta a}{a}. \quad (2.19)$$

Ошибка определения параметров решетки может быть уменьшена экстраполяцией измеренных величин к значению угла $\theta = 90^\circ$. Для этого строится зависимость параметров решетки от величины $\cos^2 \theta / \sin \theta$, которая экстраполируется к $\theta = 90^\circ$. Второй способ состоит в нанесении порошкового стандарта (с известными параметрами решетки) на поверхность образца. Положения рефлексов стандарта используют для корректировки положения рефлексов исследуемого образца.

При измерении интенсивности рефлекса следует учитывать долю регистрируемых рентгеновских фотонов. Она зависит от формы образца и свойств датчика. Оба этих фактора уже упоминались. Конечность объема материала всегда приводит к уширению пика. И, хотя чувствительность датчика должна быть постоянной, она все же зависит от длины волны.

Измерение относительной интенсивности рефлекса (выраженной в процентах от интенсивности *самого сильного* рефлекса) является эффективным экспериментальным методом определения структуры кристаллических фаз. Такие измерения позволяют выявить ориентацию материала. Высота рефлекса является грубой оценкой его интенсивности. Однако важно определить суммарную интенсивность пика, т.е. его полную площадь после вычитания фонового сигнала (рис. 2.30).

Кроме ориентации, интенсивность пика может зависеть от температуры и толщины образца (если она ниже характерной глубины поглощения). Уменьшение интенсивности из-за малой толщины образца может быть учтено путем умножения суммарной интенсивности на коэффициент:

$$1 - \exp(-2\mu t \operatorname{cosec} \theta). \quad (2.20)$$

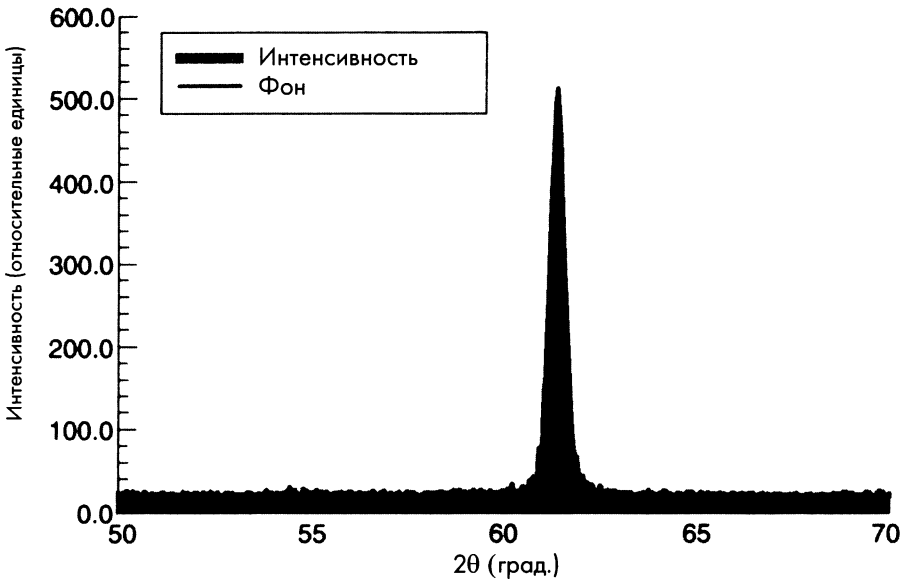


Рис. 2.30. Вычисление суммарной интенсивности слабого дифракционного пика по его полной площади после вычитания шума.

При большой толщине образца этот коэффициент равен 1. Если известен коэффициент μ , толщина образца t может быть определена (не слишком точно) путем сравнения с интенсивностью пика для толстого образца. Произведение μt лучше всего определить при помощи метода, основанного на анализе полного дифракционного спектра. Можно также сравнить отношение интенсивностей пары максимумов, соответствующих двум брэгговским углам θ_1 и θ_2 :

$$Y = \frac{I(t)}{I(\infty)} = \frac{1 - \exp(-2\mu t \operatorname{cosec} \theta_1)}{1 - \exp(-2\mu t \operatorname{cosec} \theta_2)} \quad (2.21)$$

Этим методом можно определить толщину образца, если произведение μt лежит в интервале 0,01–0,5.

Ориентация материала приводит к изменению относительной интенсивности рефлексов. Описание высокоточных методов определения степени ориентации и *распределения кристаллов по ориентации* выходят за пределы данной книги. Однако существует довольно простой метод определения качественных характеристик текстуры, называемый *методом Харриса*. Он основан на том, что объемная доля кристаллов, ориентированных в пределах малого телесного угла $d\Omega$ вдоль направления (α, β, γ) , описывается формулой:

$$P(\alpha, \beta, \gamma)^{d\Omega} / 4\pi, \quad (2.22)$$

где вероятность $P(\alpha, \beta, \gamma)$ зависит только от α , β и γ .

Условие нормировки состоит в том, что интегральная вероятность ориентации кристалла в каком-либо направлении равна единице:

$$\frac{1}{4\pi} \iint P(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega = 1. \tag{2.23}$$

Для случайно ориентированных кристаллов P является константой:

$$\frac{P}{4\pi} \iint d\Omega = 1. \tag{2.24}$$

Отсюда следует, что для случайно ориентированных кристаллов $P = 1$. Если P больше единицы, то вероятность найти зерно в соответствующем кристаллографическом направлении выше, чем в случайно ориентированном поликристалле. Если же P меньше единицы, вероятность ориентации зерна в этом направлении меньше, чем в неориентированном материале. Величина P может быть определена экспериментально при помощи дифрактометра Брэгга-Брентано, если использовать уравнение:

$$P(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)} \frac{I'(hkl)}{I'(hkl)}, \tag{2.25}$$

где $I(hkl)$ – суммарная интенсивность плоскости (hkl) , а $I'(hkl)$ – интенсивность той же плоскости в случайно ориентированном стандартном материале. Значения P строятся в *обратном пространстве* (стереографическое проектирование), и кривые постоянных значений P описывают текстуру hkl -плоскостей.

На основании измерения интенсивности рефлексов можно сделать вывод не только о наличии ориентации (текстуры) кристалла, но и о концентрации отдельных фаз. *Количественный анализ* важен для исследования влияния технологических параметров на концентрацию фазы. Чтобы определить концентрацию фазы α в смеси α и β , перепишем суммарную интенсивность пика в уравнении (2.15), пренебрегая константами и обращая внимание лишь на параметры, зависящие от концентрации:

$$I_\alpha = \frac{K_1 c_\alpha}{\mu_m}, \tag{2.26}$$

где c_α – концентрация фазы α , μ – линейный коэффициент поглощения и K_1 – постоянная. Коэффициент поглощения зависит от содержания фаз:

$$\frac{\mu_m}{\rho_m} = \omega_\alpha \frac{\mu_\alpha}{\rho_\alpha} + \omega_\beta \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta}, \tag{2.27}$$

где ω – весовая доля фазы и ρ – ее плотность. Учитывая (2.26), уравнение (2.27) можно записать в виде:

$$I_\alpha = \frac{K_1 c_\alpha}{c_\alpha(\mu_\alpha - \mu_\beta) + \mu_\beta}, \tag{2.28}$$

Сравнивая интенсивности рефлексов I_α смеси с интенсивностью пиков I_p в чистой α -фазе, получаем:

$$\frac{I_\alpha}{I_{\alpha,p}} = \frac{\omega_\alpha \frac{\mu_\alpha}{\rho_\alpha}}{\omega_\alpha \left(\frac{\mu_\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta} \right) + \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta}}, \quad (2.29)$$

Если известны массовые коэффициенты поглощения всех фаз, уравнение (2.29) позволяет определить их концентрацию. Однако, если они не известны, нужно готовить набор *стандартных образцов* (обычно смесь порошков) и строить калибровочную кривую. Это желательно делать и если требуется высокая точность измерений, поскольку для большинства смесей зависимость интенсивности от концентрации (2.29) нелинейна.

Методы рентгеновской дифракции, описание которых выходит за пределы этой книги, позволяют также измерить *размер частиц*, *остаточные напряжения*, уточнить структуру путем специального анализа спектра (*метод Ритвельда*) и анализировать тонкие пленки. Эти методы описаны в приложенной к данной главе литературе.

2.5. Дифракция электронов

Дуалистическая природа электронов (частица-волна) выражается *формулой де Бройля* для импульса, $p = mv = h/\lambda$, где m – масса, v – скорость электрона, а λ – длина его волны. Подставляя в эту формулу энергию в электрон-вольтах $eV = mv^2/2$, получаем:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}, \quad (2.30)$$

При величине ускоряющего напряжения 100 кэВ длина волны электрона равна 0,0037 нм, что намного меньше межплоскостного расстояния в кристаллах. Таким образом, брэгговские углы при дифракции электронов малы по сравнению с углами рентгеновской дифракции. Как следствие, углы *упругого* рассеяния электронов очень малы. *Дифракция электронов*, как мы увидим ниже, является главной причиной получения контрастного изображения при просвечивающей электронной микроскопии тонких пленок.

2.5.1. Волновые свойства электронов

Формула де Бройля не учитывает *релятивистские* эффекты при очень высоких энергиях. Релятивистское выражение для массы имеет вид:

$$m = m_0 + \frac{eV}{c^2},$$

где m_0 – масса покоя электрона и c – скорость света. Подставляя это выражение

в формулу де Бройля, получаем длину волны с учетом релятивистских эффектов:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV \left(1 + \frac{eV}{m_0 c^2}\right)}}. \quad (2.31)$$

Релятивистские поправки существенны при ускоряющих напряжениях 100 – 400 кВ, а при меньших напряжениях ими можно пренебречь.

Электронный пучок фокусируют при помощи электромагнитных линз, причем принцип фокусировки электронов отличен от принципа фокусировки света. В оптическом микроскопе фокусировка обеспечивается сферической формой линз. Условия фокусировки зависят от показателя преломления стекла (глава 3). Фокусировка электронного пучка основана на отклонении электронов *магнитным полем* в направлении, перпендикулярном вектору скорости электрона. Отметим, что отклоняющая сила перпендикулярна как направлению движения, так и вектору магнитной индукции. Как следствие, электрон в однородном магнитном поле движется по *спирали*.

Поле электромагнитной линзы имеет *цилиндрическую симметрию*. Расходящийся электронный луч в таком поле собирается в фокальной точке, если угол расхождения пучка не слишком велик. К счастью, упругое рассеяние электронов ограничено малыми углами, что позволяет сфокусировать дифрагированные электроны в плоскость изображения. Предположим, что длина волны равна 0,0037 нм (электроны энергией 100 кэВ), а межплоскостные расстояния равны 0,2 нм. В этом случае значения брэгговского угла оказываются менее 1°. При столь малых дифракционных углах можно использовать приближенное соотношение $\sin\theta \approx \theta$, и формула Брэгга приобретает вид $\lambda = 2d\theta$. Мы будем использовать эту формулу для описания рассеяния электронов тонкими пленками в электронном просвечивающем микроскопе.

Степень фокусировки электронного пучка ограничивается *неупругим* рассеянием электронов материалом. Уменьшение энергии электрона приводит к возрастанию длины его волны. Электронный луч становится некогерентным, и его нельзя сфокусировать в точку. Длина пробега электронов σ определяется как $\sigma = (1/N) (dE/dx)$, где N – количество атомов в единице объема, а dE/dx – энергии на единицу длины пути. Поскольку энергия электронов возрастает при увеличении ускоряющего напряжения, σ уменьшается. Заметим, что при очень низких энергиях пучка электроны с внутренних оболочек атома не способны вносить вклад в неупругое рассеяние, и поперечное сечение рассеяния уменьшается. Зависимость поперечного сечения рассеяния от энергии пучка приведена на рис. 2.31. Поперечное сечение неупругого рассеяния увеличивается с ростом Z , и поэтому материалы с большими атомными номерами дают острые дифракционные пики лишь для очень тонких образцов. В пучке энергией 200 кэВ пленки вольфрама или золота толщиной более 100 нм поглощают луч и могут дать дифракционные рефлексы лишь в отражающем режиме. Для стали при

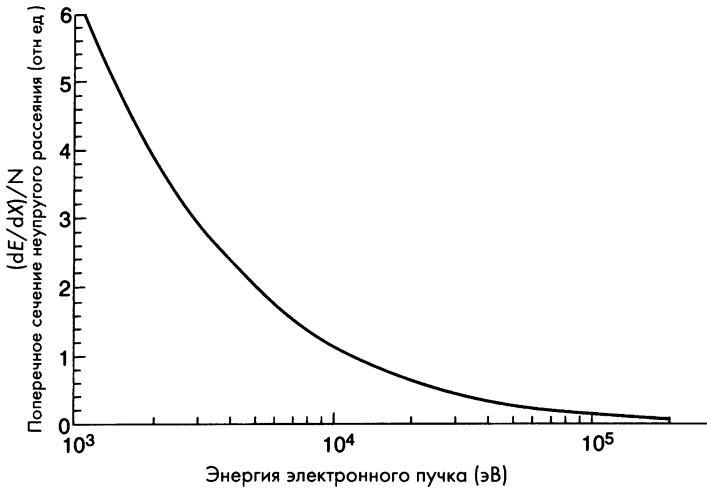


Рис. 2.31. Зависимость поперечного сечения неупругого рассеяния от энергии электрона.

энергии 200 кэВ максимальная толщина пленки при дифракции электронов в режиме просвечивания равна 120 нм. Образцы кремния и алюминия должны иметь толщину менее 150 нм. Эти значения на два порядка меньше максимальной толщины образцов при рентгеновской дифракции.

2.5.1.1. Ограничивающая сфера для электронного пучка

Строить ограничивающую сферу и сферу отражения в обратном пространстве полезно не только для анализа дифракции рентгена, но и электронов, хотя в этом случае имеется два существенных отличия.

Первое связано с намного меньшей длиной волны электрона по сравнению с межплоскостными расстояниями, $|k_0| = |k| \gg |g|$ (рис. 2.32), из-за чего $\sin\theta \approx \theta$. Отметим, что на рис. 2.32 сфера отражения повернута на 90° . Это соответствует схеме современных электронных микроскопов, в которых электронный луч направлен вертикально, а исследуемая пленка устанавливается в горизонтальной плоскости. Напротив, в стандартных рентгеновских дифрактометрах луч направляется в горизонтальной плоскости для увеличения механической стабильности установки.

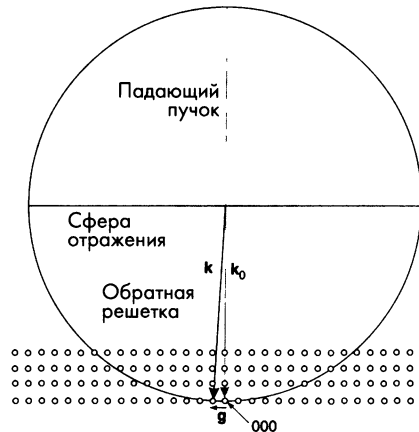


Рис. 2.32. Длина волнового вектора электрона k намного больше длины вектора обратной решетки g , что позволяет упростить математический анализ дифракции.

Второе отличие касается размера узлов обратной решетки. Поперечное сечение упругого рассеяния электронов намного больше, чем у рентгена, и интенсивность дифрагированного луча быстро увеличивается с толщиной образца. В результате вся энергия падающего луча переходит в энергию дифрагированного луча, и он начинает дифрагировать в направлении первичного луча (рис. 2.33). Этот процесс, называемый *двойной дифракцией*, приводит к колебаниям интенсивности рефлекса при увеличении толщины образца. Колебания характеризуются длиной периодичности t_0 — *длиной экстинкции*. Она определяется энергией электронов и структурным коэффициентом дифракционных плоскостей:

$$t_0 = \frac{\pi V_c}{\lambda |F(hkl)|}, \quad (2.32)$$

где V_c — объем элементарной ячейки. При типичных ускоряющих напряжениях $t_0 < 100$ нм. Длина экстинкции, в свою очередь, определяет эффективный размер узлов обратной решетки $1/t_0$, оцениваемый по порядку величины как $10^{-2}d$. Отметим, что в случае рентгеновской дифракции этот параметр гораздо меньше и не превышает $10^{-4}d$. Дополнительное увеличение размеров узлов обратной решетки может наблюдаться из-за эффекта «малых кристаллов». Этот эффект может определять условия брэгговского

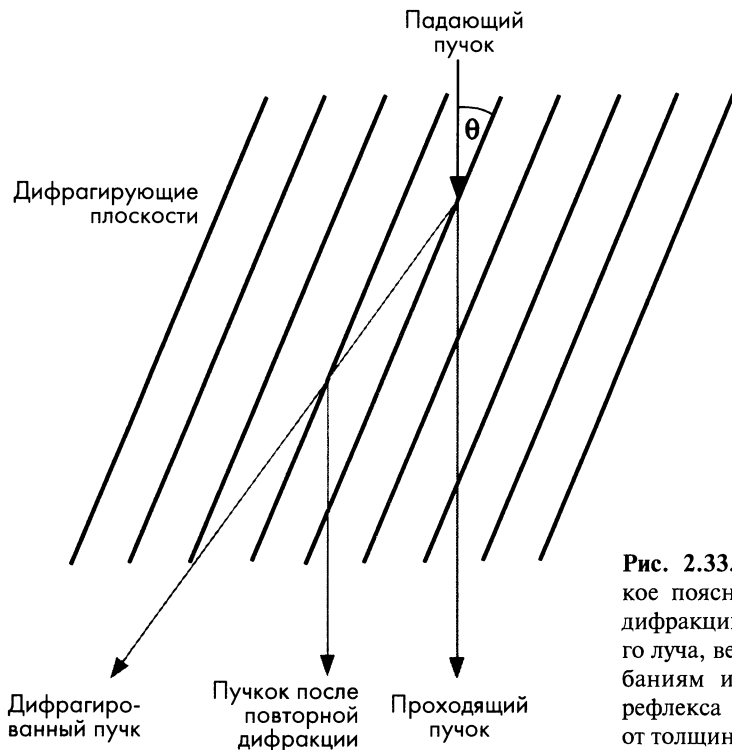


Рис. 2.33. Схематическое пояснение двойной дифракции электронного луча, ведущей к колебаниям интенсивности рефлекса в зависимости от толщины пленки.

отражения при дифракции электронов, причем он может быть значительным не только в случае мелкокристаллических материалов, но и в тонких пленках (глава 4).

При дифракции электронов и радиус сферы отражения, и размер обратных узлов решетки гораздо больше, чем при рентгеновской дифракции. В результате дифракционные рефлексы не слишком резки, и тонкие образцы могут давать одновременно несколько электронных рефлексов (лучей), что невозможно при дифракции рентгена (рис. 2.34).

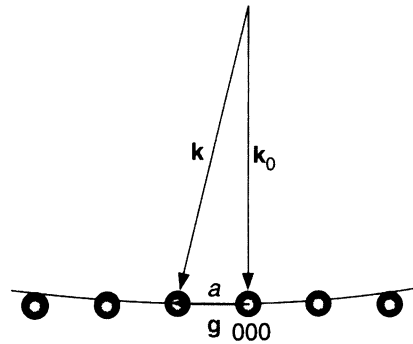


Рис. 2.34. Поскольку сфера отражения имеет большой радиус кривизны, а размер точек обратной решетки конечен, для появления рефлекса не обязательно точное выполнение уравнения Брэгга.

2.5.2. Кольцевые картины, пятна и лауэграммы

Электронная дифрактограмма тонкого монокристалла, зональная ось которого ориентирована вдоль пучка, содержит все точки обратной решетки, пересекаемые сферой отражения. В частности, она включает и точки обратной решетки вблизи пятна 000 (соответствующего исходному лучу), пересекаемые сферой отражения. Однако дифрактограмма может включать и *дополнительные* точки, которые находятся в слоях обратной решетки *около* начала координат (рис. 2.35). Первый набор таких точек именуют *зоной Лауэ нулевого порядка*, а последующие кольца — зонами *более высокого* порядка.

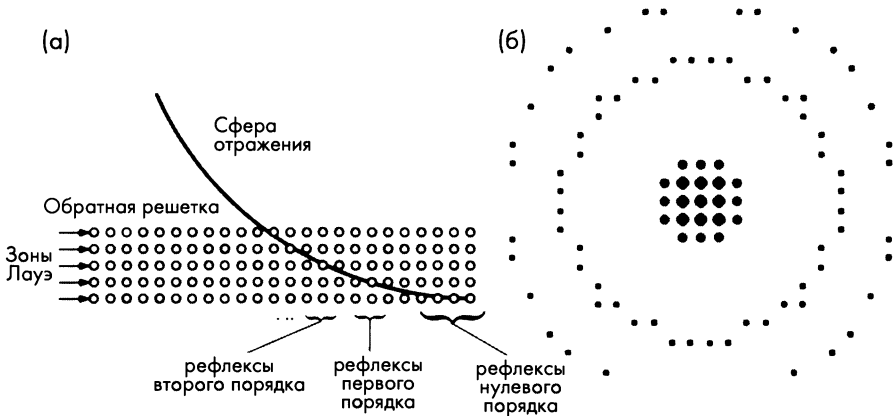


Рис. 2.35 Электронная дифрактограмма монокристалла, содержащая несколько зон Лауэ: (а) — механизм формирования рефлексов; (б) — дифрактограмма тонкого монокристалла алюминия, ориентированного вдоль оси [100].

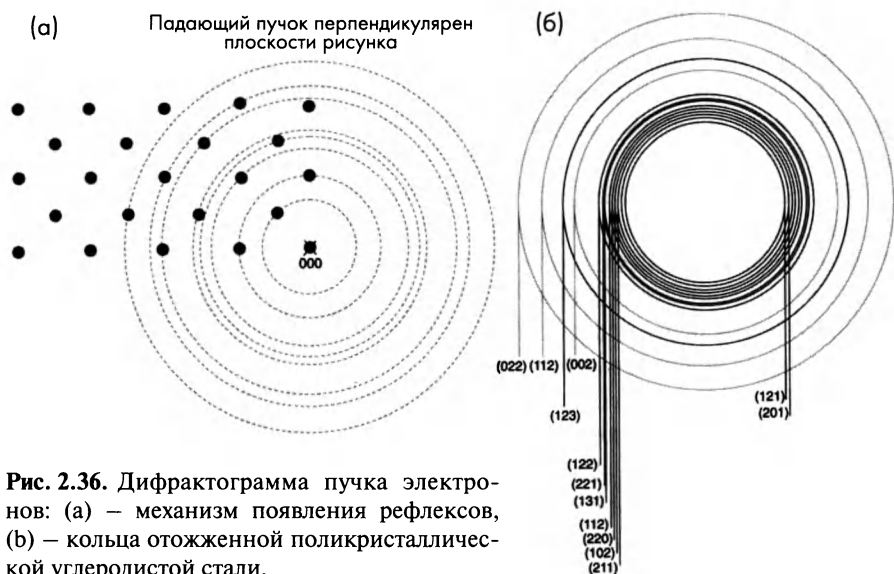


Рис. 2.36. Дифрактограмма пучка электронов: (а) – механизм появления рефлексов, (б) – кольца отожденной поликристаллической углеродистой стали.

Аккуратная калибровка электронного микроскопа позволяет связать расстояния между рефлексами с параметрами обратной решетки. Следует понимать, что погрешности получаемых результатов могут быть обусловлены целым рядом причин. Например, конечным размером узлов обратной решетки, aberrацией электромагнитных линз, кривизной поверхности образца и, наконец, разрешающей способностью фотопленки. Параметры решетки методом дифракции электронов определяются лишь с точностью 2%, что примерно в сто раз хуже, чем для рентгеновской дифракции. Однако это относится лишь к стандартному методу дифракции электронов, называемому *дифракцией выбранной области*. Метод *сходящегося электронного пучка* имеет гораздо более высокую точность, и его можно использовать для определения деформации решетки или идентификации структуры кристалла. Однако обсуждение этого метода выходит за рамки этой книги, и заинтересованный читатель может ознакомиться с ним в работах [5] или [6].

Получить очень тонкий пучок электронов можно с помощью тщательной электромагнитной фокусировки или малых апертурных углов пучка. В результате размер пучка может быть уменьшен до 20 нм. Объем исследуемого материала в этом случае гораздо меньше, чем в рентгеновском методе. Это позволяет получить информацию об отдельных кристаллитах в поликристаллических материалах.

Если облучаемая область включает большое количество микрокристаллов, получается *порошковое* изображение как в рентгеновском методе. Электронные дифрактограммы регистрируют при помощи флуоресцентного экрана или фотопленки, помещаемой перпендикулярно пучку. Изображение представляет собой ряд колец, обусловленных семействами отражающих

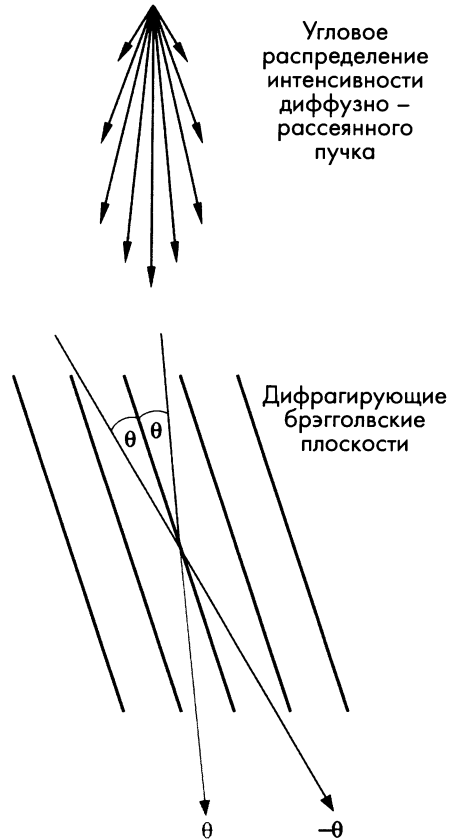
плоскостей (рис. 2.36). Диаметр кольца D определяется межплоскостным расстоянием d и длиной волны λ :

$$d = \frac{2\lambda L}{D}, \quad (2.33)$$

где L – эффективная длина камеры. В большинстве микроскопов параметр L можно изменять, и качественная калибровка позволяет определить произведение λL , называемое *постоянной микроскопа*, с точностью $\sim 1\%$.

2.5.3. Диаграммы Кикучи и их интерпретация

При использовании относительно толстых образцов энергия первичных электронов постепенно снижается. В результате неупругого рассеяния электроны отклоняются от первоначального направления и могут создавать вторичную дифракционную картину. Если образец монокристаллический, появляются характерные дифракционные линии Кикучи, наложенные на брэгговские рефлексы первичного пучка. Линии Кикучи возникают, потому что неупругое рассеяние электронов имеет диффузный характер, а интенсивность пучка быстро уменьшается с увеличением угла рассеяния θ как $I = I_0 \cos^2 \theta$. Рассеянные электроны дифрагируют на кристаллической решетке. Поскольку потери энергии при неупругом соударении невелики, величины брэгговских углов изменяются мало. В результате электроны рассеиваются вблизи от диффузной области первичного луча. Это ведет к появлению на дифрактограмме *темной* линии вблизи центра пучка и параллельной *белой* линии на некотором расстоянии от темного пучка. Это расстояние определяется межплоскостными параметрами решетки (рис. 2.37). В действительности линии Кикучи представляют собой часть гиперболы,



В результате брэгговского рассеяния появляется дополнительная прямая под углом $-\theta$ к направлению пучка.

Рис. 2.37. Механизм формирования дифракционных линий Кикучи

однако поскольку \mathbf{g} -векторы намного короче волновых векторов \mathbf{k} , на дифрактограммах они имеют вид прямых линий. Расстояние между парой светлых и темных линий Кикучи пропорционально $|\mathbf{g}|$, а смещение средней точки между этими линиями определяется углом между отражающей плоскостью и первичным лучом.

Если дифрактограмма Кикучи симметрична относительно оси первичного пучка (рис. 2.38), это означает, что пучок строго параллелен зоне симметрии кристалла, причем эта зона может быть идентифицирована. Набор дифрактограмм, полученных путем наклона образца в двух плоскостях, перпендикулярных плоскости образца, позволяет получить карту Кикучи (рис. 2.39). Эта карта отражает симметрию кристалла и может использоваться для определения его ориентации. С помощью таких карт кристалл можно ориентировать точно вдоль оси зоны или под определенным углом к ней.

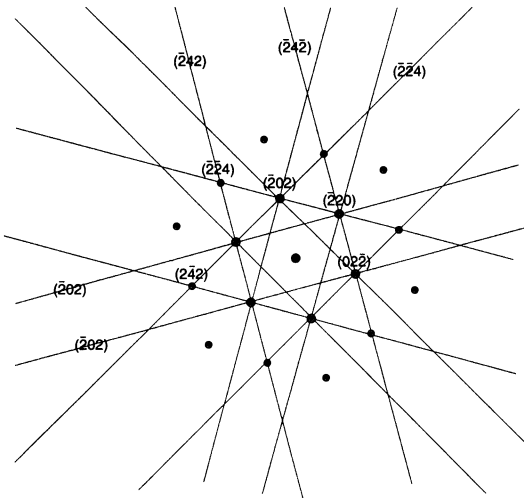


Рис. 2.38. Дифрактограмма Кикучи монокристалла алюминия, ориентированного вдоль оси [111], на которую наложены брэгговские рефлексы.

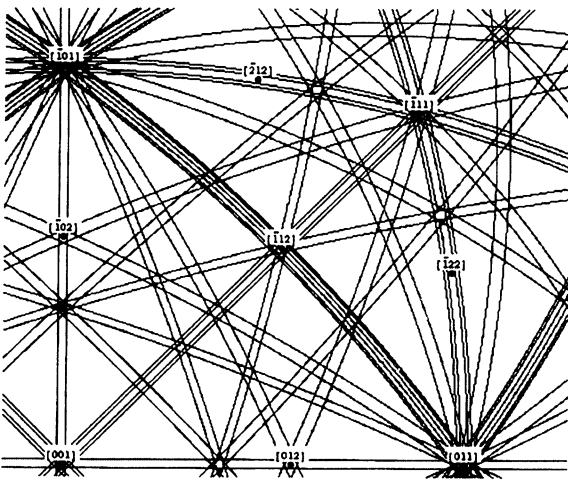


Рис. 2.39. Карта Кикучи кристалла кремния с четко определенными главными плоскостями отражения.

2.6. Заключение

Регулярная атомная решетка упруго рассеивает коротковолновое излучение (*рентген, электроны или нейтроны*) под четко определенными углами. Углы рефлексов и их интенсивность зависят от длины волны излучения и кристаллической структуры кристалла. Сигнал обычно регистрируют на фотопленку. *Дифракционный спектр* описывается зависимостью интенсивности рефлексов от *угла рассеяния*.

Лауэ показал, что углы дифракционных рефлексов для кристалла имеют простую функциональную связь с параметрами элементарной ячейки. Брэгг упростил эти соотношения и вывел *закон Брэгга* $n\lambda = 2d \sin \theta$, где 2θ – угол рассеяния (относительно оси луча), d – межплоскостные *расстояния* и λ – *длина волны*. Углы рефлексов соответствуют целым значениям *индексов Миллера*, однако рефлексы появляются не при любой комбинации индексов. Некоторые рефлексы (называемые *запрещенными*) не появляются, если элементарная *решетка Бравэ* является гранецентрированной или объемцентрированной.

Интенсивности рефлексов определяются атомным номером и структурой решетки, в частности, *пространственной группой, положениями атомов* и их типом. Таким образом, интенсивность одних рефлексов может быть повышенной (если волны, соответствующие различным плоскостям решетки, складываются «*в фазе*»), а интенсивность других – уменьшена или даже полностью *подавлена*.

Угловое положение разрешенных рефлексов легко описывается в *обратном пространстве*, в котором дифракционными плоскостям соответствуют *точки обратной решетки*. Расстояние между этими точками определяется ориентацией отражающих плоскостей и величиной межплоскостных расстояний. Уравнение Брэгга в обратном пространстве определяет сферу (называемую *сферой отражения*), и любая точка обратной решетки на этой сфере соответствует рефлексу.

Уменьшение длины волны приводит к *увеличению* радиуса сферы отражения; в результате удаленные от начала координат узлы обратной решетки (имеющие меньшее межплоскостное расстояние) начинают давать рефлексы. *Вращение* кристалла (или уменьшение размера зерна в поликристаллах) *увеличивает* вероятность попадания точек обратной решетки на сферу отражения, чему соответствует появление новых рефлексов. Объем исследуемого материала зависит от типа и свойств радиации. При *дифракции нейтронов* рассеивающая область имеет размер порядка нескольких сантиметров. В случае *электронов* даже при очень высокой энергии (МэВ) неупругое рассеяние оказывается значительным при толщине образца порядка нескольких микрон. *Рентген* представляет собой промежуточный случай, и, если длина рентгеновской волны сопоставима с атомными размерами, большинство технических материалов поглощают сигнал при толщине образца от 20 до 100 микрон.

Рентгеновский дифрактометр состоит из *источника* рентгена, *гониометра*, который позволяет произвести точную ориентацию образца в пространстве, и *детектора* излучения. Для определения углов дифракционных максимумов (рефлексов) детектор вращают относительно образца. Для записи дифракционного спектра часто используют фотоэмульсию. Белое рентгеновское излучение может использоваться для получения дифрактограмм от монокристалла в *камере Лауэ*. Обычно поликристаллические образцы исследуют при помощи *монохроматической* рентгеновской радиации. В этом случае рефлексы отдельных кристаллических зерен соответствуют нескольким конусам, и сигнал регистрируют при помощи вращаемого датчика. Если кристаллические зерна имеют *преимущественную ориентацию* (называемую текстурой), дифракционная картина характеризуется аномалиями интенсивности, которые можно анализировать при помощи *гониометра*. В результате получают *распределение интенсивности* дифракционных рефлексов в зависимости от ориентации образца.

Обычно точного измерения *угловых* параметров дифрактограммы вполне достаточно для идентификации кристаллических фаз и определения распределения кристаллов по ориентации. Однако анализ относительной интенсивности рефлексов позволяет получить дополнительную информацию. Каждая группа атомов элементарной ячейки кристалла вносит свой вклад в *относительную интенсивность* определенного *hkl*-рефлекса. *Структурный коэффициент* описывает вклад различных *hkl*-плоскостей в рефлекс. Интенсивность можно рассчитать исходя из модели кристалла, а затем сравнить ее с экспериментальными данными. Однако при таких расчетах нужно учитывать, что структурный коэффициент *не единственный* параметр, определяющий интенсивность рефлексов. Анализ должен учитывать также *лоренцевскую поляризацию*, *мультипликативность* плоскостей отражения, размеры образца, угловую зависимость коэффициента поглощения и влияние *тепловых колебаний* при повышенных температурах.

Дифракция электронов имеет несколько существенных особенностей по сравнению с рентгеновской дифракцией. Во-первых, длина волны электрона мала по сравнению с межатомными расстояниями. Во-вторых, сказывается *неупругое рассеяние* пучка (ведущее, например, к появлению *линий Кикучи*). Поэтому желательно, чтобы образцы имели субмикронную толщину. Уменьшение длины волны электронов увеличивает диаметр сферы отражения, которая почти всегда велика по сравнению с расстоянием между узлами обратной решетки. Если размер области взаимодействия электронов с материалом мал, *возрастают угловые размеры* рефлексов и, соответственно, размеры узлов обратной решетки, которые становятся сравнимыми с межплоскостными расстояниями.

2.7. Примеры

Рассмотрим примеры применения описанных методов для исследования трех различных материалов. Начнем с автоматизированного дифрактометра Брэгга–Брентано, используемого для определения кристаллической структуры и параметров решетки поликристаллического (порошкообразного) металла. Используем дифрактограмму для определения структуры. Табличные данные содержат дифракционные спектры с описанием межплоскостных d -расстояний и относительной интенсивности пиков. Их можно сравнить с полученным спектром для определения разности фаз между отражающими плоскостями. В настоящее время стандартные табличные спектры представляются в двух видах.

- (а) В виде таблиц, расположенных в алфавитном порядке химических элементов или d -расстояний наиболее сильных рефлексов.
- (б) В виде компьютерной базы данных, использующей автоматизированную программу сравнения экспериментальных и табличных спектров.

2.7.1. Порошкообразный никель

На рис. 2.40 приведен рентгеновский дифракционный спектр порошкообразного (поликристаллического) образца. Определим на основании этого спектра межплоскостные d -расстояния. Для этого используем закон Брэгга и учтем, что длина CuK_α волны источника равна 0,1540598 нм. Введем полученные значения d -параметров в компьютерную JCPDS-программу и получим набор возможных фаз, соответствующих d -расстояниям и

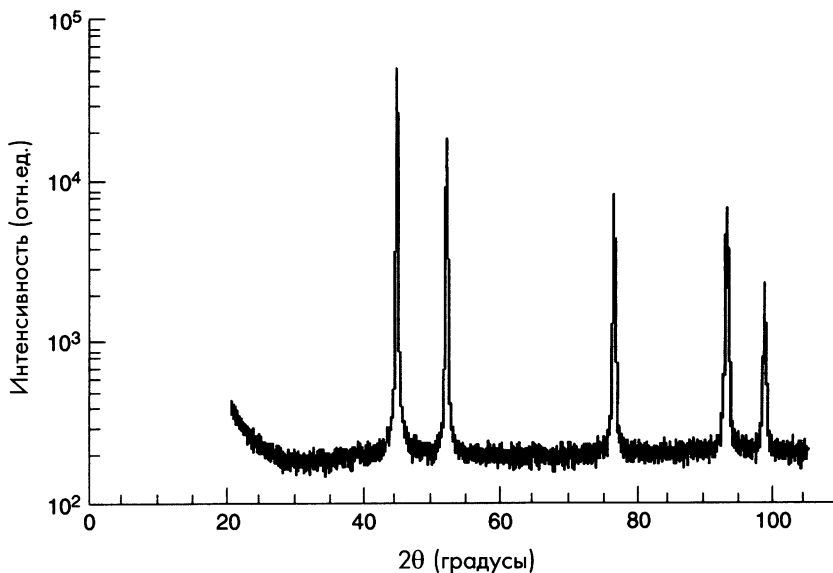


Рис. 2.40. Рентгеновский спектр порошкообразного образца.

относительной интенсивности рефлексов. После этого используем стандартные JCPDS-карты для всех возможных (неизвестных) фаз и сравним их с полученными значениями межплоскостных расстояний и интенсивностями рефлексов. Исследуемый образец является порошковым, и ориентации иметь не должен. Спектр порошка в данном случае соответствует никелю (Ni), JCPDS-карта которого приведена на рис. 2.41. В принципе, образец может содержать несколько различных фаз, но в таких случаях обычно приводится дополнительная информация о возможных фазах или элементах, которые могут присутствовать в материале.

4-0850 MINOR CORRECTION										
d	2.03	1.76	1.25	2.034	Ni					
I/I ₁	100	42	21	100	NICKEL					
4-0850										
Rad. CuKα	λ 1.5405	Filter Ni		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
Di.	Cut off	Coll.		2.034	100	111				
I/I ₁ G. C. DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?	d corr. abs.?		1.762	42	200				
Ref. SWANSON AND TATGE, JC FEL. REPORTS, NBS	1951	1951		1.246	21	220				
Ref. SWANSON AND TATGE, JC FEL. REPORTS, NBS	1951	1951		1.0624	20	311				
Sym. CUBIC	S.G. O _h - Fm3m		1.0172		7	222				
a 3.5238 b <td>c</td> <td>A</td> <td>C</td> <td>0.8810</td> <td>4</td> <td>400</td> <td></td> <td></td> <td></td>	c	A	C	0.8810	4	400				
β <td>γ</td> <td>Z 4</td> <td></td> <td>.9084</td> <td>14</td> <td>331</td> <td></td> <td></td> <td></td>	γ	Z 4		.9084	14	331				
Ref. Irid.				.7880	15	420				
δ s	n s	t γ	Sign							
SV	D _h 907 mp	Color								
Ref.										
SPECTROGRAPHIC ANALYSIS SHOWS <0.01% EACH OF Fe, Si AND Ca. AT 26°C TO REPLACE 1-1258, 1-1260, 1-1266, 1-1272, 3-1043, 3-1351										

Рис. 2.41. Табличные JCPDS-данные для никеля. Представлено с разрешения Международного Центра Дифракционных Данных.

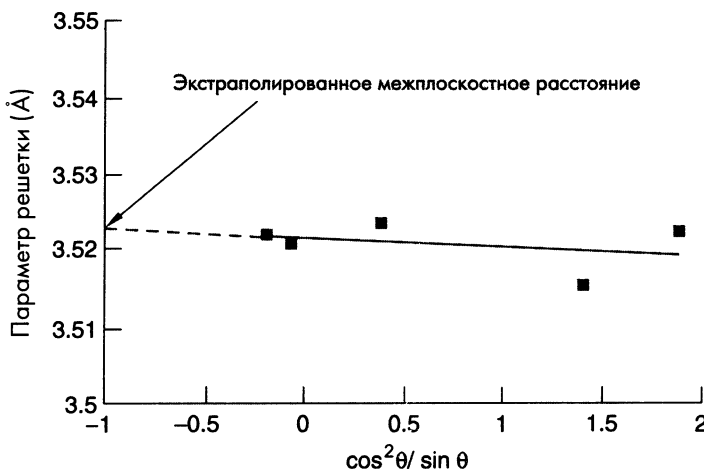


Рис. 2.42. Экстраполяция величины межплоскостного расстояния a (рис. 2.40) к $2\theta = 180^\circ$.

Из этого же спектра можно определить параметры решетки Ni. Любые отклонения параметров от табличных указывают или на наличие остаточных напряжений (маловероятных в порошковом образце), или на то, что металл является сплавом (с одним или несколькими дополнительными элементами). Предположим, что параметры решетки линейно связаны с концентрацией составляющих элементов (*закон Vegарда*). Тогда тщательной калибровкой спектрометра и точным измерением параметров решетки можно определить концентрацию примесей.

На рис. 2.42 представлены межплоскостные расстояния кубической решетки никеля, вычисленные исходя из положения различных hkl -пигов приведенного на рис. 2.40 спектра, в зависимости от отношения $\cos 2\theta/\sin \theta$. Экстраполяцией измеренных значений к $\theta = \pi/2$ получаем $a = 3,5226 \text{ \AA}$. Это значение близко к внесенному в таблицу JCPDS значению $a = 3,5238 \text{ \AA}$ для никеля. В справочнике Пирсона (библиография к главе 1) приведено значение $a = 3,5232 \text{ \AA}$. Чтобы подтвердить вывод, что образец представляет собой твердый раствор, необходимо получить калибровочную кривую, а затем использовать аналитические методы определения химического состава.

2.7.2. Окись алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Этот подход можно использовать и для определения параметров решетки поликристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.43). В случае окиси алюминия ситуация усложнена необходимостью определения двух параметров гексагональной ячейки. Для этого можно использовать компьютерную программу.

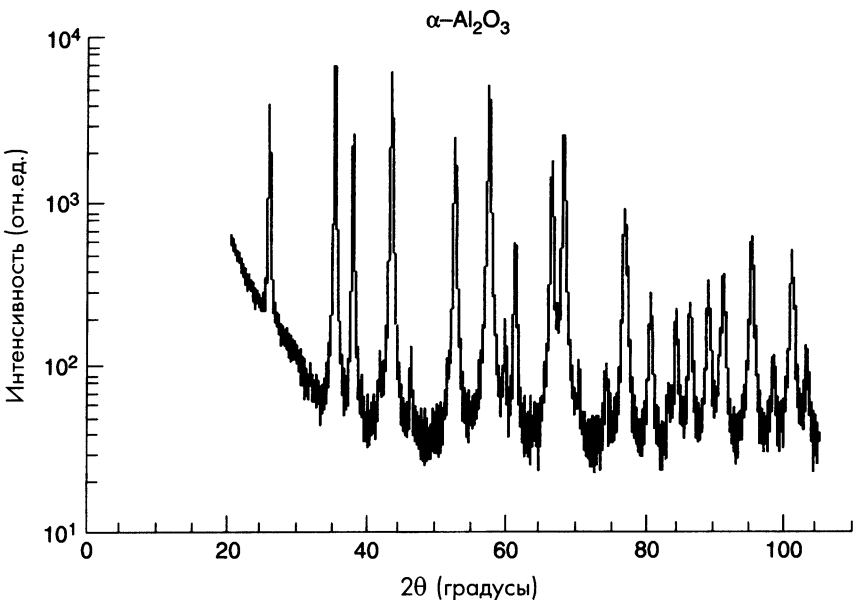


Рис. 2.43. Рентгенограмма поликристаллической α -окиси алюминия.

Чтобы уменьшить систематические экспериментальные ошибки, с помощью калибровочного стандарта определяют *корректировочный множитель*, а затем подправляют полученные параметры решетки для исследуемого материала.

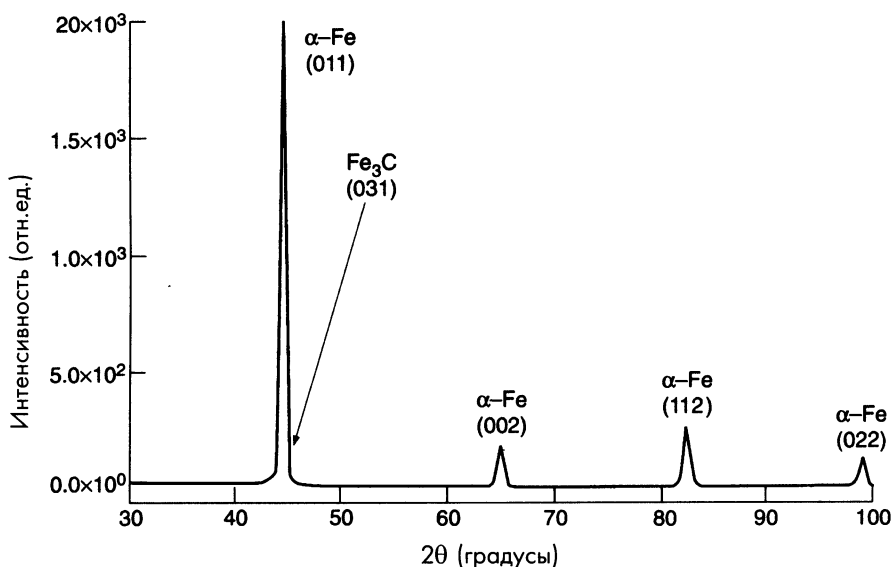


Рис. 2.44. Рентгенограмма поликристаллической стали марки 1040 (той же, что и на рис. 2.1).

На рис. 2.44 приведен дифракционный спектр двухфазной смеси α -Fe и Fe_3C для стали марки 1040. Рефлексы карбида железа слабы из-за малости его объемной доли в стали. Некоторые дифракционные максимумы карбида перекрываются с рефлексами железа, что усложняет анализ спектра. Для правильной идентификации каждого максимума очень важно тщательно изучить дифракционный спектр и сравнить его с табличными или расчетными спектрами.

2.7.3. Многослойное нанопокрyтие

На рис. 2.45 приведен дифракционный спектр образца, состоящего из подложки монокристаллического кремния и трех последовательно нанесенных тонких слоев TiN , титана и поликристаллического алюминия. Чтобы обнаружить тонкие покрытия при помощи дифрактометра Брэгга–Брентано, требуется продолжительная выдержка образца (в данном случае в течение примерно 20 секунд) при каждом значении угла 2θ . Существуют дифрактометры, сделанные специально для исследования тонких пленок и позволяющие значительно уменьшить время облучения, но здесь рассматривается обычный дифрактометр Брэгга–Брентано.

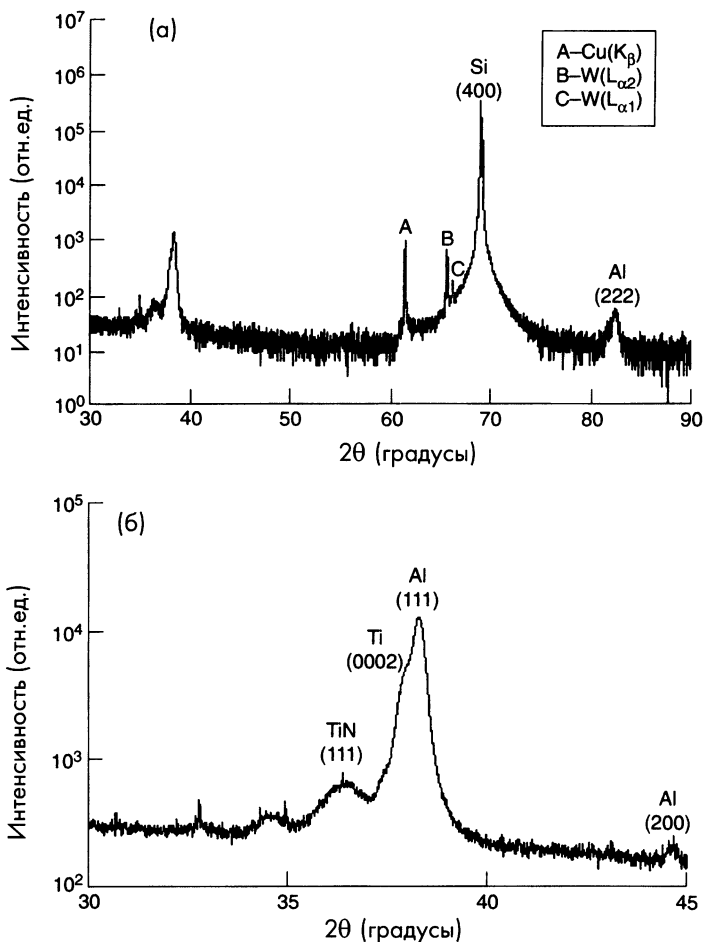


Рис. 2.45. Дифракционный спектр тонкой поликристаллической пленки *Al/Ti/TiN*, нанесенной на монокристаллический кремний; (а) – полный спектр ($30\text{--}90^\circ$); (б) – увеличение области $2\theta = 30\text{--}45^\circ$.

Всем приведенным на рис. 2.45 рефлексам приписаны соответствующие индексы. Высокая интенсивность пика кремния обусловлена ориентацией монокристалла кремния таким образом, чтобы дифрагировали плоскости {400}. Даже небольшое изменение ориентации кристалла устраняет этот рефлекс.

Рассмотрим рефлекс, обусловленные нанесенными на кремний тонкими пленками. На рис.2.45 наблюдается лишь несколько рефлексов, которые, согласно JCPDS-данным, соответствуют не самым сильным отражающим плоскостям. Из этого следует, что пленки на подложке кремния ориентированы. Поверхность подложки перпендикулярна направлению [0001] пленки титана и направлению [111] пленок *TiN* и алюминия.

Для количественного анализа концентрации фаз рассмотрим калибровочную кривую смеси окиси алюминия и никеля (рис. 2.46). Калибровочная кривая определена смешением двух поликристаллических фаз. Сильная нелинейность этой кривой демонстрирует необходимость калибровки.

Теперь рассмотрим дифракцию электронов. Как отмечалось выше, электронная дифракция менее точна по сравнению с рентгеновской дифракцией, но позволяет исследовать отдельные зерна в поликристаллических образцах. В главе 4 мы рассмотрим применение этого метода для исследования корреляции между кристаллографической ориентацией зерна и дефектами. Анализ электронных дифрактограмм позволяет идентифицировать рефлексы, ответственные за контрастность изображения, и определить направление зональных осей и ориентацию тонких пленок.

В качестве примера рассмотрим электронную дифрактограмму поликристаллического алюминия (рис. 2.47). Дифракционные кольца обусловлены пересечением точек обратной решетки различных микрочерен со сферой отражения. Межплоскостные d – расстояния определяем измерением диаметра колец и подстановкой предварительно определенной постоянной камеры микроскопа λL в уравнение (2.33). В данном случае величина λL равна $2,43 \text{ \AA}$ ($10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$). Мы можем использовать JCPDS-данные для hkl -колец алюминия или вычислить ряд d -параметров, используя соотношение между d и параметрами кубической решетки алюминия. Такие вычисления не позволяют определить структурный коэффициент. Однако он легко вычисляется при помощи соответствующей компьютерной программы.

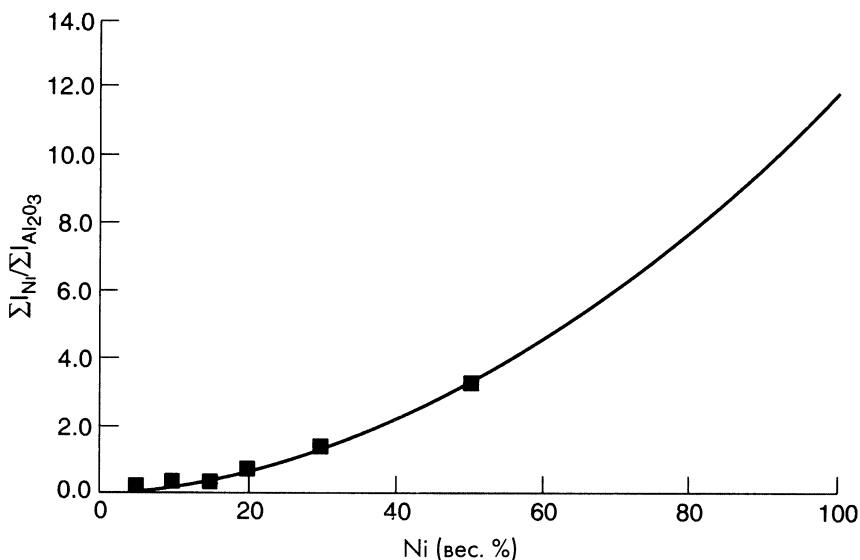
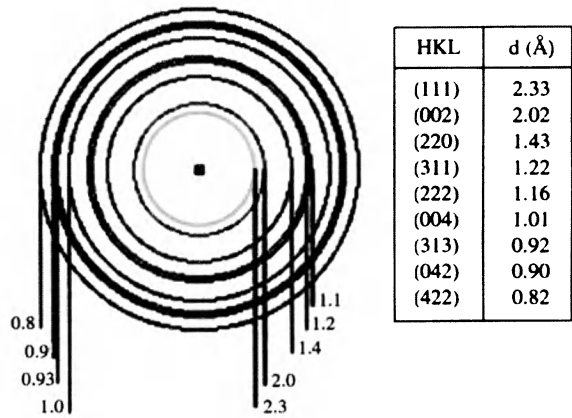


Рис. 2.46. Калибровочная зависимость суммарной интенсивности пиков для двухфазной смеси никеля и окиси алюминия от концентрации никеля.

Рис. 2.47. Электронная дифрактограмма поликристаллического алюминия. Поскольку средний размер зерен алюминия намного меньше диаметра пучка, образуются кольца. Приведены значения d -параметров для различных колец. В таблице даны параметры различных кристаллографических плоскостей алюминия.



Первым шагом при анализе любой дифрактограммы является калибровка микроскопа и определение произведения λL при различных длинах камеры микроскопа. Хотя в современных просвечивающих электронных микроскопах длина камеры L приводится в качестве характеристики прибора, ее значение приблизительно, и калибровку камеры проводить все равно нужно. Это делают при помощи стандартного образца с известными параметрами решетки. Мы используем алюминий, хотя это и не самый лучший материал, поскольку параметры его решетки чувствительны к растворенным примесям. Алюминиевую фольгу ориентируем так, чтобы зональная ось с низким индексом была перпендикулярна поверхности, и получаем несколько дифрактограмм при различных длинах камеры L и ускоряющем напряжении 200 кВ (рис. 2.48).

Можно ли расшифровать электронную дифрактограмму, не зная константы αL или направления зональной оси кристалла? В действительности, существует довольно простое решение этой задачи. Для ГЦК-решетки алюминия выполняется следующее соотношение:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (2.34)$$

Подставляя $h^2 + k^2 + l^2 = N^2$ и используя отношение d -расстояний для двух рефлексов, можно записать:

$$\frac{d_2^2}{d_1^2} = \frac{N_1^2}{N_2^2}. \quad (2.35)$$

Подставив в это уравнение формулу $d = \lambda L/R$, где R – расстояние от центра пятна до рефлекса, получаем:

$$\frac{d_2^2}{d_1^2} = \frac{N_1^2}{N_2^2} = \frac{R_1^2}{R_2^2}. \quad (2.36)$$

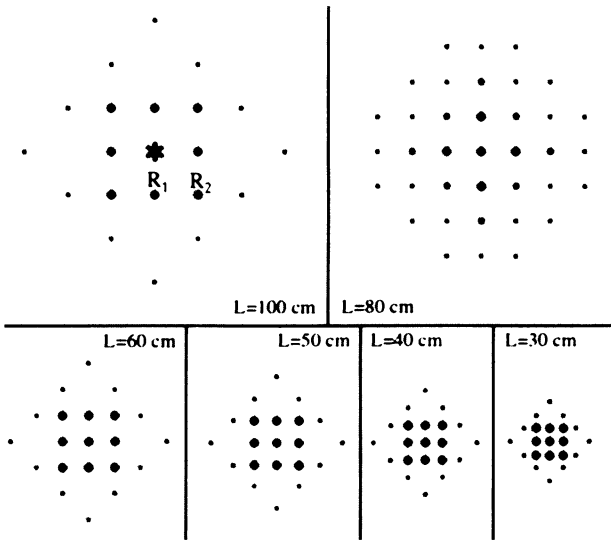


Рис. 2.48. Электронные дифрактограммы монокристалла алюминия при различных длинах камеры L : (a) – 100 см; (b) – 80, (c) – 60 (d) – 50; (e) – 40; (f) – 30.

Данное уравнение связывает отношение значений R с соответствующими d -параметрами. Без помощи компьютера решить его довольно сложно, но мы можем использовать данные таблицы 2.1. Расстояние от центрального пятна до двух отмеченных на рис.2.48а рефлексов определяем по теореме Пифагора: $R_1^2/R_2^2 = 0,5$. Анализ таблицы 2.1 показывает, что в ГЦК-решетке такому условию удовлетворяют плоскости отражения (200) и (220). Размер элементарной ячейки Al равен $4,05 \text{ \AA}$, и соответствующие d -параметры вычисляются как $d_{(200)} = 2,02 \text{ \AA}$ и $d_{(220)} = 1,43 \text{ \AA}$. После этого можно определить константу микроскопа λL , используя формулу $d = 2\lambda L / D$. Повторяя эту процедуру для остальных дифрактограмм, аккуратно определяем постоянную камеры λL (рис. 2.49).

Для нахождения погрешности постоянной λL можно использовать стандартные статистические методы. Определим индексы всех рефлексов на дифрактограмме. Точки 1 и 2 на рис. 2.48а соответствуют плоскостям (200) и (220), а угол между соответствующими векторами с началом в точке (000) равен 45° . Чтобы найти зональную ось дифрактограммы, вычислим векторное произведение [200] и [220]. Векторы направления для кубической решетки всегда перпендикулярны плоскостям, и направление зональной оси – [001]. Проверим полученный результат построением стереографической проекции для кубической решетки, обратив внимание, что угол между направлениями (200) и (220) равен 45° , и обе плоскости на большом круге имеют зональную ось [001] (рис. 2.50). Продолжим перемещение вдоль дуги большой окружности, проходящей через точку [001] (периметр стереографической проекции). При этом вычислим углы между осью [001] и нормалью к плоскостям на стереограмме и прокоррелируем их с экспериментально измеренными значениями углов между рефлексами на дифрактограмме.

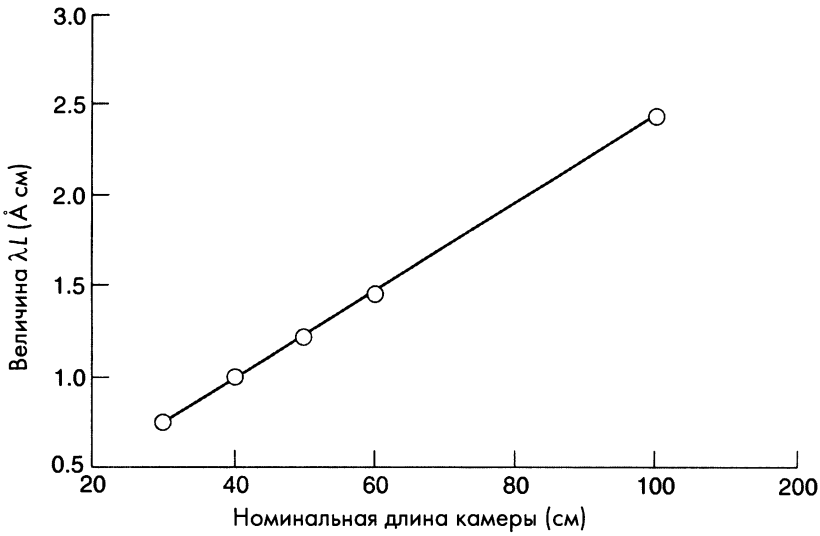


Рис. 2.49. Калибровочная кривая для определения постоянной камеры микроскопа λL в зависимости от длины камеры.

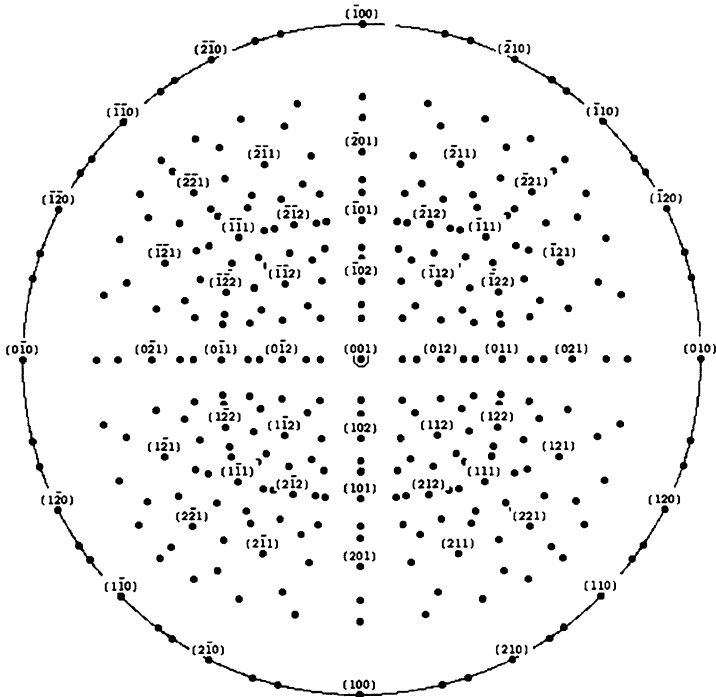


Рис. 2.50. Стереографическая проекция кубического кристалла.

Конечно, для определения d -интервалов рефлексов нужно знать значения λL и D . Проводя такие вычисления, убеждаемся, что индексы рефлексов были определены правильно (рис. 2.51).

Для ГЦК-решетки эта процедура довольно проста, но все гораздо сложнее в случае некубической решетки. Примером может служить окись алюминия, дифрактограмма которой приведена на рис. 2.52. В этом случае направления не перпендикулярны плоскостям, и для определения зональной оси плоскостей (которая является направлением) нужно построить стереографическую проекцию, включающую как плоскости, так и направления. Для этого Вам необходимо найти компьютерную программу, производящую стереографическое проектирование! Приведенные в Приложении I формулы можно использовать для определения зональной оси для любых двух индексированных плоскостей. Можно также определить и угол между плоскостями, но ответ следует проверять при помощи компьютера. Кроме того, Вам, конечно же, придется расшифровывать собственные дифрактограммы!

Возможно, Вы заметили, что индексы всех рефлексов удовлетворяют правилам векторного сложения. Это справедливо для электронных дифрактограмм при любой симметрии решетки, поскольку плоскости решетки описываются направлениями в обратном пространстве, а дифрактограмма представляет собой двумерное сечение в обратном пространстве. Для проверки решения *всегда* следует использовать правило сложения векторов.

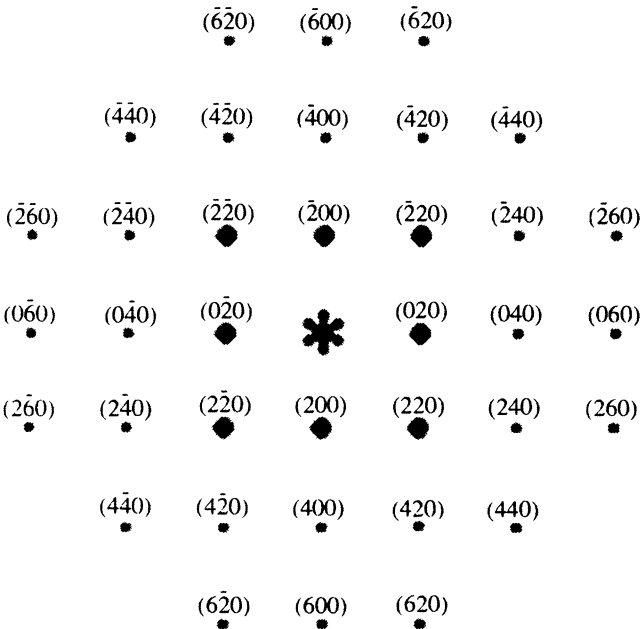


Рис. 2.51. Индексы рефлексов электронной дифрактограммы алюминия для той же зональной оси, что и на рис. 2.48.

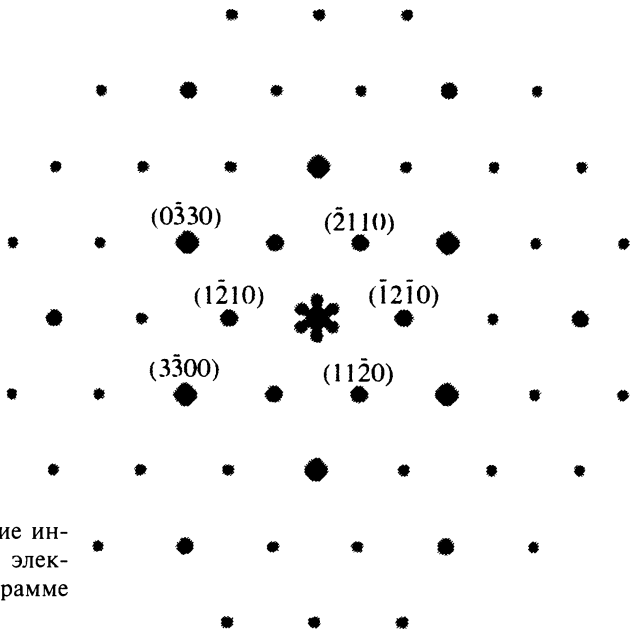


Рис. 2.52. Определение индексов рефлексов на электронной дифрактограмме α -оксида алюминия.

Многие специалисты для расшифровки электронных дифрактограмм используют рентгеновские JCPDS-данные. Однако иногда это может ввести в заблуждение. Хотя структурные коэффициенты вычисляются одинаково и для рентгена, и для дифракции электронов, атомные коэффициенты рассеяния сильно отличаются; то же относится и к другим коэффициентам, определяющим интенсивность рефлексов. Кроме того, JCPDS-данные *всегда* приводятся для порошковых образцов, в которых слабо рассеивающие плоскости могут остаться необнаруженными. Однако в случае электронной дифракции такие плоскости могут давать сильные рефлексы, если вектор обратной решетки пересекается со сферой отражения.

2.8. Задачи

- 2.1. Минимальная длина решетки, которая может быть разрешена методом дифракции, равна *половине* длины волны. Почему?
- 2.2. Если рефлекс первого порядка является *запрещенным* (например, 110 в ГЦК-решетке), рефлекс второго порядка (например, 220 в той же решетке) обычно *разрешен*. Почему?
- 2.3. В примитивной кубической решетке рефлексы 221 и 300 соответствуют *одному* брэгговскому углу. Определите другую накладывающуюся пару рефлексов.
- 2.4. Какой вектор обратной решетки соединяет точки 110 и 111 в обратном пространстве? Найдите индексы Миллера *двух* других рефлексов, принадлежащих этой же зоне.

- 2.5. В принципе, векторы обратной решетки параллельны направлениям с теми же самыми индексами *только* в случае кубического кристалла. Однако этим свойством *обладают* и некоторые зоны высокой симметрии в других решетках Бравэ. Приведите *два* таких примера.
- 2.6. Назовите *три* фактора, приводящие к уширению рефлексов, в результате чего излучение рассеивается в направлениях, для которых брэгговские условия выполняются неточно.
- 2.7. Опишите отличия *белого* и *характеристического* рентгеновского излучения, и дайте по одному примеру использования этих типов излучения в рентгеновской дифрактографии.
- 2.8. Дайте определение *массового коэффициента поглощения*. Используя литературные данные, оцените толщину железной фольги, при которой через нее пройдет 90% пучка K_{α} источников Cu и K_{α} Fe. Как объяснить большое различие полученных значений толщины, ведь длины волн близки?
- 2.9. Оцените *минимальный* уровень остаточных напряжений в стали (модуль упругости 220 ГПа), приводящих к регистрируемому сдвигу рентгеновских линий. Обоснуйте сделанные предположения.
- 2.10. Алмаз имеет ГЦК-структуру, характеризуемую дополнительными *запрещенными* рефлексами. Найдите первые три запрещенные рефлекса и объясните их происхождение.
- 2.11. Какие образцы следует использовать для наиболее точного измерения параметров решетки – тонкие пленки или массивные образцы? Предложите способ фиксации частиц исследуемого *порошка* для измерения параметров решетки.
- 2.12. В чем состоят отличия интенсивности рефлексов одной фазы для *тонких пленок* по сравнению с блочными образцами (используется дифрактометр Брэгга–Брентано).
- 2.13. Опишите индексы на дифрактограмме Ni (показанной на рис. 2.40), используя JCPDS-данные рис. 2.41.
- 2.14. Определите индексы рефлексов на дифрактограмме окиси алюминия (рис. 2.43). С этой целью напишите компьютерную программу для вычисления *d*-расстояний для последовательности плоскостей (*hkil*).
- 2.15. На рис. 2.53 представлена электронная дифрактограмма образца α -Fe. Определите постоянную камеры αL , индексы рефлексов и зональную ось. Отметьте на стереографической проекции кубического кристалла зональную ось и большой круг.
- 2.16. На рис. 2.54 представлена электронная дифрактограмма поликристаллической блочной металлической отливки. Есть предположение, что образец содержит примесь кремния. Расшифруйте дифрактограмму и опишите индексы колец. Нашли ли Вы свидетельства присутствия кристаллов кремния?

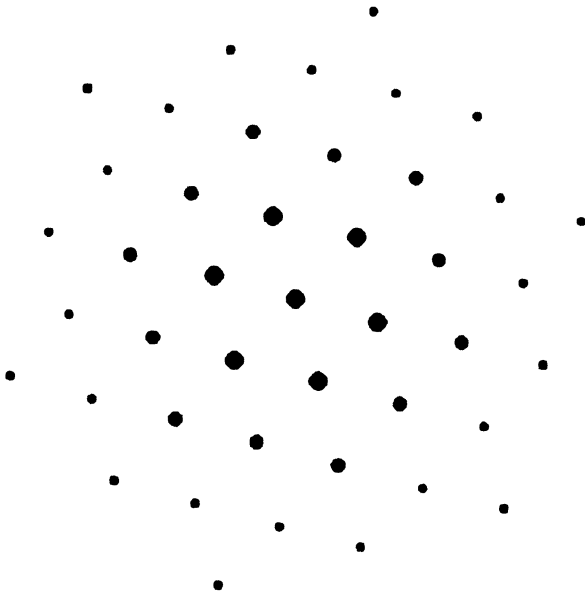


Рис. 2.53. Электронная дифрактограмма α -Fe (задача 2.15).

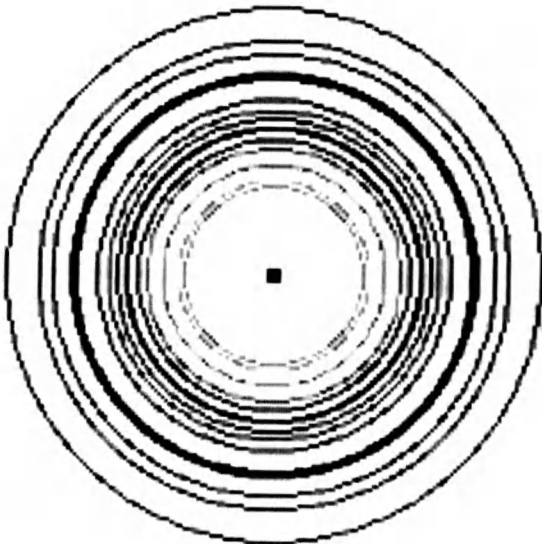


Рис. 2.54. Электронная дифрактограмма блочной металлической отливки (задача 2.16).

2.17. На рис. 2.55 приведены две электронные дифрактограммы монокристалла кремния относительно одной зональной оси. Одна дифрактограмма соответствует области, в которой образец имел малую толщину, а вторая соответствует большей толщине образца. Идентифицируйте рефлексы и найдите зональную ось. Объясните, почему толщина влияет на вид дифрактограмм.

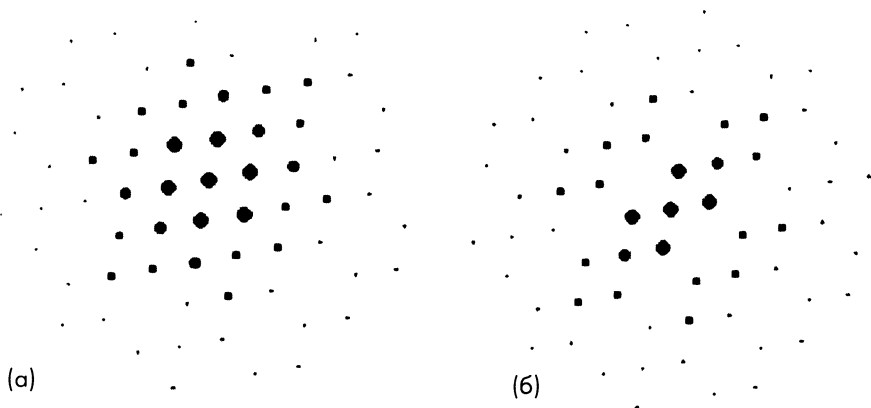


Рис. 2.55. Электронная дифрактограмма монокристалла кремния; (а) — область малой толщины образца; (б) — область, соответствующая большой толщине образца (задача 2.17).

Литература

- 1 C S Barren, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon, Oxford (1980).
- 2 B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley (1956).
- 3 I.B. Cohen, *Diffraction Methods in Materials Science*, Macmillan, New York, (1966).
4. I.D. Noyan, J.B. Cohen, *Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer-Verlag, Berlin (1987).
5. J C H Spence and J.M. Zuo, *Electron Microdiffraction*, Plenum, New York (1992).
6. D.B. Williams and C B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1996).

ГЛАВА 3

ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Оптический микроскоп широко применяют в научных и промышленных лабораториях, а также в медицине и биологии. В медицине при помощи оптического микроскопа *просвечивающего* света изучают пленки и тонкие срезы биологических тканей. Нативные препараты смотрят с помощью различных методов контрастирования. Неживые ткани и клетки фиксируют и окрашивают различными красителями, а по цвету и оттенку судят о патологии. Для получения контрастного изображения используют методы *темного поля* и *фазового контраста*, а образец иногда подкрашивают. Для геологических исследований минералы полируют до тех пор, пока толщина образца не уменьшится до 50 мкм. После этого их помещают между тонкими *предметными стеклами*. Для повышения контраста изображения и получения информации об ориентации микрокристаллов часто используется *поляризованный свет*.—

Образцы для металлографической экспертизы были впервые приготовлены Генри Сорби в 1864 году. Они имели вид тонких пластинок, аналогичных образцам минералов, методика исследования которых к тому времени уже была развита. Эти образцы сохранены до настоящего времени (рис. 3.1)*. Металлы непрозрачны, и для их исследования нужно использовать *отраженный свет*. Оптический микроскоп отраженного света позволяет изучать лишь *поверхность* металла, структура и оптические свойства которой ответственны за создание контрастного изображения.

Полимеры можно изучать как в отраженном, так и в проходящем свете. Аморфные стеклообразные полимеры чрезвычайно прозрачны,

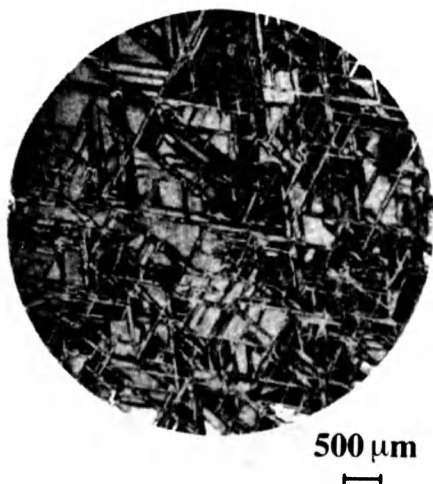


Рис. 3.1. Зернистая микроструктура стали (образец, подготовленный Генри Сорби в 1864 году). Приводится с разрешения Smith, *A History of Metallography*, p.166. Издательство чикагского университета (The University of Chicago Press).

что затрудняет задачу получения контрастного изображения. В отличие от них, кристаллические полимеры изучать при помощи микроскопа проходящего света очень просто. В поляризованном свете микрокристаллы создают контрастное изображение благодаря их оптической анизотропии (рис. 3.2). Наполненные композиты с полимерной матрицей можно исследовать в отраженном свете, хотя большое различие механических свойств низкомолекулярной матрицы и высокомолекулярного наполнителя усложняет подготовку образца. Кроме того, легкость подготовки образцов и доступность *растровых электронных микроскопов* повысила интерес к ним. Недостатком растрового электронного микроскопа в сравнении с оптическим является малая чувствительность к степени *анизотропии* материала. Например, эластомеры (каучукоподобные полимеры) при больших деформациях приобретают молекулярную ориентацию, становятся оптически анизотропными и их удобно изучать при помощи поляризационного оптического микроскопа.

Хотя керамические и полупроводниковые материалы сходны с минералами, обычно их изучают с помощью микроскопа *отражающего* света несмотря на то, что в некоторых случаях легче приготовить тонкую пластину для микроскопа просвечивающего света. Слабое отражение и сильное поглощение света снижают контраст изображения керамических материалов в отраженном свете, а их химическая стойкость затрудняет поиск травителя для выявления структуры поверхности. Кроме того, присутствие даже малых количеств примеси или допирующих добавок, повышающих проводимость материала, может привести к выпадению микрофаз на границах зерен и изменить поведение образца.

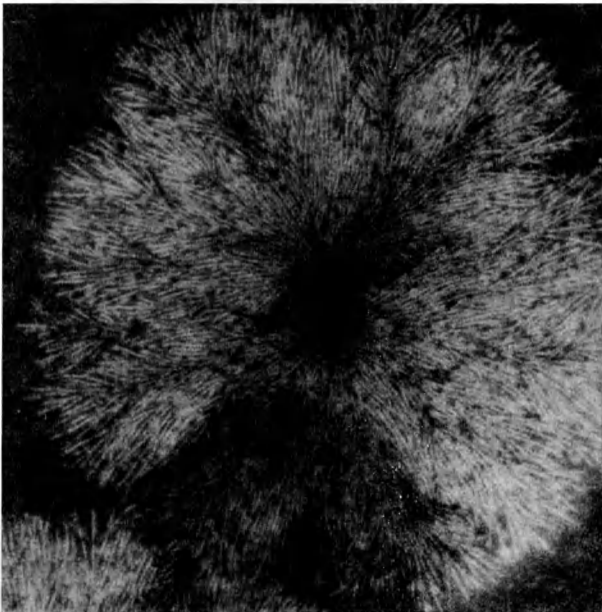


Рис. 3.2. Сферолиты в полиэтилене. В поляризованном свете наблюдается множество кристаллитов, растущих из общего зародыша (увеличение 525×). Приводится с разрешения издательства John Wiley & Sons, Inc.



В этой главе мы обсудим физические принципы построения контрастного изображения в оптической микроскопии, а также основы теории взаимодействия света с образцом. Особенно внимательно будет рассмотрена *отражающая* микроскопия (металлографический микроскоп).

3.1. Геометрическая оптика

Быстрое развитие физики и технологии полупроводников, микроэлектроники и средств связи привело к сильному изменению программы курсов, изучаемых в университетах. В частности, в курсе общей физики теперь уделяется недостаточно внимания геометрической оптике, а изучение формирования изображения в телескопе или оптическом микроскопе уже не считается само собой разумеющимся¹. Тем не менее, желательно понимать принципы формирования изображения в оптических системах.

3.1.1. Формирование оптического изображения

Изображение объекта в оптическом микроскопе формируется при помощи системы стеклянных линз, имеющих более высокий *коэффициент (показатель) преломления*, чем воздух. Луч света, распространяющийся под углом к поверхности, на границе раздела двух фаз преломляется, причем направление его распространения в стекле определяется показателем преломления (рис. 3.3).

В случае *двоковыпуклой* линзы сферическая форма ее передней и задней поверхностей приводит к тому, что *параллельный* пучок света, падающий на переднюю поверхность, собирается в точку на расстоянии f , которое является характеристикой линзы и называется *фокусным расстоянием* (рис. 3.4). Если линза *вогнутая* (отрицательный радиус кривизны поверхности), параллельный луч за линзой расходится так, как будто он излучается *мнимым* точечным источником, находящимся перед линзой. Эту точку называют *мнимым фокусом*, а фокусное расстояние считают *отрицательным*.

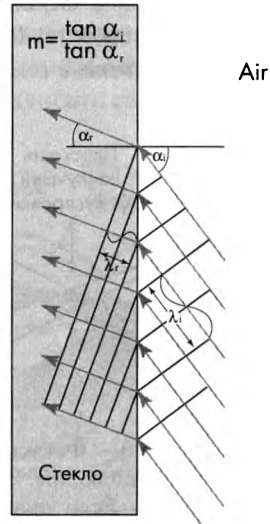


Рис. 3.3. Плоская световая волна в стекле изменяет направление распространения (преломляется) из-за изменения длины волны, что соответствует более высокому значению коэффициента преломления n .

¹ Это не относится к России (прим редактора перевода)

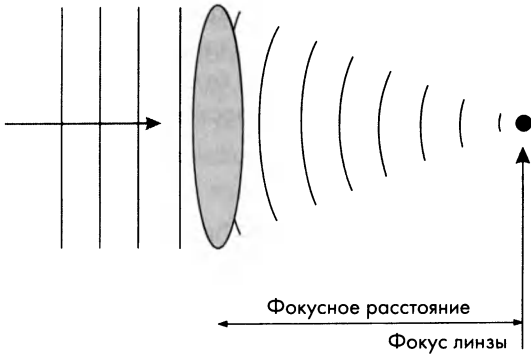


Рис. 3.4. Плоская световая волна после прохождения через выпуклую линзу собирается в фокусе линзы на расстоянии, называемом фокусным расстоянием.

Передняя и задняя поверхности линзы могут иметь различный знак кривизны. Суммарная кривизна двух поверхностей определяет, является ли линза положительной или отрицательной. Аналогично, стекло может иметь различный коэффициент преломления. В оптических микроскопах используют как выпуклые, так и вогнутые линзы с соответствующими коэффициентами преломления. Собранные в оптические системы, они формируют различные узлы оптической схемы микроскопа. Системы могут состоять как из одной-двух линз, так и из 10-12 линз. В зависимости от положения в микроскопе, их называют *объективом*, *промежуточной* оптической системой и *окулярюм*. Иногда переднюю поверхность объектива погружают в жидкость. Объективы, предназначенные для погружения в инертную жидкость с высоким показателем преломления, называются *иммерсионными*.

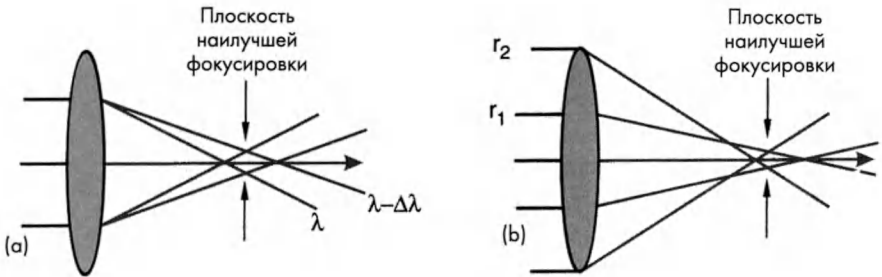


Рис. 3.5. (а) – Фокусное расстояние тонкой линзы зависит от длины световой волны. Это явление называют хроматической аберрацией. (б) – Если диаметр линзы сравним с фокусным расстоянием, то внешние области линзы имеют меньшее фокусное расстояние. Это явление называют сферической аберрацией.

На практике плоская волна собирается не в точку (фокус линзы), а в пятно конечного размера. Это обусловлено целым рядом причин. Показатель преломления стекла зависит от длины волны света, и как следствие, фокусное расстояние зависит от длины волны. Таким образом, более коротковолновые лучи фокусируются на большем расстоянии от линзы,

чем длинноволновые (рис. 3.5 а). Это явление называют *хроматической aberrацией*. По этой причине линза собирает параллельный пучок белого света не в точку, а в разноцветное пятно конечного размера. Для толстых линз большого диаметра даже *монохроматический* свет (имеющий одну длину волны) собирается не в точку. Это связано с тем, что внешняя область линзы (соответствующая большим углам преломления) является более короткофокусной, чем ее центральная часть (рис. 3.5 б). Данное явление называют *сферической aberrацией*, и она также приводит к увеличению размера фокусируемого пятна. Системы линз в оптическом микроскопе подобраны так, чтобы уменьшить aberrацию настолько, насколько это возможно. При использовании микроскопа следует ознакомиться с рекомендациями изготовителя, чтобы убедиться в том, совместимы ли выбранные линзы (например, окуляр и объектив), и подходят ли они для исследуемого образца. Так, линзы объектива для биологических образцов обычно компенсируют толщину *покровного стекла* (толщиной 0,17 мм), которым закрывают образец.

Глаз (рис. 3.6) формирует изображение на *сетчатке*. Чтобы предотвратить попадание в глаз слишком большого количества света, диаметр *радужной оболочки* при ярком свете уменьшается. Сетчатка покрыта множеством чувствительных к оптическому сигналу рецепторов — *палочек* и *колбочек*. У многих животных, как и у человека, сетчатка реагирует не только на *интенсивность*, но и на *длину волны света*, обеспечивая *цветовое зрение*. Однако приблизительно 20 % людей имеют различные дефекты цветового зрения. Реакция глаза на цвет зависит от интенсивности света, и при пониженной интенсивности мир становится серым.

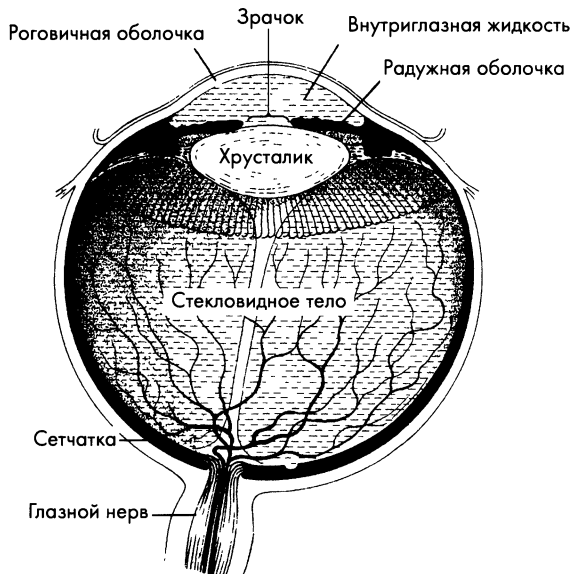


Рис. 3.6. Глаз формирует изображение на сетчатке. Радужная оболочка изменяет диаметр и действует как диафрагма, ограничивая интенсивность поступающего света. Пространство между хрусталиком и глазным дном заполнено жидкостью, так что глаз аналогичен системе иммерсионных линз.

Принцип работы линзы можно проанализировать, построив изображение при помощи системы лучей, как показано на рис. 3.7. Луч, идущий *параллельно* оси линзы из точки, находящейся на расстоянии u от нее, преломляется и проходит через фокус (точку f). Второй луч, исходящий из той же точки, но прошедший через центр линзы, *не преломляется*. Оба луча пересекаются в точке v . В этой же точке пересекается и третий луч, прошедший через *мнимый фокус* ($-f$) и вышедший из линзы параллельно ее оптической оси. Рассмотрев два подобных треугольника на рис.3.7, получаем, что увеличение линзы M равно v/u , а расстояния от линзы до объекта и до изображения связаны соотношением $1/u + 1/v = 1/f$, называемым *формулой линзы*.

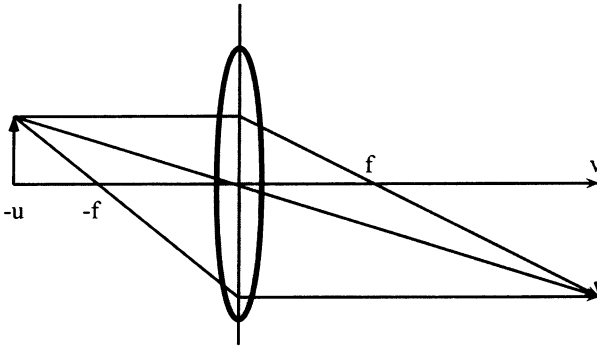


Рис. 3.7. Схематический рисунок, позволяющий определить степень увеличения линзы M . $M = v/u$, где u и v — расстояние от линзы до объекта и до изображения соответственно; f — фокусное расстояние.

3.1.2. Разрешающая способность оптического микроскопа

Солнечный свет содержит широкий спектр волн, от инфракрасных до ультрафиолетовых, причем максимальная интенсивность приходится на «зеленый» свет. Глаз также имеет максимальную чувствительность к зеленому свету длиной волны 0,56 мкм. Чтобы определить разрешающую способность линзы, предположим, что точечный источник расположен на бесконечности, и рассмотрим *распределение интенсивности* прошедшего через линзу света вблизи фокальной точки.

3.1.2.1. Изображение точечного источника Аббе

Эрнст Аббе — немецкий физик, создавший теорию образования изображения в оптическом микроскопе. Он рассмотрел плоскую световую волну, прошедшую через тонкую линзу и собранную в ее фокусе (рис. 3.8). Если волна распространяется параллельно оптической оси линзы, для *цилиндрически симметричной* линзы отношение интенсивности главного максимума к интенсивности следующего максимума равно приблизительно 9:1. Ширина главного (нулевого) максимума определяется *уравнением Аббе*:

$$\delta = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (3.1)$$

где λ — длина волны, α — *апертура* линзы (половина углового размера), определяемая отношением радиуса линзы к фокусному расстоянию и n — показатель преломления среды, в которую помещен объект. Для воздуха $n \approx 1$.

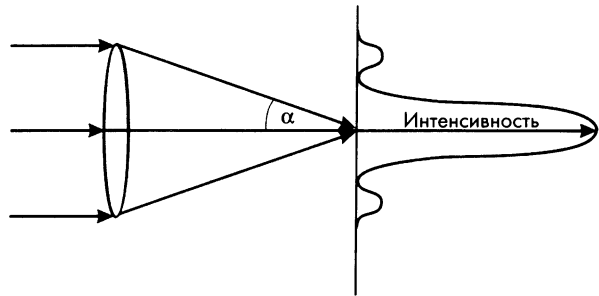


Рис. 3.8. Уравнение Аббе определяет ширину первого дифракционного максимума для изображения удаленного точечного объекта.

3.1.2.2. Изображение дифракционной решетки

Дифракционная решетка состоит из множества параллельных линий. Если на нее падает плоская световая волна, то каждая линия становится источником вторичной цилиндрической волны. Эти волны интерферируют, и образуется набор интерференционных максимумов — нулевого (в направлении первичного пучка), первого и т.д. порядков (рис. 3.9). Если расстояние между штрихами решетки велико по сравнению с длиной волны, угол дифракционного максимума m -того порядка описывается уравнением $\sin \theta = m\lambda/d$. Для получения изображения дифракционной решетки необходимо, чтобы в линзу попали хотя бы два первых дифракционных максимума (нулевого и первого порядка). Это условие удовлетворено, если выполняется неравенство $\sin \alpha \geq \sin \theta = \lambda/d$, где α — апертура линзы.

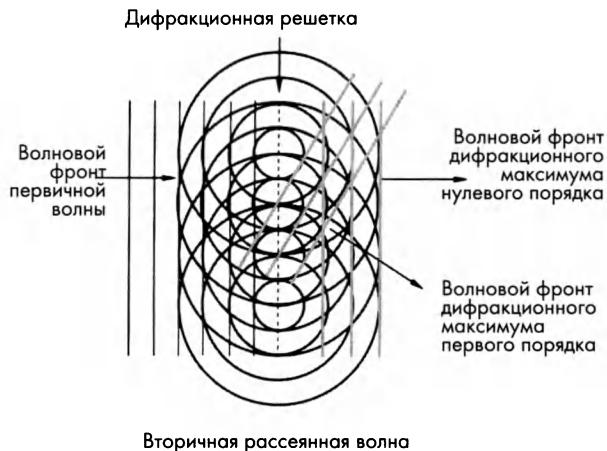


Рис. 3.9. Дифракционная решетка является источником вторичных волн. Чтобы создать изображение решетки, в линзу должны попасть по меньшей мере два дифракционных максимума (нулевого и первого порядка).

Это неравенство можно сравнить с уравнением Брэгга для дифракционных максимумов кристаллической решетки $\lambda = 2d \sin \theta$, а также с формулой Аббе $\delta = 0,61\lambda/n \sin \alpha$, определяющей критерий разрешения. Все три формулы определяют *критерии* получения изображения при использовании электромагнитной волны в качестве носителя информации. Ключевым параметром в них является безразмерное отношение λ/d ; при этом предельное разрешение равно длине электромагнитной волны.

3.1.2.3. Разрешающая способность и числовая апертура

Рэлей связал разрешающую способность с возможностью различить два точечных источника, расположенных на бесконечности. Согласно критерию Рэля, два точечных источника (равной интенсивности) разрешаются, если дифракционный максимум нулевого порядка одного источника совпадает с первым дифракционным минимумом второго источника. При выполнении этого условия изображение двух точечных источников имеет небольшой (13%), но вполне обнаружимый минимум интенсивности в центре (рис. 3.10). Заметим, что критерий Рэлей по своему виду практически совпадает с формулой Аббе $\delta = 0,61\lambda/n \sin \alpha$, описывающей ширину нулевого максимума интенсивности.

Отметим фундаментальное значение формулы Аббе. В *любой* системе, основанной на волновой оптике, предел разрешения ограничен длиной волны. Из этого следует, что для получения *максимальной* информации об

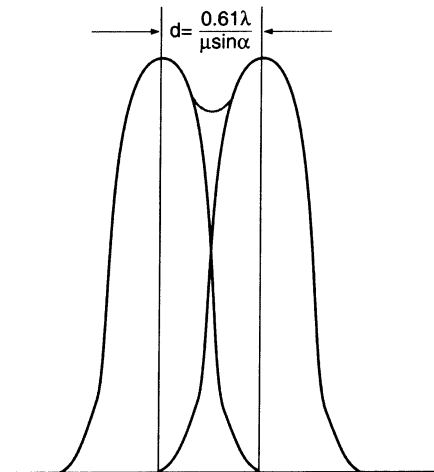


Рис. 3.10. Согласно критерию Рэля, угол между двумя удаленными точечными источниками должен быть достаточно большим, чтобы максимум интенсивности первой точки совпал с первым минимумом интенсивности второго источника.

объекте нужно собрать максимально возможный сигнал, что достигается увеличением апертуры линзы. Для получения разрешения, находящегося за пределами возможности волновой оптики, можно использовать дуализм природы фотона, являющегося не только волной, но и частицей. Это является основой *конфокальной микроскопии*, в которой поверхность образца сканируют световой трубкой. Разрешение конфокального микроскопа ограничено диаметром световой трубы и ее расстоянием до поверхности образца. В этом случае разрешение может быть заметно выше, чем определяется формулой Аббе, однако подробное обсуждение этого метода выходит далеко за пределы этой книги.

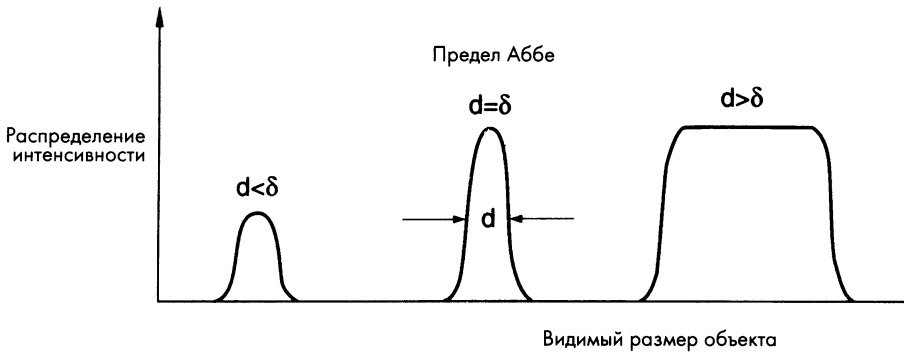


Рис. 3.11. Границы крупных объектов являются нерезкими. Размер переходной области равен дифракционному пределу δ , определяемому формулой Аббе. Объекты размером d менее δ можно обнаружить при помощи оптического микроскопа, но их интенсивность низка, а видимый размер равен δ .

Как отмечалось выше, возможности оптического микроскопа ограничены абберацией линз. Параметр $n \sin \alpha$ называют *числовой апертурой* (NA), которая является важнейшей характеристикой объектива. Максимальная величина NA равна примерно 1,3 для иммерсионных объективов² и 0,95 для объективов, работающих на воздухе. Величина числовой апертуры NA обычно маркируется на боку на корпусе объектива.

Следует различать *разрешающую способность* и *предел детекции* микроскопа. При уменьшении интенсивности сигнала точечный источник все труднее отличить от шума. В микроскопе отраженного света мелкие детали объекта рассеивают свет за пределы объектива, приводя к уменьшению интенсивности сигнала. По мере уменьшения размера детали ее контраст уменьшается, а видимый размер (ширина Аббе) остается неизменным. В определенный момент деталь перестает регистрироваться, но это может произойти, только когда ее размер станет значительно меньше предела разрешения, определяемого длиной световой волны и числовой апертурой объектива NA. Ситуация схематически иллюстрируется на рис. 3.11. Одна из причин использования темнопольного освещения состоит в том, что в этом случае легче, чем в светлом поле, обнаружить детали.

3.1.3. Глубина резкости и глубина резкости изображения

Объект для создания резкого изображения не обязательно должен располагаться точно на расстоянии u от объектива, так как разрешение в фокальной плоскости ограничено числовой апертурой объектива. Объект можно сместить на некоторую величину без потери разрешения (рис. 3.12).

² В настоящее время выпускаются объективы с числовой апертурой 1,45 для работы с масляной иммерсией. Известны объективы с числовой апертурой 1,6 для работы с йод-метиленовой иммерсией, применяемой в поляризационной микроскопии (примечание редактора перевода).

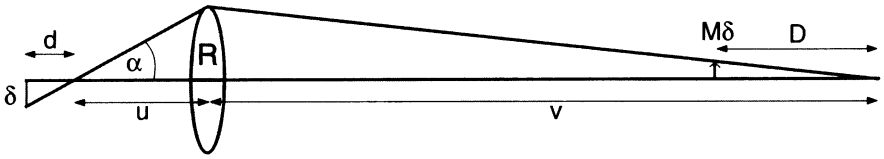


Рис. 3.12. Поскольку разрешение имеет конечную величину, изображение остается в фокусе, даже если объект смещен на некоторую величину, не превышающую *глубину резкости* d . Аналогично, изображение не теряет разрешения, если плоскость изображения смещена на некоторую величину, называемую *глубиной резкости изображения* D .

Расстояние d , при смещении на которое объект остается в фокусе, называют *глубиной резкости*

$$d = \delta / \operatorname{tg} \alpha, \quad (3.2)$$

где α – половина угла, под которым виден объектив из точки фокуса.

Аналогично, изображение останется в фокусе, если плоскость изображения сдвинута из своего точного положения на расстояние не более чем v . Расстояние, при смещении на которое изображение все еще остается в фокусе, называют *глубиной резкости изображения*:

$$D = M^2 d, \quad (3.3)$$

где M – увеличение объектива. Отметим, что уравнения (3.2) и (3.3) являются приближенными и выведены в предположении, что линза является тонкой. Это условие в промышленных микроскопах практически никогда не выполняется. Поскольку разрешение определяется формулой $\delta = 0,61\lambda/n \sin \alpha = 0,61\lambda/NA$, глубина резкости изображения уменьшается при увеличении числовой апертуры объектива. При максимальном разрешении, когда минимальна глубина резкости, образец должен иметь поверхность, фиксированную относительно объекта с точностью не менее 0,5 мкм, что определяет необходимую механическую стабильность предметного столика микроскопа. Глубина резкости обычно значительно меньше критической. При увеличении порядка 100×, для полного разрешения всех деталей допустимо смещение предметного столика на величину около 1 мм.

3.2. Конструкция микроскопа

Упрощенная конструкция оптического микроскопа отраженного света приведена на рис. 3.13. Микроскоп имеет три основные системы – *осветительную систему, штатив микроскопа*, включающий *предметный столик*, и *систему построения изображения*. Ниже мы обсудим каждую из этих систем.

3.2.1. Источник света и конденсор

Осветительная система должна удовлетворять двум противоречивым требованиям. С одной стороны, изучаемая область должна быть равномерно освещена, чтобы все детали микроструктуры находились в одинаковых условиях. С другой стороны, падающий свет нужно сфокусировать так, чтобы отраженный сигнал имел достаточную интенсивность для рассматривания и фотографирования.

Источник света должен быть достаточно ярким. Раньше в качестве источника света использовали углеродную дугу, которая является прекрасным, хотя и немного нестабильным источником белого света. Ртутная лампа дает интенсивное монохроматическое излучение зеленого цвета ($\lambda = 0,546$ мкм), что уменьшило необходимость в *ахроматических* линзах. В небольших микроскопах источником света обычно служит нагреваемая током углеродная нить. В более дорогих микроскопах используются ксеноновые разрядные трубки, являющиеся стабильным и мощным источником белого света³.

Помимо источника, важным элементом осветительной системы (рис. 3.13) является *конденсор*, увеличивающий яркость освещения объекта⁴. Для этого изображение источника фокусируют близко к *задней фокальной плоскости* объектива, и образец оказывается освещенным почти параллельным пучком. *Апертурная диафрагма осветительной системы* ограничивает количество света, поступающего от источника и попадающего на образец. Контраст изображения можно повысить, закрывая апертурную диафрагму конденсора. При этом, однако, резко уменьшается яркость изображения, и могут появиться артефакты, связанные с дифракционными явлениями. Вторая диафрагма, называемая *полевой*, помещается в плоскости изображения объектива (рис. 3.13). Она расположена в осветительной ветви микроскопа отражающего света, снижает отражение света и устраняет нежелательный световой фон (так называемую засветку) изображения. Размер диафрагмы объектива должен регулироваться в соответствии с размером рассматриваемой области, зависящим от степени увеличения микроскопа. Апертурная и полевая диафрагмы обычно представляют собой *ирисовые диафрагмы*, диаметр которых можно изменять в широких пределах.

³ Это представление об источниках света не совсем верно. Ртутная лампа дает дискретный спектр, и для выделения той и иной длины волны света требуется применение соответствующего светофильтра. В современных микроскопах отраженного света в качестве источника света используются галогенные лампы мощностью 35 или 100 Вт. Ртутные и ксеноновые лампы используются в люминисцентных микроскопах (примечание редактора перевода).

⁴ В микроскопах проходящего света и отраженного света вблизи источника света располагается линза или система линз, называемая "коллектором". Коллектор увеличивает размер изображения нити лампы до размера выходного зрачка объектива, расположенного в задней фокальной плоскости объектива. В дальнейшем для выполнения условия Аббе, связанного с равенством апертур осветительного пучка и объектива, используется оптическая система линз, называемая конденсором. Конденсор имеет регулирующую диафрагму. В микроскопах проходящего света роль конденсора выполняет объектив. Поэтому в данном контексте термин конденсор является условным, чтобы разнести понятия объектив и конденсор. Коллектор бывает подвижным, но это связано с увеличением или уменьшением изображения нити лампы (Примечание редактора перевода).

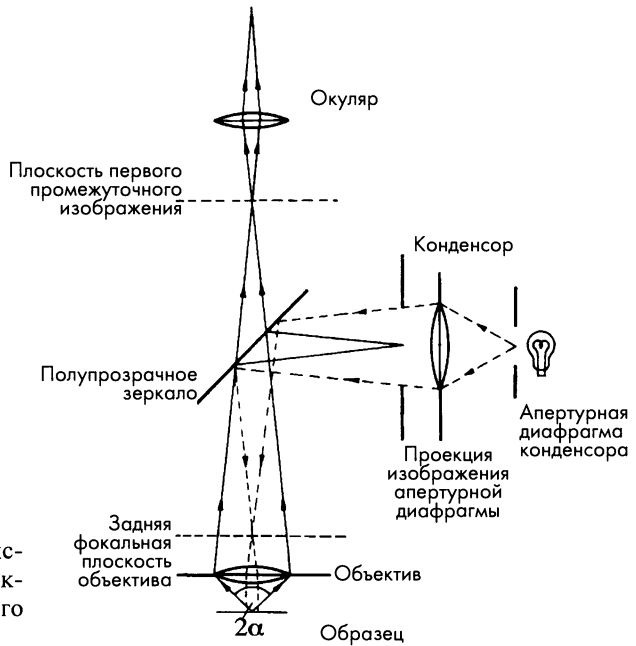


Рис. 3.13. Основные системы оптического микроскопа отраженного света.

Во многих микроскопах отраженного света положение осветительной системы с лампой можно установить так, чтобы он начал работать как микроскоп проходящего света. Это очень удобно для исследования тонких образцов биологических тканей, минералов, частично кристаллических полимеров и тонких полупроводниковых пленок.

3.2.2. Предметный столик

Основным требованием, предъявляемым к штативу микроскопа и предметному столику, является их *механическая устойчивость*. Если разрешающая способность равна приблизительно 0,3 мкм, стабильность положения образца в плоскости x - y должна быть не хуже этого предела. Дополнительные условия связаны с установкой образца в фокус объектива путем вертикального перемещения (по оси Oz). Точность z -регулировки должна быть выше глубины резкости объектива для самого большого увеличения, а точнее, параметра числовой апертуры NA объектива. Поэтому стабильность положения образца по координате z не менее важна, чем по координатам x и y .

Юстировку микроскопа обычно проводят по всем трем координатам с помощью микрометрических винтов координатного перемещения. При этом механическая свобода системы должны быть сведена к минимуму. «Свободой» называют разницу в положении микрометрического винта при помещении объекта в одну и ту же точку путем движения из противоположных направлений.

Наибольшую проблему представляет собой юстировка микроскопа по оси Oz , так как необходимую жесткость система может иметь лишь при довольно массивном и тяжелом штативе. Существуют два способа регулировки, зависящие от положения образца по отношению к объективу (ниже или выше). В первом случае (рис. 3.13) плоскость образца должна быть строго *перпендикулярной* оптической оси микроскопа. Это обычно достигают, помещая образец на слой пластилина (рис. 3.14). Если образец помещается над объективом, подготовленная поверхность опирается на кольцо и каких-либо специальных фиксирующих устройств не требуется.

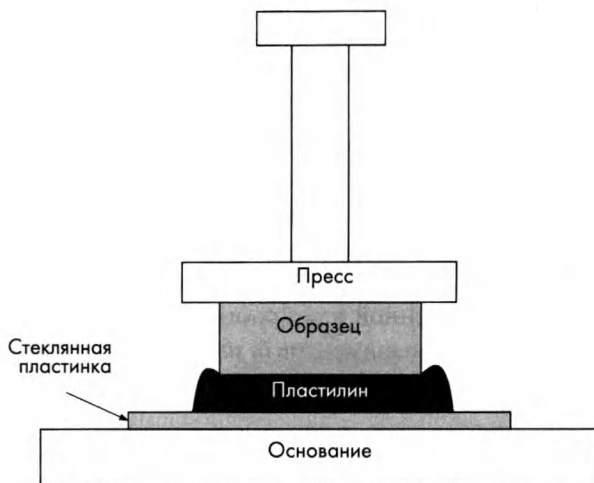


Рис. 3.14. Изучаемая поверхность должна быть строго перпендикулярной оптической оси микроскопа.

3.2.3. Выбор объектива

В настоящее время имеется широкий выбор *объективов*. Он зависит от типа образца и способа наблюдения. Основными характеристиками объектива являются числовая апертура NA и увеличение, которое всегда можно найти на его корпусе. Как правило, линзы объектива ахроматизованы и могут работать в широком диапазоне длин световой волны и для изучения *цветных* деталей микроструктуры.

Одним из характерных применений оптических микроскопов является *гистологическое исследование* мягких тканей. В этом случае образец должен быть защищен от окружающей среды, для чего тонкий срез ткани помещают на предметное стекло, а сверху накрывают тонким покровным стеклом. Похожие методы используют и для полимеров, особенно аморфно-кристаллических. Толщину образцов можно варьировать, изменяя давление на покровное стекло при приготовлении препарата. Объективы, предназначенные для изучения таких образцов, сконструированы так, чтобы учесть показатель преломления и толщину (0,17 мм) покровного стекла.

Не только разрешение, но и яркость изображения зависит от числовой апертуры объектива NA . Яркость изображения (количество света, приходящегося на единицу площади) уменьшается обратно пропорционально квадрату увеличения объектива. Чем больше апертурный угол (угол конуса) объектива, тем большее количество света он собирает. Например, числовая апертура NA изменяется в десять раз при переходе от маломощных объективов (с малым увеличением) к иммерсионным объективам с большим увеличением. Увеличение объектива при этом возрастает также примерно в 10 раз. Как следствие, полное уменьшение яркости составляет $10^2/10 = 10$.

Для объективов с самым большим увеличением и большим значением числовой апертуры NA рабочее расстояние между объективом и поверхностью образца не превышает 0,1 мм. Из-за этого объектив легко повредить в процессе фокусировки путем вдавливания его в покровное стекло, а замена хорошего объектива обходится совсем не дешево.

В настоящее время производятся специально разработанные длиннофокусные объективы с большим рабочим расстоянием. В них обычно создается промежуточное изображение без предварительного увеличения (рис. 3.15). Главная цель использования длиннофокусных объективов состоит в изучении образцов, помещенных в камеру с химически активной средой, повышенной или криогенной температурой. Несмотря на привлекательность экспериментов *in situ*, в динамических условиях оптические микроскопы используются чрезвычайно редко. Трудности таких исследований очень велики. Во-первых, проблемой является обеспечение механической стабильности образца, а во-вторых — необходимо избегать осаждения на образец конденсата и химически активных компонентов.

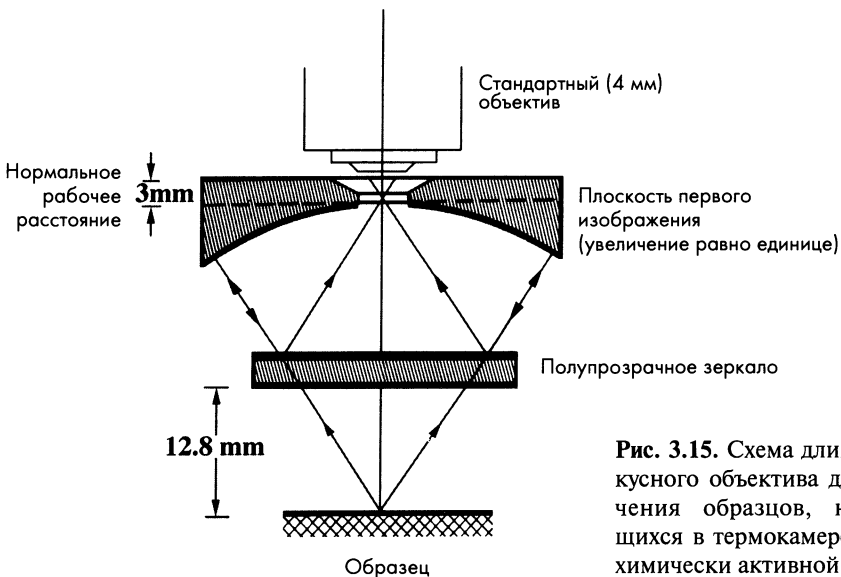


Рис. 3.15. Схема длиннофокусного объектива для изучения образцов, находящихся в термокамере или в химически активной среде.

Криомикроскопия изучает, например, формирование кристаллов льда, а при помощи нагреваемой *высокотемпературной приставки* к микроскопу можно изучать осаждение непрозрачных фаз, выделяемых при нагревании образца. Для успешных исследований *in situ* высокотемпературная приставка должна иметь одновременно высокую скорость работы и механическую стабильность. В этом случае приходится находить компромисс между желательной большой теплоемкостью приставки, необходимой для обеспечения стабильности температуры, и желательной малой теплоемкостью, требуемой для уменьшения времени эксперимента.

Помимо длиннофокусных, производятся и другие объективы, имеющие специальные характеристики. Особенно часто используют объективы, позволяющие изучать образец при темнопольном освещении. В этом случае образец освещают конусом света, как показано на рис.3.16. Метод темного поля используют как в микроскопах отраженного, так и проходящего света. В методе темного поля свет, рассеянный образцом и собранный объективом, формирует изображение, негативное наблюдаемому при нормальном освещении (рис. 3.16).

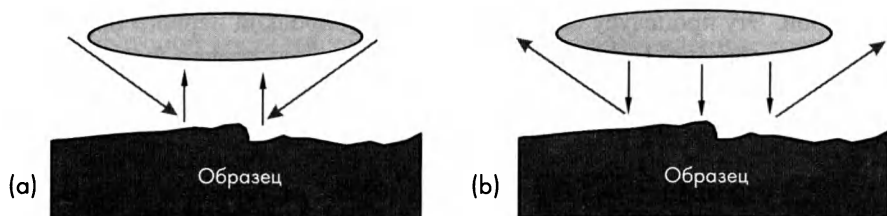


Рис. 3.16. Изображение в темном поле (а) формируют, собирая диффузно рассеянный свет. Это изображение является негативным по отношению к светлопольному изображению (б), когда контраст в изображении появляется за счет того, что рассеянный свет не попадает в объектив и «терется».

3.2.4. Построение и регистрация изображения

Увеличение объектива не слишком высоко, и поэтому необходимо дальнейшее увеличение построенного им изображения. Для этого есть три возможности. Первая состоит в использовании окуляра и дополнительных линз, помещаемых между объективом и окуляром. Вторая — в фокусировке изображения на светочувствительную фотопленку и его последующем фотоувеличении. Третий способ — это сканирование изображения и демонстрация его на мониторе. В последние годы достигнут значительный прогресс в развитии высококачественных ПЗС-матриц, называемых в оптике так же ССД-камерами, позволяющих создавать цифровое изображение. При этом отпала необходимость в дополнительных линзах. В настоящее время этот способ записи изображения продолжает интенсивно развиваться.

3.2.4.1. Монокулярное и бинокулярное наблюдение

Изображение можно рассматривать при помощи монокулярной насадки, увеличивающей первичное изображение в 3-15 раз. Типичный (неиммерсионный) объектив ($NA = 0,95$) имеет увеличение $40\times$ и разрешение $0,4$ мкм. Чтобы глаз (с разрешающей способностью $0,2$ мм) разрешил такие детали, требуется дальнейшее увеличение изображения в $200/(0,4 \times 40) = 12,5$ раз.

Во многих микроскопах имеется дополнительная *промежуточная* линза (например, $4\times$), позволяющая с помощью маломощного ($3\times$ или $5\times$) окуляра разрешить все детали изображения. Однако даже без промежуточной линзы не всегда нужно использовать окуляр с увеличением $15\times$, поскольку при большом увеличении уменьшается размер изучаемой области, а предельно разрешимые детали кажутся «стертыми».

В некоторых микроскопах световой луч делят на два и используют бинокуляр. Это удобно, но следует знать, что использование бинокуляра может создавать некоторые проблемы. Обычно фокусное расстояние левого и правого глаз различается, и поэтому необходима независимая фокусировка окуляров. Эту процедуру осуществляют фокусировкой первого окуляра на плоскость образца. После этого вторым глазом регулируют фокусное расстояние второго окуляра (не изменяя плоскость образца), пока два изображения не совпадут. Перед этим необходимо отрегулировать расстояние между окулярами, которое должно соответствовать индивидуальному межглазному расстоянию исследователя. Отметим, что бинокулярный микроскоп не обеспечивает стереоскопического изображения, для создания которого нужно иметь два объектива, сфокусированных на одну область образца. Стереомикроскопы с двумя объективами в настоящее время производятся промышленно, но их увеличение не превышает $\times 50$. Это обусловлено трудностью размещения сразу двух объективов близко к поверхности образца.

3.2.4.2. Фотографирование

Фотоэмульсия и человеческий глаз реагируют на свет по-разному. Фотоэмульсия имеет максимальную чувствительность при длине света приблизительно $0,35$ мкм, что соответствует ультрафиолетовой области. Монохромные и цветные фотопленки содержат добавки, позволяющие увеличить чувствительность галида серебра к длинноволновому свету в области выше зеленого (рис. 3.17). Ортохроматические эмульсии нечувствительны к красному свету, что очень удобно при их обработке. Обычно для получения монохромного изображения в микроскопе используют зеленый свет. Для получения черно-белых фотографий при дневном свете обычно используют панхроматическую пленку, но ее чувствительность также снижается при увеличении длины световой волны.

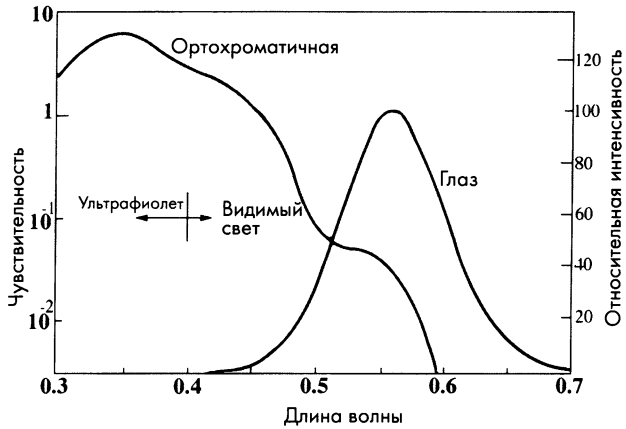


Рис. 3.17. Глаз имеет максимальную чувствительность к зеленому свету, а чувствительность фотопленки при увеличении длины световой волны монотонно уменьшается.

Чувствительность эмульсии характеризует ее реакцию на определенную дозу света стандартной длины волны. Она зависит от трех факторов, а именно *времени выдержки*, *размера зерна эмульсии* и *процесса обработки фотопленки*. Зерна галида серебра реагируют на последующую обработку, лишь если они поглотили два фотона. Интервал времени между прибытием этих фотонов также имеет значение, так как возбужденное состояние после поглощения первого фотона сохраняется ограниченное время. По мере уменьшения интенсивности света интервал между прибытием фотонов возрастает, и чувствительность эмульсии уменьшается. Использование крупных галидных зерен позволяет увеличить чувствительность пленки, хотя при этом теряется разрешающая способность. Поэтому обычно нужно находить компромисс между желанием использовать *мелкозернистую малочувствительную* или *крупнозернистую высокочувствительную пленку*.

При проявке размер зерен активизированных галидных кристаллов увеличивается, и поэтому разрешение изображения зависит также и от особенностей процесса обработки. Фотоэмульсия, используемая в микроскопии и обрабатываемая согласно рекомендациям изготовителя, должна иметь разрешение порядка 10 – 20 мкм, что позволяет проводить дальнейшее увеличение примерно в 10 раз. Поэтому образец можно фотографировать при относительно небольших увеличениях, не позволяющих разрешить глазом все детали микроструктуры.

Контрастность фотопленки определяется исходя из зависимости степени ее почернения после проявки от дозы света. Дозой называют количество света E , приходящегося на единицу поверхности, умноженное на время экспозиции t . Степень почернения D эмульсии определяют как логарифм отношения интенсивности падающего света I_0 к интенсивности I прошедшего через нее после проявки света:

$$D = \lg (I_0 / I). \quad (3.4)$$

Контрастностью эмульсии γ называют максимальный наклон кривой зависимости D от $\log Et$. Эмульсии с высокой контрастностью γ теряют детали изображения, поскольку они имеют тенденцию регистрировать черное или белое, и теряют промежуточные уровни серого цвета. Напротив, эмульсии с низкими значениями γ имеют недостаточно большую контрастность, потому что уровни серого цвета для нее очень близки. Главное неудобство фоторегистрации изображения состоит в нелинейной реакции эмульсии на свет. Кроме того, необходим контроль многих параметров при экспозиции, проявке пленки, увеличении и фотопечати. Как следствие, на основании фотографии довольно трудно количественно измерить интенсивность или контраст изображения.

3.2.4.3. Телевизионные камеры и цифровая регистрация

Для записи полученного в режиме «реального времени» изображения часто используют термочувствительную бумагу. Это удобно, но есть и недостатки. Прежде всего, количество линий стандартного теледисплея гораздо меньше количества точек (пикселей), разрешаемых человеческим глазом. Кроме того, термобумага имеет невысокую контрастность и ограниченную продолжительность времени хранения. Поэтому для длительного хранения изображения необходимо использовать фотобумагу.

Новое поколение ПЗС камер свободно от этих недостатков. Время построения цифрового изображения ПЗС камерой составляет несколько секунд, а ее разрешение может достигать нескольких миллионов пикселей (точек). Кроме того, реакция камеры на освещение (ниже предела насыщения) практически линейна, и из яркости точки можно определить интенсивность сигнала.

Цифровое изображение можно быстро и эффективно обрабатывать, используя стандартные компьютерные программы для увеличения контраста, удаления фона или получения количественной информации. Сравнение нескольких изображений можно использовать для получения информации об изменениях структуры образца во времени.

Наконец, обычно диаметр ПЗС камеры не превышает 25 мм, и поэтому ее можно использовать в сочетании лишь с одним объективом. В результате исчезает потребность в промежуточных линзах. Сейчас практически нет сомнений, что в ближайшие годы сильно изменится конструкция оптических микроскопов. Вместо ручной фокусировки будет применяться компьютерное управление, а вместо фотоаппарата и окуляра будут использоваться соответственно ПЗС камеры и мониторы.

3.3. Подготовка образца

Для многих студентов хорошая подготовка образца является главной проблемой при использовании оптического микроскопа. К сожалению, каждый материал имеет свои индивидуальные особенности. Например,



модуль упругости и твердость определяют поведение образца при резке и полировке, а *химическая активность* — при электрообработке и химическом травлении. Как мы увидим, очень часто сплавы, керамики и полимеры при подготовке ведут себя индивидуально, не так, как другие материалы.

3.3.1. Подготовка и разрезание образца

Проблема оптических микроскопов состоит в трудности получения резкого изображения всей изучаемой области. Кроме того, очень легко потерять положение сильно увеличенной области на крупной детали.

Конструкции собирают из отдельных деталей, которые могут иметь довольно сложную форму и различаться по своим размерам. Детали производят различными способами, поэтому они могут различаться по микроструктуре. Однако структура даже одной детали может быть анизотропной и неоднородной. Химический состав и микроструктура могут изменяться по сечению крупной детали, хотя обычно отличаются лишь поверхностные слои. Анизотропия материала может быть обусловлена как наполнителем (например, удлиненными частицами, ориентированными волокнами или плоскими зернами), так и текстурой зерен, которые могут иметь преимущественную ориентацию (например, вдоль направления прокатки медного провода).

Как следствие, при принятии решения об ориентации плоскости сечения для микроанализа полезно определить главные оси детали, чтобы плоскость сечения проходила вдоль одной из главных осей. Даже в самых простых случаях желательно сделать два сечения, например, перпендикулярно и параллельно оси симметрии детали. В случае прокатанного металлического листа желательно изучить сечения, перпендикулярные всем трем главным направлениям, а именно *вдоль направления прокатки, поперечного направления* и «по толщине». В крупных литых деталях микроструктура изменяется из-за различной скорости охлаждения и фазового выпадения примесей. Микроструктура литой детали в области, отвердившейся первой, может сильно отличаться от области, которая отвердилась последней.

Если сечение проводится перпендикулярно главной оси детали, важно определить второе главное направление (например, направление прокатки). Отметим, то при разрезании и установке образца часто путают структурно различные направления. Это усугубляется инверсией изображения в микроскопе, а также инверсией изображения при фотопечати. Например, в газетах часто публикуют фотографии, на которых правша что-то делает левой рукой!

3.3.2. Шлифование

Для удобства при подготовке поверхности образца его следует закрепить. Обычно для фиксации образца используют *пресс-форму*, в которую наливают эпоксидную смолу или расплав термопластичного полимера, как показано на рис.3.18. При этом важно не повредить образец.



Рис. 3.18. Для удобства образцы часто помещают в полимерную форму лицевой поверхностью вниз.

шлифовки используют различные порошки, частицы которых склеены цементной, металлической или полимерной матрицей. Обычно используют частицы окиси алюминия, карбида кремния или алмаза различного размера. Размер частиц определяется номером сита, которое удерживает частицы при рассеивании, причем номер сита соответствует количеству отверстий на дюйм. Таким образом, размер частиц обратно пропорционален номеру сита. Например, частицы #320 собираются соответствующим ситом после прохождения через сито #220. Использование частиц с номером выше #600 не имеет практического смысла, так как частицы агрегируют, хотя в продаже имеются и частицы с более высокими номерами. Обычно для грубой шлифовки используют частицы #80, диаметр которых равен нескольким десяткам миллиметров.

Шлифовка представляет сложный процесс, в котором острые края частиц постепенно срезают обрабатываемый материал. Скорость шлифовки зависит от числа контактов частиц с материалом, глубины резания (оба параметра зависят от приложенного давления), а также скорости сдвига вдоль обрабатываемой поверхности. Двумя главными проблемами при шлифовке являются разогрев и необходимость удаления остатков шлифуемого материала. Разогрев увеличивает податливость материала и, как следствие, возрастает работа разрушения при срезании, а остатки загрязняют поверхность. Эти проблемы решаются путем периодической промывки поверхности подходящей жидкостью, снижающей температуру и удаляющей остатки материала из зоны шлифовки.

Грани частиц постепенно затупляются. Замена отработанных частиц происходит путем износа шлифующего материала и попадания новых частиц в рабочую зону. Это происходит и в ходе шлифования, но чаще — после обработки шлифовального диска «каменем», при которой удаляются остатки обрабатываемого материала и обновляются режущие частицы. Выбор матрицы режущего и шлифующего диска играет большую роль. Диски с металлической матрицей используют для резки твердых и хрупких материалов.

Образец должен иметь небольшие размеры, чтобы его можно было поместить внутри пресс-формы. Мелкие образцы можно закрепить, поместив их внутри пружины.

Как только образец закреплен, его можно резать и шлифовать. Грубая шлифовка требует осторожности, поскольку при этом под поверхностью образца могут появиться дефекты. До ее начала следует убедиться, что образец имеет относительно плоскую поверхность. Для

Их также применяют для грубой шлифовки, причем в качестве режущих частиц часто используют алмаз. Диски на основе полимерного связующего дают более грубую поверхность резания, но хороши для шлифовки, поскольку эффективность их работы не очень сильно снижается из-за появления остатков шлифуемого материала.

Направление шлифовки также важно. Например, нежелательно шлифовать образец вблизи его кромки перпендикулярно ей, так как в этом случае режущие частицы повреждают образец путем «скусывания» кромки. При движении образца в обратном направлении кромка повреждается гораздо меньше, так как частицы выносятся из рабочей зоны. Степень поверхностного повреждения зависит от жесткости и твердости обрабатываемого материала. Например, чрезвычайно трудно полировать мягкие металлы. Хрупкие материалы склонны к приповерхностному микрорастрескиванию. Выявить появление поверхностных микротрещин очень важно, поскольку поврежденный слой можно удалить на следующей стадии шлифовки.

3.3.3. Методы полировки и травления

Цель полировки состоит в создании ровной поверхности, не имеющей пор, микротрещин и других дефектов, не связанных с микроструктурой материала. Полировка имеет несколько стадий, на каждой из которых удаляется слой материала, поврежденный на предыдущей стадии. Есть три способа полировки, а именно *механический*, *химический* и *электрохимический*. Наиболее широко используют механическую полировку.

При механической полировке размер полирующих частиц постепенно уменьшают. Количество стадий полировки, необходимых для уменьшения высоты неровностей и устранения приповерхностного повреждения, может варьироваться от трех до десяти. Основой полирующего материала на начальных стадиях обычно является бумага (для карбида кремния вплоть до частиц #600). Для самой тонкой обработки используют полировочные круги на тканой основе (минимальный размер алмазных частиц равен 0,25 мкм).

При химической полировке продукты реакции образуют высоковязкий поверхностный слой, замедляющий скорость реакции (рис. 3.19). Углубления создают более толстый защитный слой, а выступающие части защищены меньше и реагируют быстрее.

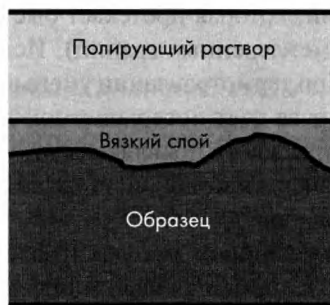


Рис. 3.19. Методы химической и электрохимической полировки основаны на существовании вязкого поверхностного слоя, снижающего скорость реакции в углублениях по сравнению с выступающими областями.

В результате поверхность образца сглаживается и образуется плоская поверхность. Метод электролитической полировки похож на химический, но в этом случае образец должен проводить электрический ток, и поэтому его используют исключительно для металлов. Положительно заряженные катионы переходят в электролит, и формируется вязкая анодная пленка с высоким электрическим сопротивлением. Наибольшее падение потенциала происходит именно в этой пленке, что обеспечивает зависимость скорости реакции от толщины пленки. Возможность изменения приложенного напряжения обеспечивает лучший контроль скорости процесса по сравнению с химической полировкой. Этим способом можно полировать мягкие материалы вроде сплавов свинца, которые механически полировать чрезвычайно трудно. Несмотря на это, появление новых методов механической полировки, пригодных даже для самых мягких материалов, в последнее время снизило роль химических и электрохимических методов.

Травление образца ведет к выборочному удалению поверхностного материала и выявлению его микроструктуры. Если различные фазы по-разному отражают и поглощают свет, то травление может не потребоваться. Неметаллические частицы в технических сплавах хорошо видны и без травления, так как металл отражает свет, а включения его поглощают и выглядят более темными. Аналогично, оптически анизотропные материалы в поляризованном свете дают контрастное изображение без всякого травления в связи с различной ориентацией микрокристаллов (см. параграф 3.4.3).

Травление создает топографически развитую поверхность за счет растворения границ зерен или различной скорости травления соседних зерен. Оно может приводить к появлению тонких поверхностных пленок, толщина которых определяется свойствами фазы и структурой зерен. Такие пленки могут поглощать свет и приводить к интерференционным эффектам.

Большинство методов травления основано на некоторой химической реакции, которая протекает быстрее в областях с более высокой энергией (типа межзеренных границ). Исключением является термическое травление. При термотравлении уменьшение энергии и образование рельефа происходит за счет поверхностной диффузии. На границе зерен в результате термотравления появляются углубления. Во многих материалах поверхностная энергия монокристалла анизотропна, и тепловое травление приводит к появлению граней.

В простейших методах травления используют химически активные растворы, которые приводят к появлению развитой поверхности. Растворители обычно представляют собой спирты, но для неактивных материалов вроде керамики используют также и расплавы солей. В большинстве случаев образец погружают на определенное время в раствор при тщательно контролируемой температуре, а затем его тщательно отмывают и высушивают (обычно используя спирт). В некоторых случаях для увеличения скорости реакции используют электролитическое травление (например, для нержавеющей стали).



Химическое окрашивание используют для формирования поверхностной пленки, толщина которой зависит от микроструктуры. Подобная поверхностная пленка появляется и в стали после окисления на воздухе при умеренной температуре. При этом появляется цветная интерференционная картина, зависящая от толщины пленки на каждом зерне (параграф 3.4.5.4).

3.3.3.1. Стали и сплавы цветных металлов

Обычно для изучения сплавов при помощи оптического микроскопа используют механическую полировку образца. Сплавы железа сильно различаются по своей твердости — от хрупких мартенситных до мягких трансформаторных сталей. Как правило, качество полировки может быть оценено при помощи «правила большого пальца». Обычными дефектами полировки являются округленные края, царапины и неровности. Если материал не загрязнен остатками полируемого материала, появления царапин можно избежать, используя полировочные круги с мягкой матрицей. Напротив, появления поверхностного рельефа и скругления кромок можно избежать выбором более жесткого связующего.

3.3.3.2. Чистые металлы и мягкие сплавы

Наиболее трудно механической полировке поддаются мягкие материалы, поскольку они легко повреждаются и подвержены пластическому деформированию. Если к металлу прикладывается слишком большая сила, срезанные частицы легко вдавливаются в поверхность образца. Даже если отполированная поверхность не имеет признаков повреждения, они могут выявиться после травления. Наиболее успешно пластичные металлы полируют при низкой скорости сдвига и небольшом прикладываемом давлении, что предотвращает размазывание срезанных частиц металла по поверхности образца.

3.3.3.3. Полупроводники, керамики и интерметаллы

Хрупкие материалы механически полировать легче, чем мягкие. В этом случае остатки полируемого материала не вдавливаются в поверхность образца. С другой стороны, такие материалы легко растрескиваются, особенно на границе различных фаз.

Твердость полирующего материала должна превышать твердость образца. Ни окись алюминия, ни карбид кремния нельзя полировать частицами SiC . Эти материалы можно полировать лишь алмазом. Для полировки нитрида кремния помимо алмаза можно использовать нитрид бора. Его твердость выше, чем у SiC , а стойкость к окислению выше, чем у алмаза. К сожалению, промышленно производимые порошки нитрида бора имеют слишком большой размер (>3 мкм).

При высоких давлениях вблизи точек контакта с частицами абразива могут пластически деформироваться даже наиболее хрупкие материалы. Пластическое течение материала приводит к появлению остаточных напряжений, которые после снятия нагрузки могут приводить к растрескиванию и отколу полируемого материала. Вероятность растрескивания снижается при уменьшении прикладываемого давления и использовании полировочного круга с более мягким связующим.

3.3.3.4. Композиционные материалы

Качественная подготовка волокнистых композиционных материалов, состоящих из пластичной матрицы и жестких волокон, может стать проблемой. Если подготовить сечение поперек волокон относительно несложно, то подготовка продольного сечения имеет сложности. Попытки продольной шлифовки волокнистых композитов чреваты адгезионным отслоением волокон от матрицы, разрушением волокон и повреждением мягкой матрицы. При этом имеется опасность появления артефактов (деталей, обусловленных подготовкой образца и не связанных со структурой). Важно отметить, что некоторые образцы вообще нельзя изучать методом оптической микроскопии!

3.4. Контраст изображения

Контраст изображения в оптическом микроскопе можно повысить несколькими способами. Краткое описание различных методов травления сплавов и керамик приведено в параграфе 3.3.2. Количественно контраст изображения характеризуется различием интенсивности соседних деталей $C = \ln(I_1/I_2)$. При малой разнице интенсивности это соотношение упрощается:

$$\Delta C = \Delta I/I \quad (3.5)$$

По аналогии с критерием разрешения Рэля (параграф 3.1.2.3), две детали структуры можно считать разрешенными, если величина ΔC превышает 0,14. При больших размерах деталей глаз позволяет различить гораздо меньшие изменения контрастности. Некоторые методы компьютерной обработки изображений различают 256 уровней серого цвета, соответствующих изменению ΔC всего лишь на 0,004. Отметим, что за пределы объективов с большой числовой апертурой NA рассеивается меньше света, чем в случае небольших NA . Поэтому полученные с их помощью изображения имеют невысокий контраст. Вообще, возрастание степени увеличения всегда приводит к снижению контрастности.

3.4.1. Отражение и поглощение света

Электромагнитная волна может *отразиться*, *поглотиться* или *пройти* через границу материала. Способность зеркальных поверхностей к сильному отражению видимого света чувствительна к наличию электронов проводимости.

Большинство металлов частично поглощает свет. Например, медь и золото поглощают синий свет, и отраженный свет имеет красноватый или желтый оттенок. Серебро и алюминий отражают более 90% нормально падающего видимого света, и поэтому их используют для изготовления зеркал.

Высокая отражающая способность полированного алюминия не снижается наличием на его поверхности тонкой аморфной окисной пленки, поскольку ее толщина пренебрежимо мала по сравнению с длиной света. Большинство материалов, и, в частности, почти все металлы и сплавы (за исключением золота) обычно покрыты слоем поверхностной пленки, появляющейся в результате поверхностной обработки (полировки и травления) или из-за взаимодействия с атмосферным кислородом и водой. Пока эти пленки однородны и имеют толщину менее длины световой волны, они не влияют на коэффициент отражения.

Доли падающего, отраженного и прошедшего света зависят от угла падения. Показатель преломления, равный отношению длины волны в пустоте к ее длине в твердом теле, определяет критический угол падения, при превышении которого свет не способен проникать в твердое тело. При работе в режиме темного поля угол падения может превышать критическое значение, в результате чего увеличивается отражение света в объектив (рис. 3.20). Доля света, отраженного поверхностью, практически не зависит от толщины образца, если она превышает длину световой волны, а зависит только от материала и угла падения. Напротив, доля прошедшего света зависит от толщины образца, экспоненциально уменьшаясь при увеличении толщины по аналогии с поглощением рентгена (параграф 2.3.1).

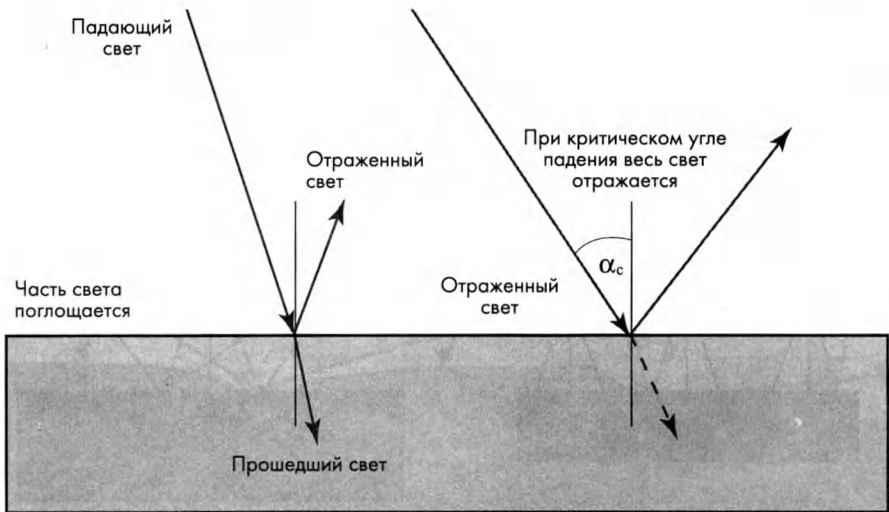


Рис. 3.20. Схематическое представление соотношений между интенсивностью отраженного, прошедшего и поглощенного света. Критический угол отражения.

Для оптической микроскопии из минералов часто делают тонкие полированные пластинки, которые изучают в поляризованном свете (параграф 3.4.3). Важно, чтобы они были достаточно тонкими и пропускали свет, а изучаемые детали не перекрывались. Желательно, чтобы толщина образцов не превышала 50 мкм.

Керамики и полимеры могут поглощать значительную долю падающего света, и контрастность может быть недостаточной не только из-за слабого отражения, но и из-за сильного рассеяния света приповерхностными структурами, находящимися ниже плоскости фокусирования. Поверхностное напыление на образцы пленки алюминия усиливает топографические детали поверхности, но за счет частичной потери информации, связанной с изменением коэффициентов отражения и поглощения. Некоторые материалы (в частности, кристаллические полимеры и стеклокерамики) можно изучать в проходящем поляризованном свете. Надежное разделение топографических особенностей и эффектов, связанных с микроструктурой материала, лучше всего выполнять, снимая одну область до и после покрытия пленкой алюминия.

3.4.2. Контраст в светлом и темном поле

При нормальном освещении (в светлом поле) лишь часть падающего света отражается или рассеивается назад в объектив. При работе в светлом поле для получения контрастного изображения должны быть выполнены два условия. Первое уже обсуждалось выше. Оно состоит в фокусировке источника света на заднюю фокальную плоскость объектива (рис. 3.21 а). С другой стороны, если изображение источника находится в плоскости образца, то распределение интенсивности по его поверхности связано с формой источника. Если образец представляет собой отражающее зеркало, изображение

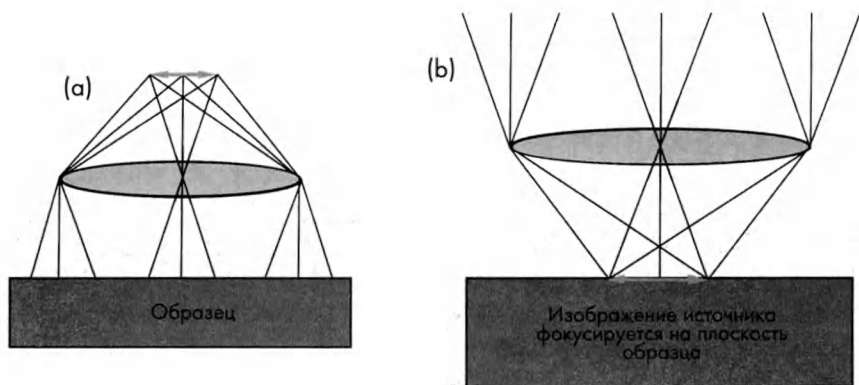


Рис. 3.21. Схематическое представление двух предельных способов фокусировки конденсора при работе в светлом поле: (а) источник света сфокусирован на заднюю фокальную плоскость объектива; (б) — источник сфокусирован на переднюю фокальную плоскость.

источника видно в микроскопе (рис. 3.21 б). Для высококачественных источников света, излучающих свет однородно, имеется возможность увеличения интенсивности падающего света. Это достигается путем такой регулировки конденсора, чтобы плоскости изображения источника и образца совпадали. При низком качестве источника однородное освещение образца лучше всего достигается фокусировкой изображения источника на заднюю фокальную плоскость объектива, особенно при невысоких степенях увеличения.

Топографические детали, которые рассеивают свет за пределы объектива, выглядят на изображении более темными. Это относится как к выступающим частям, так и к углублениям (рис. 3.22). Размер этих деталей может быть значительно меньше предела разрешения объектива, однако две точки будут разрешены, лишь если они достаточно контрастны, а расстояние между ними превышает критический размер, определяемый критерием Рэля. В большинстве случаев размер топографических деталей поверхностных особенностей отражает как способ подготовки, так и микроструктуру материала. Примером являются углубления на границах зерен и микрофазы, появляющиеся при химическом или термическом травлении. Как следствие, при измерении размера частиц или пористости нужно проявлять большую осторожность. К обсуждению этого вопроса мы возвращаемся в главе 7.

Так как контрастность изображения определяется разностью интенсивности сигнала от некоторой детали и интенсивности фона, контраст можно увеличить путем использования темнопольного объектива (рис. 3.16). Иногда конденсорную систему наклоняют, чтобы образец был освещен лишь с одной стороны. В некоторых микроскопах система косого освещения поставляется в виде приставки. Затенение топографических

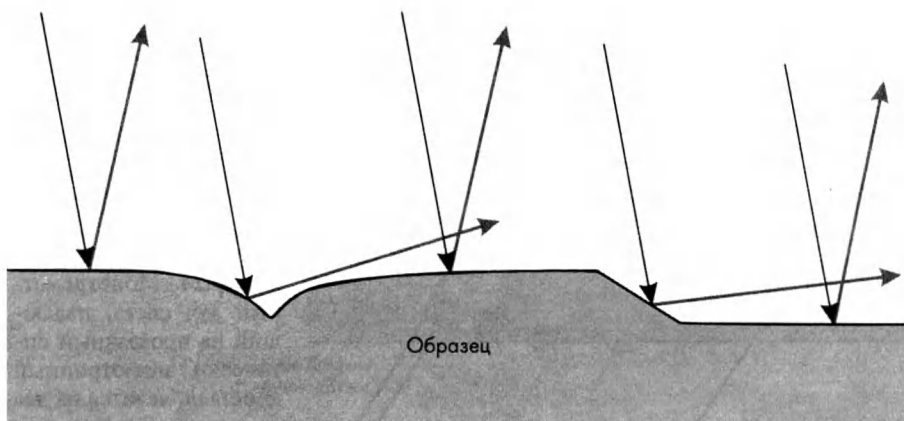


Рис. 3.22. При работе в светлом поле топографические детали микроструктуры обнаруживаются за счет рассеяния света за пределы линзы объектива.

особенностей при косом освещении помогает выявлять трехмерный характер поверхности, обычно за счет некоторой потери разрешения. Различие контраст одной и той же детали в светлом поле, темном поле и при косом освещении схематически иллюстрируется рис. 3.23.

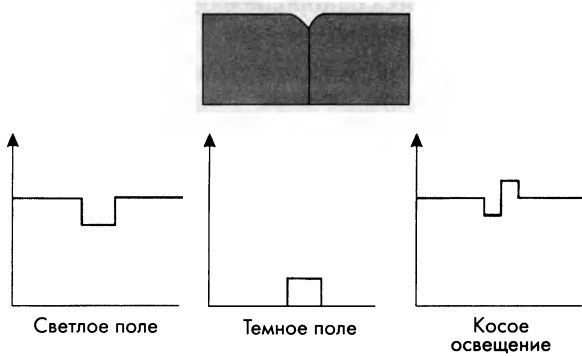


Рис. 3.23. Схематическое сравнение контрастности в светлом поле, темном поле и при косом освещении.

3.4.3 Оптическая анизотропия и поляризованный свет

Многие материалы *оптически анизотропны*, и их показатель преломления и длина световой волны зависят от направления. Кристаллы с кубической симметрией оптически *изотропны*, в то время как кристаллы с тетрагональной, ромбоэдрической или гексагональной симметрией имеют *два* показателя преломления, *параллельно* и *перпендикулярно* главной оси симметрии. Кристаллы с еще более низкой симметрией характеризуются *тремя* показателями преломления. Если луч света падает на оптически прозрачный анизотропный кристалл, он делится на два луча, электромагнитные векторы которых параллельны главным оптическим осям кристалла (рис. 3.24). Из пластины анизотропного кристалла лучи выйдут параллельно, но предметы при рассмотрении через нее кажутся удвоенным из-за различного преломления лучей.

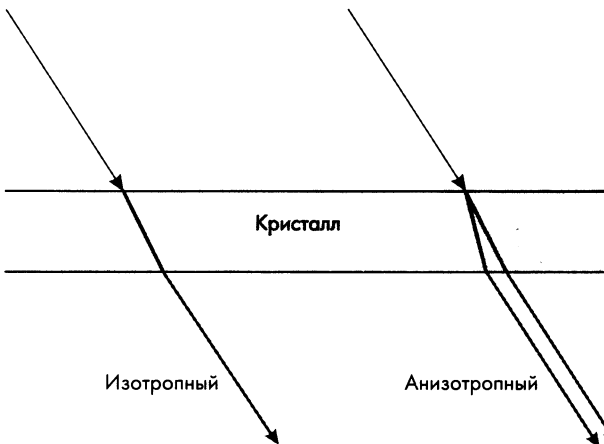


Рис. 3.24. Монохроматический луч света, падающий на прозрачный оптически анизотропный кристалл, делится на два луча с различной скоростью распространения (различными длинами волн).



Свет называют поляризованным, если вектор электромагнитного поля ориентирован в определенном направлении в плоскости, перпендикулярной направлению распространения. Солнечный свет, отраженный под небольшим углом от крыши автомобиля, частично поляризован, и направление поляризации лежит в плоскости крыши. Солнечные очки «Полярийд» пропускают лишь свет, поляризованный в вертикальном направлении, и яркий свет, отраженный от горизонтальной крыши встречного автомобиля через них не проходит. Если очки снять и повернуть на 90° , яркий отраженный свет пройдет, так как плоскости поляризации стекол и отраженного света теперь параллельны.

3.4.3.1. Поляризация света и его анализ

Свет поляризуют, поместив в систему конденсора поляризатор. Плоскость поляризации не должна изменяться после прохождения через систему линз, и поэтому она остается перпендикулярной оптической оси. Вторым поляризатором, называемым анализатором, помещают в систему микроскопных линз, причем его можно вращать, чтобы угол между осями поляризации поляризатора и анализатора изменялся в пределах от 0 до 90° . Если угол между осями поляризатора и анализатора равен 90° , говорят, что образец рассматривают через скрещенные поляриды.

При отражении поляризованного света от оптически анизотропной поверхности пучок раздваивается, причем векторы электромагнитного поля обоих пучков параллельны главной оптической оси поверхности (рис. 3.25). Вследствие оптической анизотропии материала появляется небольшая разница фаз волн, и по мере их распространения через материал суммарный вектор электромагнитного поля изменяется по амплитуде.

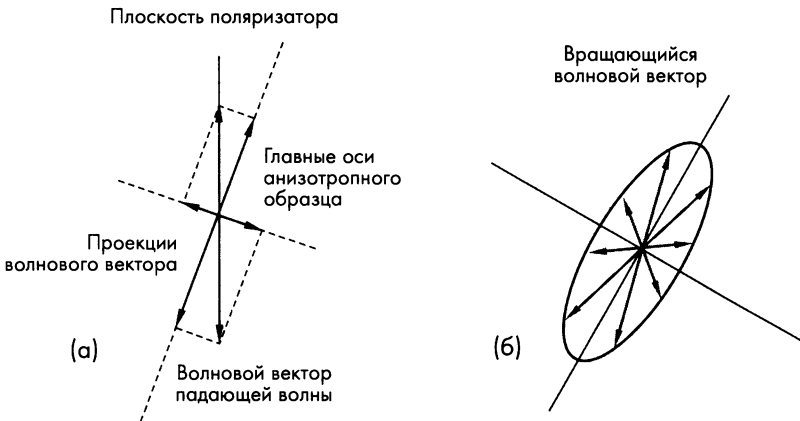


Рис. 3.25. Из-за анизотропии образца плоскополяризованная волна делится на две (а); разница фаз двух волн после прохождения пластины приводит к формированию частично поляризованной волны (б).

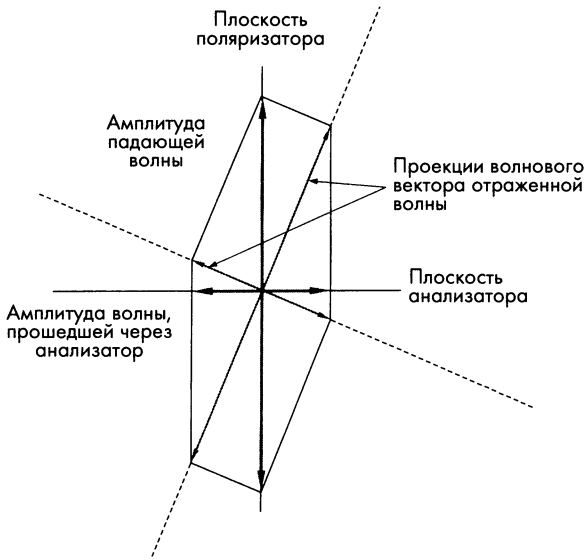


Рис. 3.26. Если плоскополяризованная волна падает на оптически анизотропную поверхность, то отражаются две волны, векторы которых параллельны главным оптическим осям поверхности. Интерференция отраженных волн приводит к образованию частично поляризованной волны, которая пройдет через анализатор, ориентированный под углом 90° к поляризатору.

Вектор электромагнитного поля нормален направлению распространения волны. При этом его кончик описывает эллипс, и луч является эллиптически поляризованным. Если оси анализатора и поляризатора перпендикулярны, то через анализатор пройдет лишь компонента отраженного луча, параллельная его оси (рис. 3.26).

Из рисунка ясно, что амплитуда прошедшей через скрещенные поляроиды волны максимальна, если они ориентированы под углом 45° к главным осям образца. Вращение анализатора приводит к изменению количества проходящего света, и, когда оба поляроида параллельны, они пропускают весь отраженный свет.

Чтобы получить максимальный контраст изображения в поляризованном свете, апертура конденсора должна быть уменьшена диафрагмой, а источник света сфокусирован на задней фокальной плоскости объектива, чтобы лучи света были перпендикулярны поверхности образца. Числовая апертура объектива NA влияет на контраст изображения. К примеру, при малых NA весь отраженный свет нормален поверхности образца. При больших значениях NA отраженный свет имеет широкий диапазон углов, и эффекты оптической анизотропии менее значительны.

3.4.3.2. Оптический клин 45° .

Если тонкая *двулучепреломляющая* пластинка кристалла вставлена между скрещенными поляроидами, и оптические оси пластики ориентированы под углом 45° к осям поляроидов, то амплитуды нормального и аномального луча равны, а разность фаз между ними после выхода из пластинки зависит от ее толщины. Если кристалл имеет форму клина, а свет является белым,

то нормальный и аномальный лучи дают интерференционный максимум, когда разность фаз $\Delta\phi$ равна $(2n+1)\pi$. Разница оптических путей нормальной и аномальной волн определяется длиной волны и различием коэффициентов преломления в двух главных направлениях кристалла. Если показатель преломления равен n ($n = \lambda/\lambda_0 = c/v$), где λ и λ_0 — длина световой волны в вакууме и в кристалле, c и v — скорости света в вакууме и в кристалле соответственно, то выполняется соотношение:

$$\Delta d = t(n_1 - n_2) = (\lambda_0/2\pi)\Delta\phi, \quad (3.6)$$

где t — толщина кристалла.

Вследствие интерференции при некоторой длине волны она через клин не проходит. При увеличении толщины клина первыми исчезают самые короткие волны (фиолетовые), а прошедший свет имеет бледно-желтый оттенок. Затем исчезает синий, и прошедший свет имеет сиреневый оттенок; затем исчезают зеленый и красный. Для достаточно крупных клиньев соотношение $\Delta d = (2n + 1)\lambda_0/2$ выполняется при нескольких целых n , и порядок интерференционных цветов повторяется. Правда, блеск при последующих порядках менее выражен, поскольку для областей клина с большей толщиной условие интерференционного минимума выполняется сразу при нескольких длинах волн.

Эту последовательность интерференционных цветов называют *цветами радуги*. Впервые разложение белого цвета было осуществлено Ньютоном. Если вместо скрещенных поляроидов использовать параллельные, последовательность цветов становится обратной (рис. 3.27).

3.4.3.3. Белый свет и пластинка чувствительного оттенка

Вместо клина между скрещенными поляроидами можно вставить тонкую двулучепреломляющую кварцевую пластинку, толщина которой такова, что через нее не проходит синий цвет. В результате вышедший из анализатора свет приобретет сиреневый оттенок. Если образец оптически изотропен, отражение от его поверхности не изменяет фазы, и изображение в скрещенных поляроидах в белом свете имеет сиреневый оттенок. Если же образец анизотропен, то появляется дополнительное изменение фазы отраженного луча, и оттенок изображения изменяется согласно изменению цветов радуги. Положительное изменение фазы увеличивает длину не прошедшей волны, и поверхность образца будет казаться синеватой. Отрицательное изменение фазы приводит к исчезновению более коротких волн, и поверхность приобретает красноватый оттенок. Вращение образца на 90° изменяет знак сдвига фазы, вносимого оптически анизотропным материалом.

Пластинка чувствительного оттенка является мощным инструментом исследования оптически анизотропных материалов в отраженном свете. Кроме того, она удобна для изучения анизотропных частично кристаллических полимеров в проходящем свете. Пример такого изображения

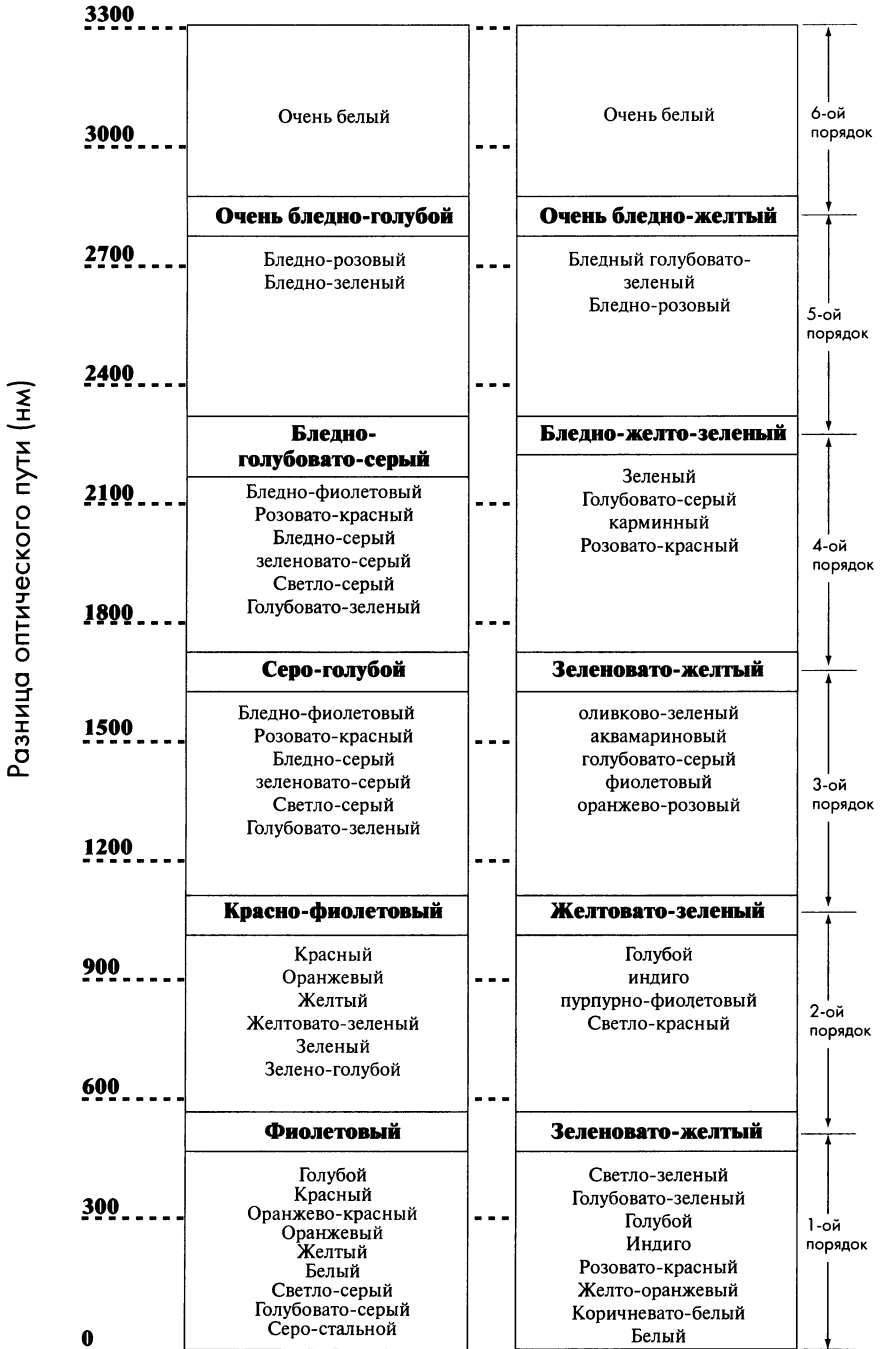


Рис. 3.27. Интерференционные цвета в скрещенных и параллельных поляроидах.

приведен на рис. 3.28. Высокая оптическая анизотропия полимера обеспечивает превосходный контраст изображения даже при использовании объективов с высокой степенью увеличения и, соответственно, большой апертурой NA .

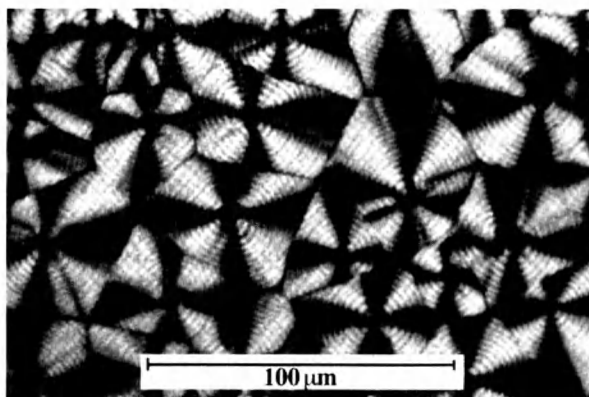


Рис. 3.28. Кристаллические полимеры в просвечивающем поляризованном свете демонстрируют детали, связанные с их кристаллической структурой. Приводится с разрешения John Wiley & Sons, Inc.

3.4.3.4. Отражение поляризованного света

Как отмечалось выше (параграф 3.4.3), при отражении свет частично поляризуется, и направление поляризации перпендикулярно плоскости, в которой лежат падающий и отраженный лучи. Как правило, образец имеет поверхностную окисную пленку. В результате, *линейно поляризованный свет* при отражении изменяет фазу и становится эллиптически поляризованным. Причиной может быть поверхностная топография образца (например, мелкие желобки, приводящие к оптической анизотропии изначально изотропной поверхности). Важны и условия освещения (примером является падение под углом полного внутреннего отражения), и условия сбора *отраженного* света (объектив с большой апертурой NA).

Во многих случаях в скрещенных поляроидах свет исчезает лишь частично, но это не означает, что образец анизотропен. Причиной может быть потеря линейной поляризации при падении на отражающую поверхность под углом или существование «анизотропии», обусловленной топографией поверхности. Изменение плоскости фокусировки источника регулировкой конденсора должно дать ответ, связан ли наблюдаемый эффект с условиями освещения.

3.4.4. Метод фазового контраста

Особенно часто метод *фазового контраста* используют при изучении биологических тканей в просвечивающем свете, когда изображение имеет малый контраст. Применяют эту методику и в отражающей микроскопии.

Если свет отражается от двух соседних областей, имеющих небольшую разницу высоты h (которая намного меньше длины волны), *разница фаз* отраженных лучей описывается формулой:

$$\delta\phi = 2\pi (h/\lambda). \tag{3.7}$$

Если h мало, *сдвиг фаз* двух отраженных волн эквивалентен появлению малоамплитудной *упруго рассеянной* волны, волновой вектор которой перпендикулярен волновому вектору первичного луча (рис. 3.29). Задача состоит в том, чтобы выявить этот слабый отраженный сигнал. Чтобы были существенны *интерференционные* эффекты, амплитуда рассеянной волны должна быть сопоставимой с амплитудой зеркально отраженной волны и, кроме того, необходим дополнительный сдвиг фаз на угол $\pi/2$.

Решение этой задачи иллюстрируется рис. 3.30. Диафрагма конденсора представляет собой *кольцевую щель*, обеспечивающую равный оптический путь до образца для всех лучей, а изображение диафрагмы строится на *задней фокальной плоскости* объектива. Промежуточная *вспомогательная* линза строит изображение отраженного поверхностью образца источника в фокусе имеющей кольцевой *вырез фазовой пластинки* как показано на рис.3.30. Диаметр и ширина выреза в фазовой пластине точно соответствуют угловому размеру кольцевой конденсорной диафрагмы, и *зеркально отраженный* свет проходит через область прореза, а *рассеянный* свет — через непрорезанную часть пластины. Глубину прореза подбирают так, чтобы дополнительное изменение фазы было равно $\pi/2$, и рассеянный сигнал или усиливал

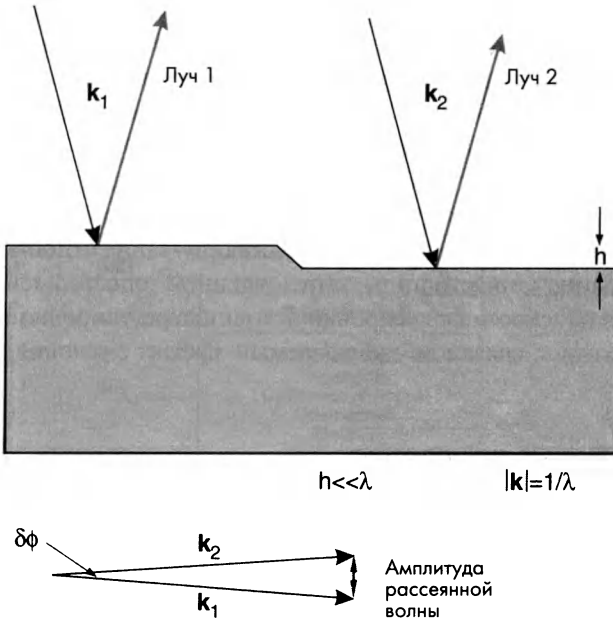


Рис. 3.29. Метод фазового контраста использует отражение света от деталей, имеющих небольшую разницу высоты h . Волновой вектор рассеянной волны имеет компоненту, перпендикулярную к зеркально отраженным лучам.

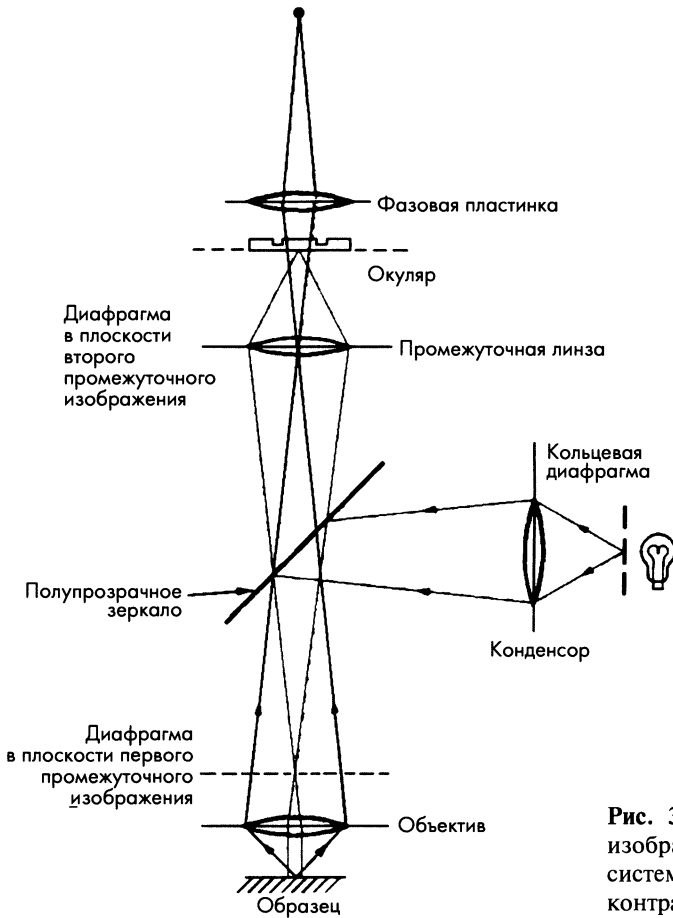


Рис. 3.30. Схематическое изображение оптической системы в методе фазового контраста.

($+\pi$), или ослаблял ($-\pi$) зеркально отраженный. В результате выступающие или утопленные области поверхности будут выглядеть более яркими или более темными по сравнению с фоном. Чтобы амплитуды зеркально отраженного и рассеянного сигнала были сравнимы, ступень покрывают поглощающим слоем, уменьшающим интенсивность проходящей прямо волны примерно на 90%.

Имеется целый набор фазовых пластинок, изменяющих фазу на величину $(2n + 1)\pi/2$, особенно для просвечивающей микроскопии. Они особенно полезны для изучения биологических тканей, в которых малые различия коэффициента преломления могут быть выявлены *методом фазового контраста*. Если считать, что разница высоты (или фазы) мала, а величина h/λ равна 0,1, метод фазового контраста легко выявляет различия высоты поверхности порядка 10% длины волны (50 нм). На практике этот метод позволяет обнаружить поверхностные ступени высотой примерно 20 нм.

3.4.5. Интерференционная микроскопия

В методе фазового контраста изображение обусловлено интерференцией двух лучей, отраженных одной поверхностью. В *интерференционной микроскопии* свет, отраженный от образца, интерферирует со светом, отраженным *опорной поверхностью*. Для этого два луча должны быть *когерентными* и иметь *определенную разницу фаз*, что достигается путем *деления* луча на два, чтобы затем эти лучи создавали интерференционную картину.

3.4.5.1. Двухлучевая интерференция

Самый простой способ получения интерференционной картины состоит в нанесении на тонкую пластину слоя серебра или алюминия, чтобы не менее половины падающего света прошло через пластину (см. ниже). Луч, отраженный от полупрозрачного зеркала, интерферирует с лучом, прошедшим через него и отраженным образцом (рис. 3.31). *Многочисленные отражения* мы рассматривать не будем, заметив лишь, что они влияют как на разрешение, так и на контраст изображения. Пренебрежем также и поглощением света.

Если *коэффициент отражения* металлической пленки равен R , то *коэффициент пропускания* равен $1 - R$. Если весь прошедший свет отражается от поверхности образца, интенсивность отраженного луча равна $1 - R$. После вторичного прохождения этого луча через металлическую пленку его интенсивность равна $(1 - R)^2$. Для того чтобы интенсивность этого пучка была равна интенсивности опорного луча (R), коэффициент отражения R должен быть равен $(3 - \sqrt{5})/2 \approx 0,38$. *Интерференционный минимум* достигается, если разница оптического хода лучей равна $(2n + 1)\lambda/2$. Различия оптических путей равно *удвоенной* толщине пластинки, и $2h = (2n + 1)\lambda/2$. При $n = 0$ получаем $h = \lambda/4$. *Соседние* интерференционные полосы соответствуют точкам, высота которых отличается на $\Delta h = \lambda/2$. Предполагаем, что положение края интерференционной полосы определяется с точностью

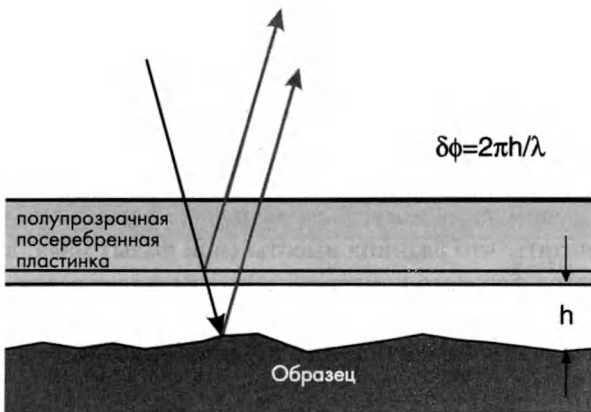


Рис. 3.31. Схема метода, использующего полупрозрачное посеребренное покрывное стекло.

приблизительно 10% от ее ширины, тогда при использовании зеленого света *двулучевая интерферометрия* позволяет обнаружить топографические детали, различающиеся по высоте примерно на ± 20 нм, что близко к чувствительности метода фазового контраста. На рис. 3.32 приведен пример получаемой интерференционной картины.



Рис. 3.32. Двулучевая интерференционная картина, обусловленная углублениями на границе зерен.

Контраст интерференционной картины может быть увеличен, если поместить между образцом и покровным стеклом каплю масла с показателем преломления n . В интерференционном микроскопе числовая апертура объектива ограничена величиной $NA = 0,3$, поскольку при большей апертуре разница оптического хода лучей, прошедших через периферию линзы и ее центральную часть, приводит к потере когерентности. Как и в методе фазового контраста, конденсор должен фокусировать изображение источника на заднюю фокальную плоскость объектива. Полезно рассмотреть образец в белом свете, когда интерференционные полосы соответствуют различным цветам радуги. Области образца, имеющие контакт с опорной пластинкой, будут казаться белыми. Стоит обратить внимание на то, *как мало* существует точек контакта в отсутствие внешней силы.

3.4.5.2. Интерференционная микроскопия

Микроскопные интерферометры фирм Мерседес и Роллс-Ройс были разработаны Линником (рис. 3.33), хотя используют их довольно редко. Их особенностью являются два идентичных объектива, обеспечивающие равный оптический ход лучей. *Опорная пластинка* может перемещаться по оптической оси и наклоняться в двух направлениях. Это позволяет регулировать пространственную ориентацию полос интерференционной картины.

В белом свете положение опорной поверхности рекомендуется регулировать, чтобы при малых углах наклона цвета радуги наблюдались с обеих сторон белого контура, соответствующего линии совпадения опорного изображения с изображением образца.

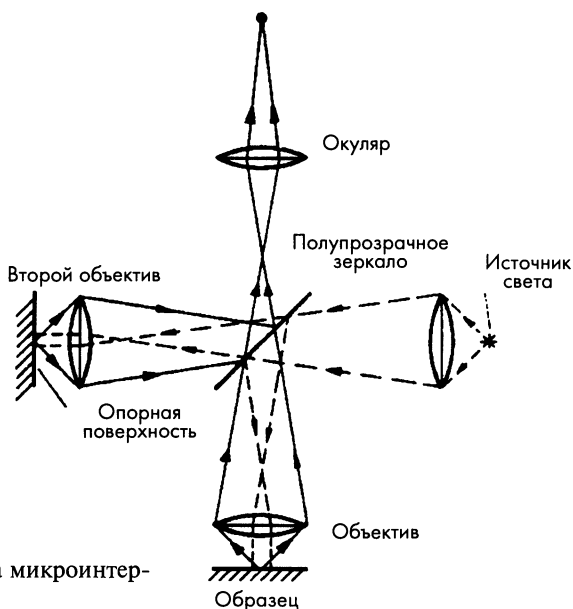


Рис. 3.33. Оптическая схема микроинтерферометра Линника.

В настоящее время в продаже имеются более простые интерференционные микроскопные приставки. Недостатком большинства из них является ограниченное время службы, так как посеребренные отражающие поверхности легко повреждаются при контакте с образцом. Единственным практическим неудобством посеребренных стеклянных пластинок (которые дешевы и могут считаться расходным материалом) является невозможность регулировать расстояние между опорной поверхностью и образцом, т.е. расстояние между интерференционными полосами. К счастью, во многих случаях это не имеет большого значения. *Интерференционный микроскоп Номарского* основан на другой идее. Получаемое с его помощью изображение не имеет интерференционных полос, и в некотором смысле он является модификацией отражающего микроскопа, работающего в режиме фазового контраста. В оптическую систему микроскопа под углом 45° вставлен двойной кварцевый клин, создающий два изображения образца в поляризованном свете, немного смещенные в плоскости изображения. Длина оптических путей на этих изображениях *идентична*, и различие фазы связано лишь с разницей высоты особенностей микроструктуры. Контраст изображения в интерференционном микроскопе Номарского отражает эти различия, что напоминает метод фазового контраста.

3.4.5.3. Метод многолучевой интерференции

Как уже отмечалось, луч многократно отражается от поверхности образца и полупрозрачного зеркала. При отсутствии поглощения при оптимальном коэффициенте отражения серебряного покрытия (0,38) многократные

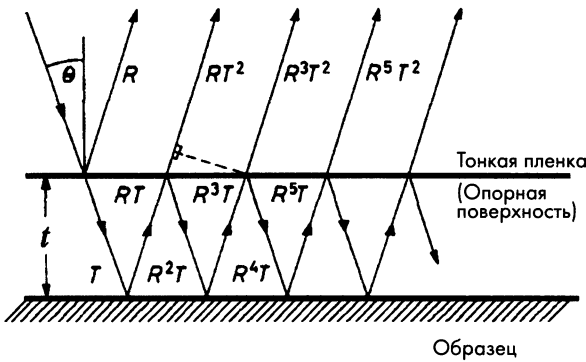


Рис. 3.34. Схематическое изображение метода многолучевой интерференции.

отражения приводят к появлению нежелательного фона, интенсивность которого составляет 24% полной интенсивности. При увеличении коэффициента отражения доля многократно отраженного света может быть увеличена до единицы. В случае, соответствующем рис. 3.34, общая интенсивность отраженного света равна:

$$I = \left[\frac{T^2}{(1-R)^2} \right] \left[\frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \delta/2} \right], \quad (3.8)$$

где T и R – коэффициенты пропускания и отражения соответственно. Коэффициенты отражения образца и зеркала считаются равными. Параметр δ описывается соотношением:

$$\delta/2 = (2\pi t \cos \theta)/\lambda, \quad (3.9)$$

где t – расстояние между поверхностью образца и отражающим покрытием. Предположим, что поглощением можно пренебречь и $T + R = 1$. Условие интерференционного минимума имеет вид $2t \cos \theta = n\lambda$. Число вносящих вклад лучей определено углом наклона поверхности образца относительно оптической оси системы и расстоянием между отражающей поверхностью и образцом. Ширина темных интерференционных полос зависит от количества лучей, причем полосы могут быть значительно более узкими по сравнению с двулучевой интерференцией.

В высокоэффективном многолучевом интерферометре падающая волна должна быть плоской, а расстояние между поверхностью образца и отражающей пленкой должно иметь порядок нескольких длин волн. Лучшие картины получают, покрывая образец тонкой полимерной пленкой и напыляя серебро на практически ровную поверхность полимера. В этих условиях резкие интерференционные полосы выявляют изменения уровня поверхности порядка нескольких нанометров, причем можно обнаружить ступени высотой в несколько атомных размеров (рис. 3.35).

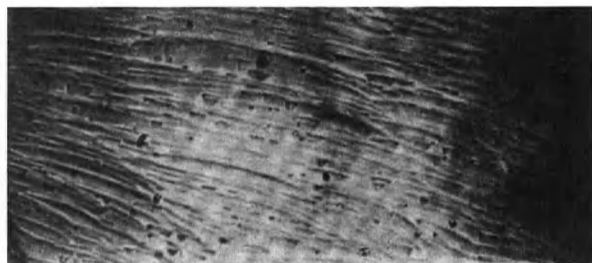


Рис. 3.35. Интерференционные полосы, создаваемые полированной поверхностью кварца.

Недостатком многолучевой интерферометрии является низкие значения апертуры объектива NA , вследствие чего поперечное разрешение микроскопа не превышает 1 – 2 мкм.

3.4.5.4. Топография поверхности и интерференционные полосы

Следует сказать несколько слов об информации, получаемой различными интерференционными методами. Из-за малой *глубины резкости* оптического микроскопа в фокусе находится область толщиной порядка микрона. Изображение представляет собой как бы тонкий и плоский срез этой области материала, отражающий его топографию и физические свойства. *Поперечное* разрешение ограничено не только длиной световой волны и апертурой объектива NA , но и методом подготовки поверхности и способом регистрации изображения.

Контрастность *интерференционной картины* определяется изменением фазы при отражении от поверхности. Эти изменения могут быть обусловлены тремя различными причинами:

- (а) *Анизотропией поверхности* материала. В этом случае разность фазы обусловлена различием показателей преломления вдоль главных осей образца. Это можно установить, используя *поляризованный свет*.
- (б) *Топографическими особенностями* или *пространственной неоднородностью* оптических свойств (изменением показателя преломления). В этом случае они могут быть обнаружены методом *фазового контраста* (или при помощи *микроскопа Номарского*), которые определяют знак сдвига фаз и ее приблизительную величину.
- (в) Изменениями *поверхностной топографии*. В этом случае наилучшим способом исследования является *интерференционная микроскопия*, позволяющая выявить расстояние между зеркалом и поверхностью образца.

Разрешение по высоте может достигать 20 нм для методов *двулучевой интерференции* и *фазового контраста*, и 2 нм для *многолучевой интерференции*; в любом случае это намного превышает поперечное разрешение. Столь высокое разрешение по высоте достигается за счет некоторой потери поперечного разрешения, так как хорошее интерференционное изображение можно получить при числовой диафрагме объектива не выше 0,3. Несмотря на это, метод



интерференционной микроскопии очень ценен, и его используют для изучения желобков на границе зерен, высоты ступенек на поверхности растущего кристалла или размера сдвиговых полос в пластичных материалах.

3.5. Разрешение и контраст изображения

Отметим некоторые проблемы и стандартные ошибки интерпретации оптических изображений. Для получения надежной информации о микроструктуре материала исследователь должен понимать, что изображение определяется следующими факторами:

- (а) *качеством подготовки образца;*
- (б) *способом построения изображения в микроскопе;*
- (в) *способом регистрации изображения.*

Разрешающая способность может лимитироваться шириной полученных при травлении желобков на границе зерен, апертурой объектива NA и длиной световой волны. Иногда влияние оказывает размер зерен фотоэмульсии и процесс проявления фотопленки и даже особенности печати.

Контраст изображения может определяться топографией поверхности, оптическими свойствами образца (коэффициентом отражения и/или оптической анизотропией), а также наличием поверхностной пленки. Контраст может быть связан с изменениями интенсивности, разницей фазы и длиной волны, а также с изменением цвета, наблюдаемым с помощью пластинки чувствительного оттенка. Повышение контрастности фотографическими средствами (увеличением коэффициента γ регистрирующей пленки) уменьшает количество уровней серого цвета и может приводить к потере информации. Повышение контрастности изображения методом фазового контраста или при помощи интерференционного микроскопа Номарского также приводит к некоторой потере поперечного разрешения. Вообще, более высокую контраст изображения позволяют получить объективы с невысокой апертурой NA , но тоже за счет некоторой потери разрешения.

Наконец, высокое разрешение *бесполезно*, если изображение недостаточно контрастно. Аналогично, бесполезен и высокий контраст без разрешения. Поэтому необходимо находить компромисс между контрастом и разрешением, причем лучшими судьями оптимального соотношения между ними остаются человеческие глаза.

3.6. Заключение

Оптический микроскоп все еще остается наиболее широко используемым инструментом изучения микроструктуры технических материалов. Это связано как с обилием получаемой информации, так и с доступностью высококачественных микроскопов, средств подготовки образцов и наличием недорогих методов регистрации изображения. Увеличенное изображение можно анализировать как качественно, так и количественно.

Геометрическая оптика определяет соотношение между размерами изучаемого объекта и изображения. Способность разрешать детали ограничена длиной световой волны и апертурой объектива, т.е. половиной угла, под которым видна линза объектива из рассматриваемой точки. В частности, апертура зрачка и длина волны света ограничивают разрешающую способность глаза. Невооруженный глаз способен различить две точки на расстоянии наиболее удобного чтения (30 см), если между ними не менее 0,2 мм. *Числовая апертура (NA)* объектива равна произведению $n \sin \alpha$, где n – показатель преломления среды и α – апертура объектива. Величина *NA* изменяется в пределах от 0,15 для объективов с низким увеличением до 1,3 для мощных иммерсионных объективов, предел разрешения которых – около половины длины световой волны (0,3 мкм).

Резкое сфокусированное изображение удастся получить, если вся изучаемая область находится в фокальной плоскости, причем линзы с высокими кратностями увеличения имеют небольшую *глубину резкости*. Как следствие, образец должен иметь плоскую поверхность. По этой причине непрозрачные материалы нужно полировать, а прозрачные – получать в виде тонких срезов.

Основными элементами оптического микроскопа являются источник света и конденсорная система, предметный стол, система построения изображения и устройство записи изображения. Каждый из этих элементов предъявляет собственные технические требования к интенсивности и однородности *источника освещения*, механической устойчивости *корпуса* и точности перемещения *предметного стола*. Важны также степень юстировки оптической системы и чувствительность *регистрирующей системы*. Хотя сейчас фотографирование все еще остается наиболее распространенным способом регистрации изображения, быстрое развитие ПЗС-камер привело к появлению нового поколения микроскопов, в которых сигнал имеет цифровой вид, а изображение выводится на монитор компьютера. Как следствие, фотографирование постепенно отмирает.

Главное внимание в оптической микроскопии следует уделять выбору и подготовке образца. Во-первых, образец должен быть типичным для изучаемого материала. При его выборе нужно принимать во внимание как *неоднородности* (пространственные изменения и распределение деталей), так и *морфологическую анизотропию* (ориентацию как в волокнистых или ламеллярных структурах). Во-вторых, образец должен характеризовать структуру и не должен иметь *артефакты* (вроде царапин или пятен). Как правило, подготовка поверхности образца делится на две стадии. Первая состоит в получении плоской полированной поверхности, а вторая – в получении контрастного изображения путем химического травления, растворения или подкрашивания образца.

Контраст изображения зависит от режима работы микроскопа. Чаще всего технические материалы изучают в отражающем свете. В этом случае контраст изображения зависит от степени поглощения и рассеяния света,



а также от особенностей оптической системы. *Химическое травление* обычно развивает неровности рельефа, рассеивающие свет за пределы объектива, но оно может приводить и к избирательному окрашиванию поверхности. Во многих случаях различные фазы также создают контрастность в связи с различием отражающей способности, практически не зависящей от травления.

Режим работы микроскопа также влияет на контраст изображения. В микроскопе отраженного света при работе в *темном поле* изображение формируется светом, рассеянным объектом, а при *светлом поле* — отраженным светом. Если используется плоско *поляризованный свет*, изменения поляризации, обусловленные взаимодействием света с образцом, можно анализировать при помощи скрещенных поляроидов, которые преобразуют вращение плоскости поляризации в изменения интенсивности. Для дальнейшего увеличения контраста изображения в поляризованном свете используют *оптический клин* и *пластинку чувствительного оттенка*.

Метод *фазового контраста* позволяет преобразовать малые (>20 нм) топографические различия в изменение интенсивности; в просвечивающем свете могут быть использованы аналогичные различия показателя преломления. Взаимодействие луча, отраженного от поверхности образца и луча, отраженного от полупрозрачного зеркала, позволяет получить *интерференционную картину*, полосы которой отражают топографию образца. Интерференция многократно отраженных лучей позволяет обнаружить малые различия высоты поверхности величиной порядка нескольких нанометров. Такое разрешение на несколько порядков превосходит поперечное разрешение, ограниченное апертурой объектива и длиной световой волны.

Важно помнить, что качество изображения зависит от трех независимых факторов, а именно, от качества подготовки образца, способа построения изображения микроскопом и способа записи изображения. Глаз является лучшим судьей при нахождении оптимального соотношения между контрастом и разрешением, позволяющего получать максимум информации.

3.7. Примеры

Рассмотрим влияние полировки на качество изображения поверхности стали 1040. Небольшие образцы вырезают из блока и заливают *термопластичным* полимером. Для этого гранулы термопласта насыпают вокруг образца и прессуют в металлической пресс-форме при невысоком давлении и температуре. При втором способе, позволяющем избежать повреждения образца, его заливают *термореактивной* эпоксидной смолой, которую затем отверждают при комнатной температуре.

3.7.1. Сталь 1040

На рис. 3.36 приведена поверхность стали 1040 после нескольких последовательных *стадий полировки*. После хорошей полировки получают плоскую поверхность без видимых царапин. Заключительная полировка алмазными частицами размером 0,25 мкм удаляет поверхностные артефакты, после чего образец можно *травить* (рис. 3.36d).

Выбор способа травления определяется структурой образца. Хороший обзор состава травящих веществ для металлов и сплавов приведен в книге *The Metals Handbook* [1], в которой описаны также стандартные процедуры подготовки. Мы хотим определить средний размер и форму зерен в стали 1040, и поэтому выбрали раствор низкоконцентрированной азотной кислоты. Рис. 3.37 иллюстрирует изменения полированной поверхности стали по мере увеличения времени травления. Двумя главными параметрами процесса травления являются время и *температура*. Чем выше температура, тем выше скорость травления. Слишком слабое травление дает слабый контраст и не позволяет выявить микроструктуру, а слишком сильное травление снижает разрешение. Окись алюминия является инертным материалом, плохо поддающимся химическому травлению, хотя существуют химические составы, позволяющие травление его при повышенных температурах (концентрированные кислоты). Поэтому контрастное изображение поверхности окиси алюминия и других керамик обычно получают высокотемпературной обработкой, которая состоит в *отжиге* полированного образца при температуре, достаточной для активизации диффузии поверхностных атомов.

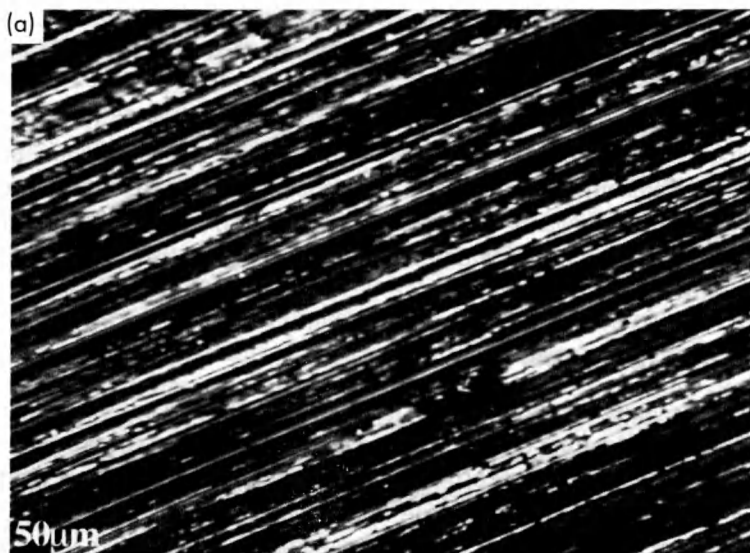


Рис. 3.36. Поверхность стали 1040 после полировки алмазным порошком:
(a) — грубая обработка для достижения плоской поверхности

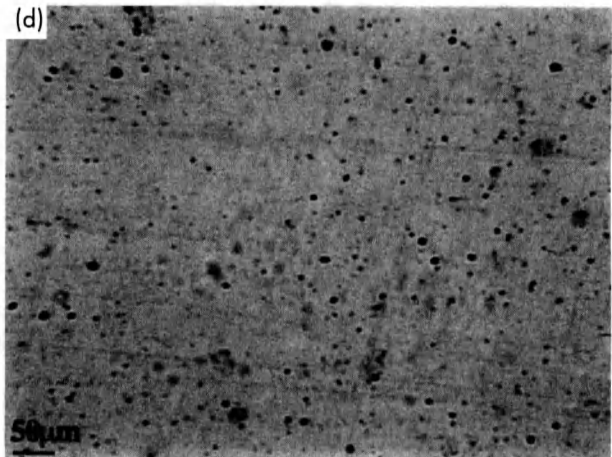
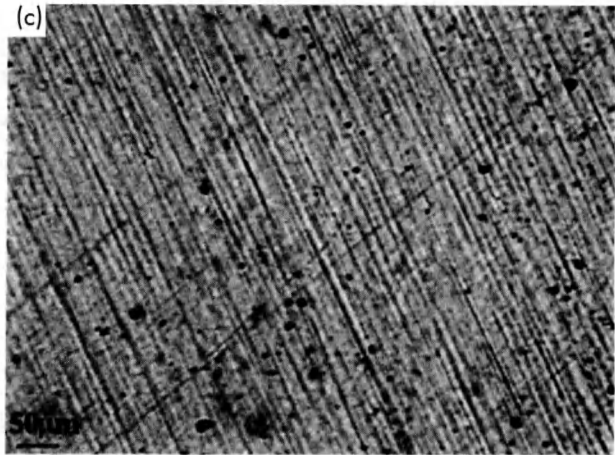
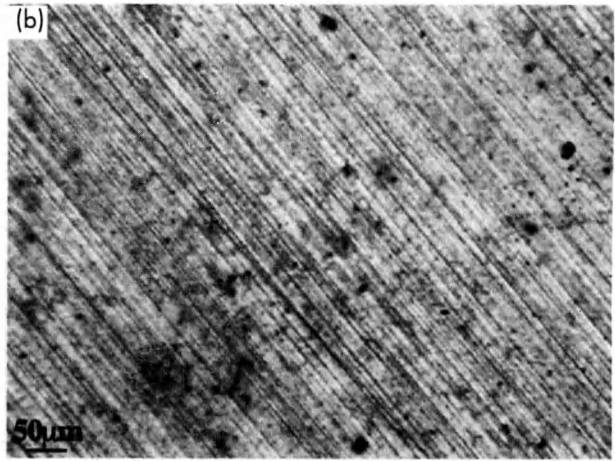


Рис. 3.36. (Продолжение) Поверхность стали 1040 после полировки алмазным порошком: (b), (c) и (d) — полировка алмазными частицами размером 6, 1 и 0,25 мкм соответственно.

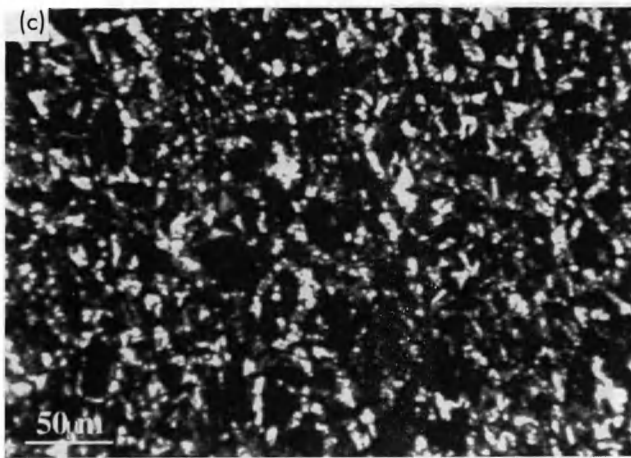
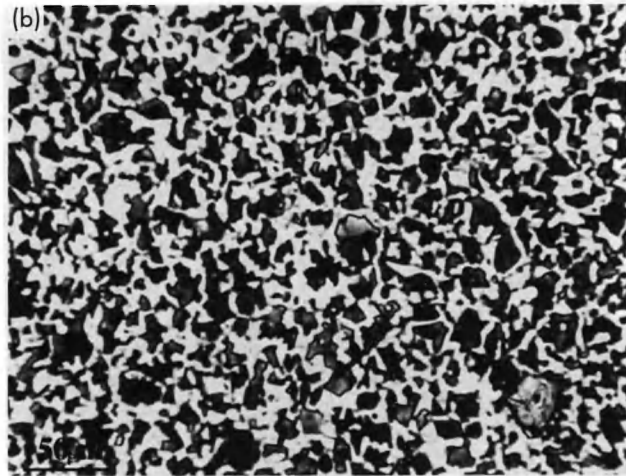
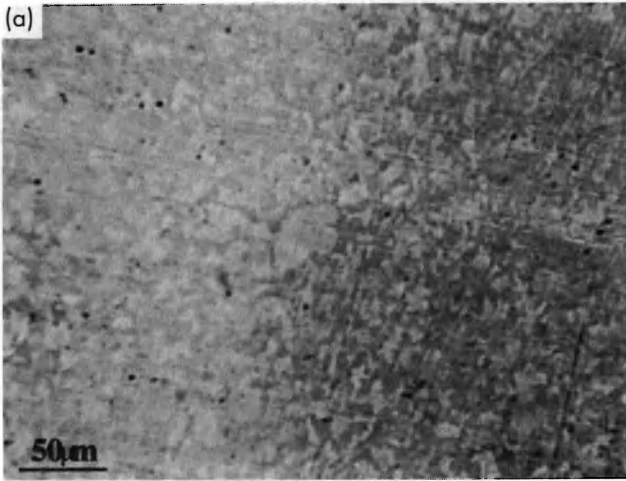
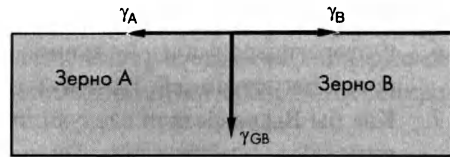


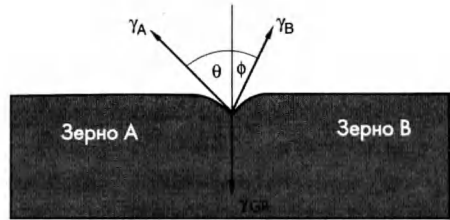
Рис. 3.37. Тот же образец стали 1040 (что и на рис. 3.36) после травления в течение различного времени в слабой азотной кислоте (а) — недостаточное травление; (б) — оптимальное время травления; (с) — слишком большое время травления.

На *полированной* поверхности границы зерен термодинамически неустойчивы, поскольку в них не выполняются условия равновесия поверхностных сил (рис. 3.38 а). Если возможна диффузия поверхностных атомов, на границе зерен образуются канавки (рис. 3.38 б). Появившиеся при «термоотжиге» канавки на границе зерен рассеивают свет за пределы объектива, что снижает их яркость.

Количество диффундировавших атомов зависит от температуры и времени отжига. *Недостаточный термоотжиг* не позволяет получить контрастное изображение (рис. 3.39 а). *Возрастание* времени термоотжига увеличивает глубину и ширину канавок и, как следствие, улучшает контраст изображения (рис. 3.39 б). Однако диффузия приводит также к уширению границ, перекристаллизации и росту зерен. Как следствие, чрезмерный отжиг приводит к уширению границ зерен и потере разрешения.



неравновесное состояние



равновесие

Рис. 3.38. Не границе зерен на полированной поверхности не выполняются условия механического равновесия (а). При повышенных температурах (б) баланс сил создается путем диффузии поверхностных атомов, в результате чего на границе зерен появляются углубления.



Рис. 3.39. Полированная окись алюминия. Термообработка при 1200°C в течение 30 мин позволяет получить высококачественную поверхность (а). Термообработка в течение 2 часов (б) улучшает видимость межзеренных границ.

3.8. Задачи

- 3.1. Какие оптические свойства материала важны для определения метода подготовки образцов для оптической микроскопии?
- 3.2. Обладают ли близорукие люди «лучшей» разрешающей способностью?
- 3.3. Критерий разрешения Рэлея предполагает, что два источника света являются точечными и имеют неограниченный контраст изображения. Какие факторы мешают достижению предельного разрешения, соответствующего критерию Рэлея?
- 3.4. Максимальное разрешение с помощью объективов с высокой числовой апертурой получают за счет некоторой потери контрастности и глубины резкости. Почему?
- 3.5. Предметный стол оптического микроскопа должен иметь достаточную *механическую стабильность*. Сравните необходимую стабильность образца параллельно и перпендикулярно оптической оси.
- 3.6. Фоторегистрация изображения сейчас постепенно вытесняется цифровой регистрацией. Почему?
- 3.7. Как бы Вы разрежали следующие образцы для оптической микроскопии: (а) – многослойный конденсатор; (b) – стальную проволоку; (с) – пленку нейлона; (d) – морскую раковину?
- 3.8. *Химическое травление* часто используют для получения высококонтрастного изображения полированной поверхности. Дайте три примера.
- 3.9. Приведите *один* пример, когда использование *темного поля* в оптическом микроскопе дает большую информацию по сравнению со *светлым полем*.
- 3.10. При какой ориентации главных оптических осей анизотропного образца относительно оси поляризации *падающего* света интенсивность изображения в скрещенных поляроидах максимальна? Объясните ответ.
- 3.11. Что такое *пластинка чувствительного оттенка* и когда бы Вы стали ее использовать?
- 3.12. *Двулучевую интерференцию* используют для анализа формы межзеренных канавок, образовавшихся после термотравления. Как ширина полос и их угол с границей влияют на предельное разрешение по вертикали?

Литература

1. *Metals Handbook, Volume 7. Atlas of Microstructures of Industrial Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH (1972).
2. J.L. McCall и P.M. French (eds), *Metallography in Failure Analysis*, Plenum, New York (1978).
3. J.B. Wachtman, *Characterization of Materials*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1993).

ГЛАВА 4

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Электронный микроскоп расширил предел разрешения от длины световой волны до атомных размеров, а точнее до межплоскостных расстояний величиной порядка 0,15 нм. Первые попытки сфокусировать пучок электронов при помощи электростатических и электромагнитных линз были сделаны в 20-х годах XX века. Первый электронный микроскоп был сделан И. Руска в Берлине в 30-х годах. Его микроскоп был просвечивающим и предназначался для изучения порошков, тонких пленок и срезов.

Отражающие электронные микроскопы появились после Второй мировой войны. Почти сразу же они были вытеснены *растровыми (сканирующими) электронными микроскопами*, объединенными со средствами микроанализа (глава 5).

Субмикронное разрешение имели уже самые первые *просвечивающие электронные микроскопы*, сделанные в Европе, а позже в Японии и Соединенных Штатах Америки. Достижения электронной микроскопии стали результатом совместных усилий ученых и техников многих стран. Сразу после Второй мировой войны *просвечивающие* электронные микроскопы были сделаны в Германии, Голландии, Японии, Великобритании и Соединенных Штатах Америки. Первые *растровые* микроскопы были сделаны в Великобритании, а первые *микроструктурные* исследования были проведены во Франции.

Перед обсуждением факторов, ограничивающих разрешение электронного микроскопа, опишем основные принципы фокусировки пучка электронов. После этого сравним требования просвечивающей и растровой электронной микроскопии и обсудим процедуры подготовки образцов, а также природу и интерпретацию изображения для обоих инструментов.

Сначала опишем различия способов создания изображения в микроскопах двух типов. Просвечивающий электронный микроскоп во многом аналогичен оптическому микроскопу проходящего света, но его конструкция обратна конструкции оптического микроскопа. *Источник электронов* (энергией 100–400 кэВ) заменяет источник света и находится сверху колонны микроскопа, в то время как система регистрации – внизу (рис. 4.1) (в оптическом микроскопе – наоборот). Источником электронов является нагретая вольфрамовая нить, создающая пучок электронов с плотностью тока до 5×10^4 А/м². Заметим, что кристаллы гексаборида лантана (LaB₆) позволяют повысить плотность тока до 10^6 А/м², а при полевой эмиссии электронов плотность тока может достигать 10^{10} А/м². Пучок высокоэнергетичных электронов фокусируется системой электромагнитных

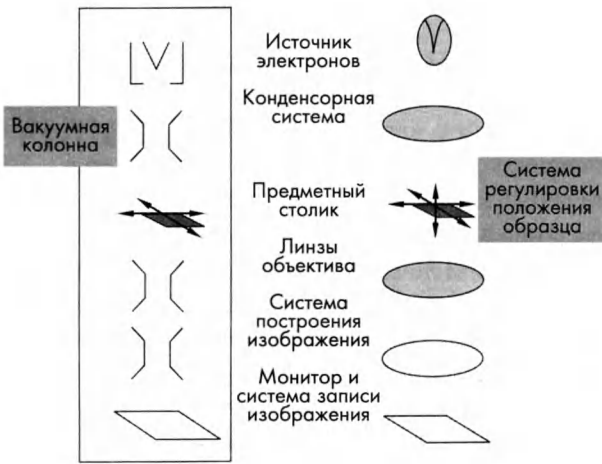


Рис. 4.1. Подобно просвечивающему оптическому микроскопу, просвечивающий электронный микроскоп состоит из источника электронов, конденсора, предметного столика, линзы объектива, системы построения изображения, а также системы регистрации изображения.

конденсорных линз за счет регулировки тока линз (а не регулировкой их положения, как в оптическом микроскопе). Предметный столик представляет собой сложную конструкцию, позволяющую наклонять образец в двух плоскостях и перемещать его вдоль оси z . Обратим внимание, что фокусировка пучка в электронном просвечивающем микроскопе производится не изменением положения образца по оси z (чтобы изменить расстояние до линзы объектива), а *регулировкой тока электромагнитной линзы*. Система построения изображения также использует электромагнитные линзы. Изображение обычно строится на *флуоресцентном экране*. Типичные значения удельного тока экрана равны $10^{-11} - 10^{-10}$ А/м², а при максимальных увеличениях они еще ниже. Для регистрации изображения обычно используют фотопленку, но, как и в оптической микроскопии, она все более и более вытесняется цифровыми ПЗС-камерами.

Электроны имеют малую длину свободного пробега в воздухе, и поэтому колонна микроскопа находится в условиях *вакуума*. *Загрязнение («подгорание») образца* под действием пучка (появление углеродного слоя на его поверхности) является серьезной проблемой, которая ограничивает как время работы, так и предельно достигаемое разрешение. Обычно вакуум должен иметь порядок 10^{-6} торр (мм ртутного столба), однако для самых высоких степеней увеличения желателен вакуум 10^{-7} , причем необходимо удалить все источники загрязнения образца, что делается *криогенным охлаждением*.

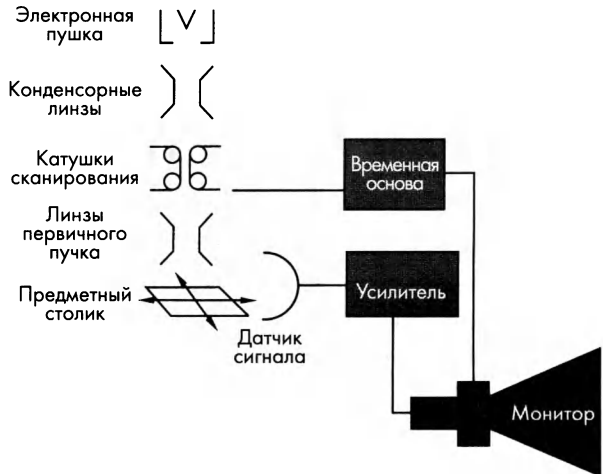
Растровый электронный микроскоп (рис. 4.2) также имеет источник высокоэнергетичных электронов и систему конденсора, но включает дополнительную электромагнитную *управляющую линзу*, позволяющую сканировать электронный пучок по поверхности образца. Управляющая линза в растровом электронном микроскопе выполняет функцию, аналогичную *объективу* в просвечивающем электронном микроскопе, и поэтому

она определяет окончательное разрешение микроскопа. Однако в растровом микроскопе управляющая линза помещена над образцом и не имеет отношения к сбору сигнала. Сигнал *упругорассеянных* электронов играет незначительную роль в построении изображения в растровом электронном микроскопе, которое создается *вторичными электронами*, появляющимися при взаимодействии первичных электронов с образцом. Энергия первичных электронов в растровом микроскопе значительно ниже, чем в просвечивающем. Обычно она равна 5–30 кэВ, хотя иногда ее снижают и до 200 эВ.

Изображение в растровом электронном микроскопе получают, сканируя пучком электронов по поверхности образца. Сигнал собирают, усиливают и обрабатывают, после чего демонстрируют на экране монитора (рис. 4.2). Это похоже на работу *видеокамеры*, в которой сфокусированное изображение сканируют пучком электронов, и модулированный сигнал передают, записывают и, наконец, демонстрируют на *телеэкране*.

Мощь сканирующего электронного микроскопа обусловлена наличием широкого диапазона сигналов, которые появляются при взаимодействии пучка электронов с поверхностью образца. Они включают *характеристическое рентгеновское излучение*, возникающее вследствие выбивания электронов из внутренних оболочек атомов; *катодолюменисценцию* в диапазоне видимого света, связанную с возбуждением валентных электронов; *инициированный электрический ток* образца и *упруго-отраженные электроны*. Наиболее часто для получения изображения используют сигнал низкоэнергетичных *вторичных электронов*, выбиваемых из образца первичным пучком. Вторичные электроны в большом количестве выбиваются из предельно локализованной области, в которую ударяет первичный электронный пучок. Их легко собрать и усилить, а затем построить изображение, разрешение которого ограничено лишь диаметром первичного пучка.

Рис. 4.2. В растровом электронном микроскопе тонкий пучок высокоэнергетичных электронов фокусируют на поверхность образца, а затем сканируют по поверхности как на телеэкране. Сигнал, полученный в результате взаимодействия пучка с образцом, собирают, усиливают и показывают на мониторе по той же временной схеме, что и при сканировании образца.



Основное различие принципов работы *просвечивающего* и *растрового* электронных микроскопов связано со способом сбора данных и формированием изображения. Как и в оптическом микроскопе, в просвечивающем электронном микроскопе информацию собирают непрерывно со всей изучаемой области, а увеличенное изображение фокусируют при помощи линз. Другими словами, информация со всех точек изображения собирается одновременно. В растровом электронном микроскопе информация собирается *последовательно* для каждой точки по мере движения первичного пучка. На это требуется время, необходимое для получения статистически значимого сигнала от *каждой точки*. *Скорость сканирования* должна быть не слишком большой, чтобы гарантировать статистическую значимость сигнала для каждой точки, и время формирования изображения ограничено скоростью сканирования и числом точек. Таким образом, различие состоит в различии *оптического изображения*, формируемого одновременно всей областью, и *растрового изображения*, создаваемого *последовательно* точка за точкой.

4.1. Основные принципы

Хотя описание конструкции электронного микроскопа выходит за рамки возможностей данной книги, следует иметь общее представление о физических принципах, определяющих поведение электронов в магнитном поле и их взаимодействие с материалом.

4.1.1. Волновые свойства электронов

Возможность фокусировки электронного пучка обусловлена дуалистической природой электронов, которые обладают свойствами и частиц, и волн. Этот дуализм выражается *формулой де Бройля* для длины волны:

$$\lambda = h/mv, \quad (4.1)$$

где m – масса электрона, v – его скорость и h – постоянная Планка. Если ускоряющее напряжение электронной пушки равно V , энергия электронов описывается формулой:

$$mv^2/2 = eV, \quad (4.2)$$

где e – заряд электрона. Отсюда получаем $\lambda = h/\sqrt{2meV}$ или $\lambda = \sqrt{1,5/V}$ нм, где V измеряется в вольтах. Это выражение приближенное, поскольку при ускоряющих напряжениях, реально используемых в электронном микроскопе, скорость электрона может приближаться к скорости света. *Релятивистские* эффекты учитываются более точным уравнением:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV \frac{1+eV}{m_0c^2}}}, \quad (4.3)$$

где c – скорость света и m_0 – масса покоя электрона. Релятивистские поправки составляют приблизительно 5% при 100 кВ и 30% при 1 МВ. Длина волны электрона при 100 кВ равна 0,00370 нм, что почти в сто раз меньше типичных межатомных расстояний. При типичном для сканирующего электронного микроскопа ускоряющем напряжении 10 кВ длина волны равна лишь 0,012 нм, что также намного меньше межатомных расстояний.

4.1.1.1. Электростатическая и магнитная фокусировка

За счет создания определенной геометрии поля электроны могут быть собраны в одну точку (фокус). В области электронной пушки на электроны действует ускоряющее электростатическое поле, создаваемое анодом и управляющей сеткой. Последующая фокусировка осуществляется *электромагнитными линзами*, оборудованными магнитами из мягкого железа (практически не имеющего гистерезиса). Фокусное расстояние электромагнитной линзы управляется величиной тока.

В магнитном поле электрон отклоняется в направлении, перпендикулярном плоскости вектора магнитного поля и направления движения электрона. В *однородном* магнитном поле электрон движется *по спирали* (рис. 4.3 а). Вне зависимости от первоначального направления скорости, электроны, излучаемые источником в некоторой точке, после движения по спирали собираются полем в одну точку как показано на рис. 4.3 б.

Изображение, получаемое фокусировкой электронов при помощи электромагнитной линзы, существенно отличается от светового изображения, полученного при помощи стеклянной оптической линзы. Во-первых, это изображение *вращается* относительно оси электромагнитной линзы.

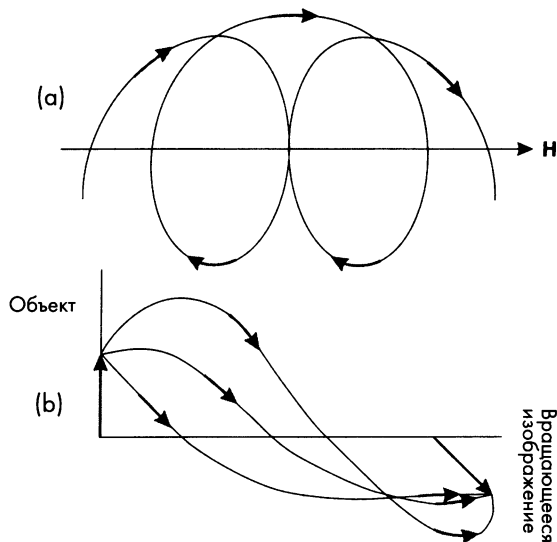


Рис. 4.3. В магнитном поле электрон отклоняется перпендикулярно направлению вектора магнитного поля и направлению скорости: (а) – электроны, скорость которых не совпадает с осью поля, движутся по спирали, прочем электроны, испускаемые в одной точке, собираются во вращающемся фокусе.

Как следствие, два изображения *одного* объекта при *различных* увеличениях также имеют взаимное вращение. Это вращение можно компенсировать путем изменения направления магнитного поля в *обратном направлении* после прохождения электронами определенного пути, и обычно ток в верхних и более низких катушках линзы течет в противоположных направлениях. Даже при использовании компенсирующих линз движение электронов не является плоским, что сильно отличается от поведения света.

В оптическом микроскопе показатель преломления резко изменяется на границе стеклянной линзы, что приводит к преломлению света, но в пределах линзы коэффициент преломления остается постоянным. В электромагнитной линзе на электроны *непрерывно* действует сила, причем магнитное поле при движении электронов непрерывно изменяется.

Наконец, электроны движутся по траекториям, близким к спирали, причем общая длина пути электрона в магнитном поле велика по сравнению с длиной пути светового луча. Это можно сравнить с оптическим микроскопом, в котором в объектив попадает лишь свет, рассеянный под углами $45\text{--}90^\circ$. В действительности, «числовая апертура» (этот термин в электронной микроскопии не используется) электромагнитной линзы никогда не превышает 10^{-2} !

4.1.1.2. Толстые и тонкие магнитные линзы

Принципы фокусирования электронов и света столь различны, что геометрическая оптика, используемая при анализе работы оптического микроскопа (раздел 3.1), для описания формирования изображения в электронном микроскопе не годится даже в качестве нулевого приближения. В частности, для электромагнитной линзы не работает *формула линзы*, связывающая *фокусное расстояние*, *степень увеличения* и относительное положение объекта и изображения, выведенная для оптической линзы. Это обусловлено тем, что эта формула выведена в предположении, что *толщина линзы мала* по сравнению с расстоянием между объектом и изображением. Фактически, приближение тонкой линзы не применимо и к мощным оптическим линзам, и нужно использовать более сложное приближение «толстых» линз. В электронной микроскопии *все* линзы являются «толстыми».

Несмотря на это, построение изображения в электронном микроскопе можно качественно иллюстрировать при помощи *лучевых диаграмм*. Они двумерные, будто электроны движутся не по спирали, а в плоскости, а их путь описывается отрезками прямой как в тонкой оптической линзе. Количественные вычисления в этом приближении *не имеют смысла* и приводятся не будут.

4.1.1.3. Разрешение и фокусировка

Учитывая, что расхождение пучка в электронном микроскопе не превышает 1° , критерий разрешения Рэля для точечного источника записывается



в виде $\delta = 0,61 \lambda / (\mu \sin \alpha) \approx 0,61 \lambda / \alpha < 60 \lambda$. При энергии электронов 100 кэВ длина волны $\lambda = 0,0037$ нм и предельное разрешение электронного микроскопа имеет порядок 0,2 нм. При более высоких ускоряющих напряжения разрешающая способность еще выше.

Для грубой оценки глубину резкости можно оценить по формуле, выведенной для светового микроскопа $d \approx \delta / \alpha$. Чтобы обе поверхности пленки в просвечивающем микроскопе были в фокусе, ее толщина не должна превышать 20–200 нм. Аналогично, глубину резкости в плоскости изображения можно оценить по формуле $D = M^2 d$, и при степени увеличения $M = 10000$ она имеет порядок метров! Поэтому фокусировка изображения на флуоресцентный экран и его регистрация на фотопленку в электронном микроскопе не представляет проблемы.

4.1.2. Разрешающая способность и абберация линз

Рассмотрим работу электронного микроскопа более подробно, обратив внимание на малую величину угла расхождения пучка.

4.1.2.1. Дифракционный предел разрешения

Дифракционный предел разрешения, как и для оптического микроскопа, в соответствии с критерием Рэлея равен $\delta = 0,61 \lambda / n \sin \alpha$. В вакууме $n = 1$, и при малых α можно считать $\sin \alpha \approx \alpha$. Используя приведенное выше значение длины волны, получаем $\delta_d = 0,61 \lambda / \alpha = 0,75 / [\alpha V^{1/2} (1 + 10^{-6} V)]$. Для фиксированного угла расхождения электронов α разрешение микроскопа можно улучшить путем увеличения ускоряющего напряжения. Промышленно выпускаемые приборы ограничены ускоряющим напряжением 1 МВ, хотя в экспериментальных приборах использовалось напряжение 3 МВ. При таких напряжениях большинство материалов *повреждается* пучком, особенно при длительной экспозиции. Эксперименты с максимально высоким разрешением (в которых получено изображение кристаллической решетки) обычно выполняют при напряжении 300–400 кВ, являющимся порогом *радиационного повреждения* большинства материалов. При таких напряжениях легко разрешаются две точки, расстояние между которыми равно 0,15–0,2 нм (оно ограничивается абберацией линз).

4.1.2.2. Сферическая абберация

Параллельный пучок электронов фокусируется электромагнитной линзой в некоторую точку, положение которой зависит от расстояния между лучом и оптической осью линзы (рис. 4.4а). Более удаленные от оптической оси электроны фокусируются *ближе* к линзе. Это явление называют *сферической абберацией*. В результате, в фокальной плоскости пучок собирается в пятно, радиус которого определяет предел разрешающей способности,

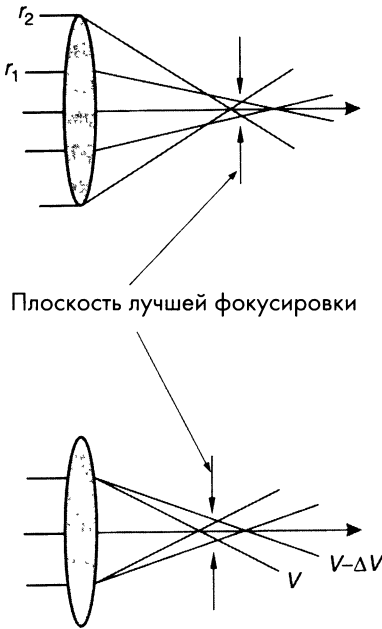


Рис. 4.4. Сферическая (а) и хроматическая (b) абберации не позволяют собрать параллельный луч в одну точку. В фокальной плоскости электроны собираются в круг.

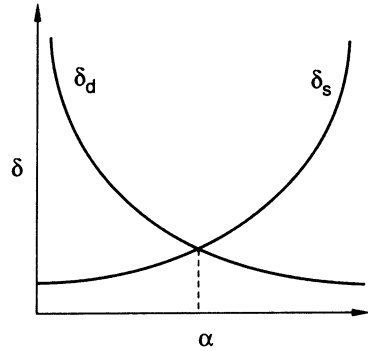


Рис. 4.5. Пределы разрешения, обусловленные дифракцией электронов и сферической абберацией линз, имеют обратную зависимость от угловой апертуры объектива. В результате, существует оптимальная апертура объектива α , при которой он имеет максимальное разрешение.

оцениваемый по формуле $\delta_s = C_s \alpha^3$, где C_s – коэффициент сферической абберации электромагнитной линзы. В отличие от дифракционного предела разрешающей способности δ_d , который обратно пропорционален угловой апертуре объектива α , абберационный предел разрешения δ_s пропорционален кубу апертуры (рис. 4.5).

Как следствие, при фиксированном значении коэффициента сферической абберации имеется оптимальная апертура объектива, при которой он имеет максимальное разрешение. Поскольку разрешающая способность объектива лимитируется максимальной из двух величин δ_d и δ_s , оптимальную разрешающую способность объектив имеет при $\delta_d = \delta_s$. Отсюда получаем $C_s \alpha^3 = 0,61 \lambda / \alpha$, и оптимальная апертура объектива определяется из уравнения $\alpha^4 = 0,61 \lambda / C_s$. Оптимальная апертура объектива зависит от величины ускоряющего напряжения (длины волны) и коэффициента сферической абберации линзы. Типичные значения этого коэффициента для электромагнитной линзы немного меньше 1 мм. Для $C_s = 0,6$ мм и длины волны $\lambda = 0,0037$ нм, соответствующей энергии электронов 100 кэВ, оптимальная величина α равна 8×10^{-3} .

4.1.2.3. Хроматическая aberrация

Хроматическая aberrация линзы обусловлена тем, что в магнитном поле быстрые электроны отклоняются гораздо слабее, чем медленные. Поэтому высокоэнергетичные электроны имеют большее фокусное расстояние, и в фокальной плоскости параллельный пучок собирается в пятно, радиус которого определяется разбросом энергии электронов и коэффициентом хроматической aberrации линзы.

Имеется несколько причин хроматической aberrации, хотя наибольшее значение имеет разброс энергии электронов. Если источник электронов является термическим, относительный разброс тепловой энергии равен $\Delta E/E_0 = kT/eV$, где k – постоянная Больцмана, и e – заряд электрона. Для $T = 2000$ К (типичная температура разогретой вольфрамовой нити) при энергии электронов 100 кэВ отношение $\Delta E/E_0$ равно $1,5 \times 10^{-6}$. Кроме того, электроны теряют энергию при *неупругом взаимодействии* с образцом, что приводит к дополнительному увеличению разброса энергии. Потери энергии особенно значительны при большой толщине образца и наличии тяжелых атомов (например, металла). Нестабильность тока электромагнитных линз также приводит к хроматической aberrации, поскольку она изменяет фокусное расстояние. Величина хроматической aberrации линзы связана с разбросом энергии пучка формулой:

$$\delta_c = C_c \frac{\Delta E}{E_0} \alpha, \quad (4.4)$$

где C_c – коэффициент хроматической aberrации линзы и $\Delta E/E_0$ – относительная нестабильность или ускоряющегося напряжения, или тока линзы объектива. Как и в случае сферической aberrации, разрешение возрастает с ростом α , однако этот рост имеет линейный характер. Если *стабильность ускоряющего напряжения* электронной пушки и *стабильность тока* электромагнитной линзы достаточно высоки, хроматическая aberrация не должна представлять проблему. Тем не менее, остаются проблемы, связанные с *неупругим взаимодействием с образцом*.

4.1.2.4. Астигматизм линз

Осевая симметрия электрооптической системы чрезвычайно важна для работы электронного микроскопа. Юстировка и ориентация линз строго вдоль оси микроскопа является критическим фактором, определяющим работу прибора. Особенно важное значение имеет юстировка *линзы объектива*, чрезвычайно чувствительной к изменению размера, положения, диэлектрических свойств и загрязнению образца, а также апертуры объектива.

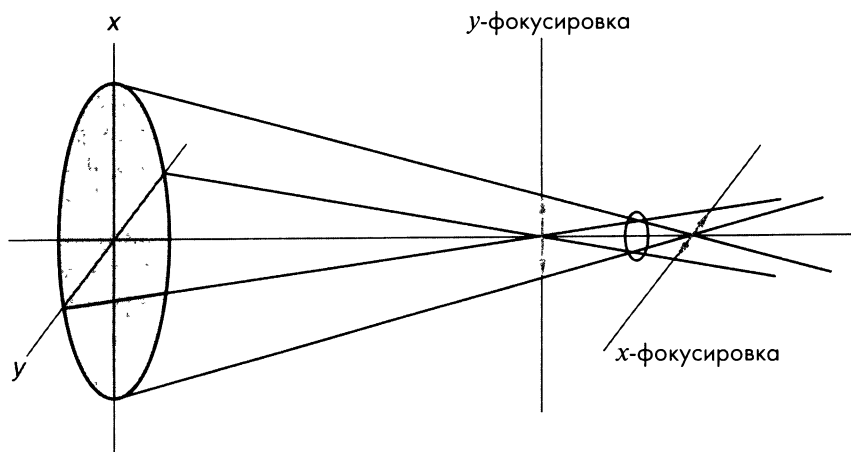


Рис. 4.6. Одной из причин астигматизма линзы является осевая асимметрия системы. Она ведет к неравенству фокусного расстояния в перпендикулярных направлениях.

Осевая асимметрия системы выражается в зависимости фокусного расстояния от направления относительно оптической оси (рис. 4.6). В отличие от оптических линз, *астигматизма* электромагнитных линз избежать принципиально нельзя из-за их асимметрии и чрезвычайной чувствительности системы к разориентации и загрязнению образца. Тем не менее, величина астигматизма может быть снижена. Астигматизм системы уменьшают корректирующими катушками, магнитное поле которых перпендикулярно оптической оси и магнитному полю главных катушек. Токи корректирующих катушек регулируют, пытаясь достичь точной магнитной симметрии системы. Обычно используют четыре пары корректирующих катушек, образующих *октопольную* антиастигматическую систему.

4.1.3. Сравнение просвечивающего и растрового микроскопов

Рассмотрим основные различия *просвечивающего* и *сканирующего* электронных микроскопов.

4.1.3.1. Построение изображения

Как отмечалось, объектив просвечивающего микроскопа создает первичное изображение, а другие линзы его увеличивают. В растровом электронном микроскопе изображение строится точка за точкой, каждая из которых обусловлена сигналом, возникающим при взаимодействии сфокусированного пучка электронов с объектом.



4.1.3.2. Глубина резкости

Как и в оптическом микроскопе, глубина резкости просвечивающего электронного микроскопа ограничена апертурой объектива и разрешающей способностью прибора. Так как апертура линз мала, глубина резкости просвечивающего микроскопа *превышает* его разрешающую способность в плоскости образца по крайней мере в сто раз.

В растровом электронном микроскопе пучок электронов фокусируют при помощи линзы, действие которой аналогично действию объективной линзы в просвечивающем микроскопе. Однако *неупругое рассеяние* электронов образцом и необходимость получения статистически значимого сигнала ограничивают диаметр пучка, и поэтому разрешение микроскопа лимитируется одним нанометром. Как следствие, при угловой апертуре управляющей линзы порядка 10^{-3} глубина резкости растрового электронного микроскопа (δ/α) имеет порядок *микрон*. Это значительно выше глубины резкости оптического микроскопа. Одновременно гораздо выше и разрешение.

Оптический микроскоп проходящего света и просвечивающий электронный микроскоп создают *двумерное* изображение тонкого образца. Напротив, в растровом электронном микроскопе изображение характеризует *трехмерную топографию* поверхности образца. Поскольку изображение в нем строится «точка за точкой», вопрос о глубине резкости в плоскости изображения не возникает, поскольку вообще не имеется сфокусированного в оптическом смысле изображения.

4.1.3.3. Форма и размеры образца

В электронном просвечивающем микроскопе образец помещают близко к задней фокальной плоскости объектива, и обычно он находится в пределах области магнитного поля линзы. Поэтому место для образца чрезвычайно ограничено и помимо строгого ограничения толщины, диктуемого неупругим рассеянием электронного пучка, ограничены также и поперечные размеры образца. Диаметр образца обычно не превышает 3 мм, причем исследуют только его центральную область.

Напротив, в растровом электронном микроскопе образец расположен под управляющей линзой, и он находится за пределами ее магнитного поля. С *длиннофокусной* управляющей линзой разрешающая способность может быть очень высокой, даже если расстояние от линзы до образца превышает 50 мм. Сканирующий микроскоп не имеет ограничений на поперечные размеры образца. Обычно поперечные размеры образцов такие же, как и в оптическом микроскопе (20-30 мм), но можно изучать и намного более крупные образцы. В некоторых микроскопах поперечные размеры образца могут превышать 10 см.

4.1.3.4. Требования к вакууму

Требования к вакууму как для просвечивающего, так и для растрового электронного микроскопа определяются следующими факторами:

- (а) необходимостью избежать рассеяния электронного пучка остаточным газом в колонне микроскопа;
- (б) необходимостью тепловой и химической стабильности электронной пушки;
- (с) необходимостью избежать повреждения образца электронным пучком («его подгорания»).

Наименее строгим является первое условие, так как вакуума 10^{-5} торр вполне достаточно, чтобы остаточный газ не рассеивал электроны. Второе условие более строгое, поскольку нагретая *вольфрамовая нить* при давлении 10^{-5} торр быстро перегорает. В последнее время в качестве источника электронов часто используют имеющие невысокую энергию выхода кристаллы гексаборида лантана и *эмиссионно-полевые источники* электронов. Оба источника работают при относительно низкой температуре, что позволяет снизить хроматическую абберацию микроскопа вследствие меньшего разброса энергии электронов, но требуют более высокого вакуума ($\approx 10^{-7}$ торр для LaB_6 и 10^{-10} торр для эмиссионно-полевых пушек).

Однако наиболее важным условием, определяющим степень вакуума, обычно является третье, поскольку образцы, как правило, подгорают вследствие взаимодействия пучка электронов с адсорбированным на поверхности газом. Под действием электронного пучка на поверхности полимеризуются и пиролизуются *углеводороды*, образующие аморфный углеродный слой. После длительного воздействия пучком этот слой затемняет изображение.

Отрицательное влияние пучка может быть снижено *криогенным охлаждением* образца, при котором конденсируются загрязняющие компоненты. В электронной просвечивающей микроскопии такое охлаждение является стандартной процедурой. Однако для крупных образцов, используемых в растровом микроскопе, криогенное охлаждение не столь эффективно, и при высокой плотности электронного пучка образец все же подгорает. Эту проблему решают и созданием максимально возможного вакуума плазменным травлением образца (чтобы он не подгорал) в атмосфере аргона или в кислородной смеси для окисления поверхностных атомов углерода.

4.1.3.5. Стабильность тока и напряжения

Хотя хроматическая абберация и не является серьезной проблемой в просвечивающей и растровой микроскопии, нестабильность тока и ускоряющего напряжения влияют не только на работу объективно и управляющей линзы. В частности, растровый электронный микроскоп чувствителен к *помехам*, обусловленным нестабильностью системы сканирования.

Эти помехи состоят в различном *увеличении* по координатам сканирования x и y , *сдвиговом искажении* изображения в x и y направлениях, а также в *дрейфе* изображения. Эти искажения являются прямым следствием метода построения изображения «точка за точкой». Обратим внимание, что появление поверхностного электрического заряда на непроводящих материалах может быть главной причиной неустойчивости. Его можно устранить путем покрытия образца электропроводящей металлической пленкой, а также снижением ускоряющего напряжения и тока пучка.

4.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Качественная подготовка образца для просвечивающего электронного микроскопа является весьма непростой задачей. Тем не менее, методы такой подготовки существуют. Попытки использования плохо подготовленных образцов привели к тому, что далеко не один дипломник обрел устойчивое отвращение к электронному просвечивающему микроскопу на всю оставшуюся жизнь.

Работа на просвечивающем электронном микроскопе имеет три основные стадии – *подготовку образца*, собственно *экспериментальную работу* и *интерпретацию* полученных результатов. Ниже мы рассмотрим все три стадии этой работы.

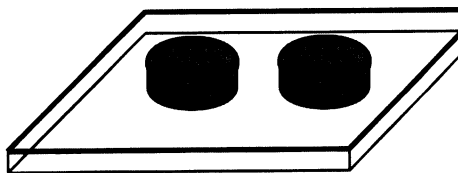
4.2.1. Подготовка образца

Имеется несколько методов подготовки образца. При наличии хорошего оборудования тонкую пленку можно приготовить практически из любого технического материала. С другой стороны, не стоит терять время на изучение плохо подготовленного образца.

Рассмотрим методы получения тонких образцов из *блочного* материала. Методы подготовки *биологических тканей*, *дисперсных частиц*, а также осаждение пленок из газовой и жидкой фаз в настоящей книге не рассматриваются. Следует отметить, что практически любой материал имеет особенности подготовки для электронного микроскопа.



Вытачивание и разрезание



Полировка и микромирование

Рис. 4.7. Получение образцов токарной обработкой массивной детали и разрезанием цилиндрического стержня на диски.

4.2.1.1. Механическая обработка

Исходной точкой при подготовке образца обычно является *диск* диаметром 3 мм и толщиной несколько сотен микрон, вырезанный из массивной детали. Этот диск может быть вырублен из металлической фольги, вырезан из хрупкой керамики или выточен из блочного образца, как показано на рис. 4.7. Во всех случаях необходимо свести к минимуму опасность микро-растрескивания и сохранить *плоскую* поверхность образца.

Следующая задача состоит в уменьшении толщины диска. Это делают *шлифовкой* и *полировкой* как при подготовке образца для оптического микроскопа (раздел 3.3). Выбор оптимального способа шлифовки определяется *жесткостью* (модулем упругости), *твердостью* и степенью *пластичности* материала. *Пластичные* металлы, *хрупкие* керамики и *твердые* сплавы полируют различно.

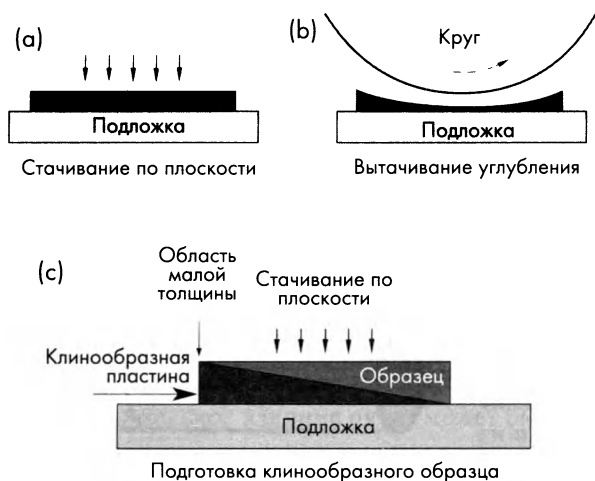


Рис. 4.8. Толщину диска уменьшают различными механическими методами. (а) — сохраняя плоскую форму образца; (б) — стачивая центральную область шлифовальным кругом; (с) — придавая образцу клиновидную форму.

Существуют три механических способа уменьшения толщины образца (рис. 4.8):

- (а) плоский диск стачивают с одной или с двух сторон, используя жесткую подложку и кристаллический воск для приклеивания образца. Для приклеивания и переворачивания образца воск плавят на разогретой подложке. По мере уменьшения толщины образца постепенно уменьшают размер шлифующих частиц. Обычно при толщине образца менее 100 мкм используют субмикронные алмазные частицы. Самая большая проблема состоит в том, чтобы не появились *остаточные напряжения*, *искривляющие* образец после его снятия с подложки (см. ниже).
- (б) После уменьшения толщины до 100 мкм образец закрепляют на подложке и *диск* стачивают центральную область как показано на рис. 4.8. При этом полирующие частицы крутятся и постепенно срезают материал в области контакта образца и диска. Обработывающие диски

имеются в продаже. Этим способом уменьшают толщину центральной области твердых и хрупких материалов до 20 мкм. Он позволяет избежать искривления образца, поскольку более толстая периферийная часть образца действует как «рамка», ограничивающая изгиб.

- (в) В некоторых случаях желательно вместо образца с центральным углублением иметь образец *клинообразной* формы. К примеру, в случае исследования микроструктуры межфазной области, если граница раздела *параллельна* поверхности образца. Образцам удобно придать форму клина также в случае тонких многослойных структур (полупроводниковых устройств и композиционных материалов). Клинообразная форма образца позволяет изучать микроструктуру каждого слоя такого материала. Для обработки образец закрепляют на твердой подложке, причем угол клина обычно не превышает 10° .

4.2.1.2. Электрохимическое травление

При механической обработке, как правило, появляются *приповерхностные повреждения* типа пластического сдвига или микрорастрескивания. В случае проводящего металла толщину образца можно уменьшить путем *химического* или *электрохимического растворения* в электрополирующем растворе. Однако следует иметь в виду, что параметры обработки тонких образцов значительно отличаются от макрообразцов, прежде всего в связи с малостью обрабатываемой области. В частности, в случае тонких образцов можно использовать гораздо более высокие плотности тока. Проблема охлаждения материала вследствие протекания химической реакции решается путем проведения реакции *в струе* растворителя, причем обработка диска может быть двусторонней (рис. 4.9).

Тонкие пленки металлов, сплавов и других электропроводящих материалов часто успешно полируют *струей*. Однако условия полировки таких материалов различаются по составу, температуре раствора и плотности тока. Особенности таких процессов описаны в литературе или могут быть получены от производителей полирующих реактивов.

Процесс заканчивают, когда в диске появляется первое видимое глазом отверстие. После ополаскивания и высушивания образца его можно помещать в микроскоп.

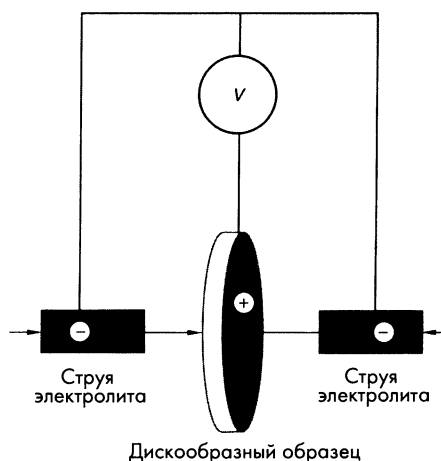


Рис. 4.9. При полировке струей ток пропускают через струю направленного на диск раствора. Плотность тока при этом может быть достаточно высокой.

Области вокруг центрального отверстия должны быть прозрачными (обычно их диаметр равен 50–200 нм). Если подходящие для исследования области слишком малы, это связано со слишком долгим травлением, которое следует прекращать сразу после появления отверстия. Если эти области слишком грубы, то или слишком мала плотность тока, или следует сменить загрязненный и перегретый полирующий раствор.

4.2.1.3. Ионное травление

Впервые этим методом тонкие пленки пластичного металла были получены в середине 1950-х годов французом Рамоном Кастэном. Для уменьшения толщины алюминиевой фольги он использовал пучок высокоэнергетических ионов инертного газа. В то время этот метод не получил развития, поскольку преобладали методы электрохимической полировки. Однако позднее его стали широко использовать в связи с необходимостью удаления поверхностных слоев атомов при подготовке образцов для просвечивающей электронной микроскопии.

Метод *ионного травления* (бомбардировки) имеет следующие достоинства:

- (а) Ионное травление является газофазным процессом, проводимым при низком давлении, когда легко контролировать степень загрязнения поверхности.
- (б) Электрохимические методы ограничены проводящими металлами, в то время как ионное травление применимо и к непроводящим материалам.
- (в) Хотя ионное травление может приводить к приповерхностному *радиационному повреждению* материала, его степень может быть уменьшена соответствующим выбором параметров процесса.
- (г) Ионное травление позволяет *удалить* поверхностные окисные слои, появившиеся при предыдущей электрополировке. При этом не изменяется поверхностный состав, поскольку процесс обычно проводят при невысоких температурах, когда отсутствует поверхностная диффузия.
- (д) Ионное травление позволяет обрабатывать мультислойные материалы, состоящие из нескольких нанесенных на подложку слоев, в плоскости, перпендикулярной слоям. Отметим, что стандартные методы химического травления этого не позволяют.
- (е) Метод ионного травления позволяет обрабатывать области размером *менее* 1 мкм, что невозможно химическими методами. Он очень удобен для подготовки тонких пленок.

Конечно, этот метод имеет и недостатки. Скорость травления максимальна, если пучок ионов перпендикулярен поверхности образца, а атомные веса ионов и обрабатываемого материала близки. Однако пучок ионов переносит импульс, и при угле 90° максимально микроповреждение поверхностного слоя. Кроме того, из-за опасности химического взаимодействия

ионов с обрабатываемой поверхностью в качестве пучка используют лишь инертные газы (обычно аргон).

Скорость травления может быть увеличена путем увеличения энергии ионов, но при этом они начинают проникать в материал и создают поврежденный поверхностный слой. Практически, энергия ионов ограничена несколькими килоэлектронвольтами, когда глубина внедрения не слишком высока и ионы могут диффундировать на поверхность, не повреждая материал.

Угол падения ионов обычно меньше 15° , и при энергии пучка 5 кэВ скорость травления не превышает 50 мкм в час. Как следствие, *перед* ионной обработкой образцы необходимо обрабатывать механически (диском или придавая им форму клина) или электрохимически до толщины 20–50 мкм. При ионной бомбардировке образец вращают, чтобы гарантировать однородную обработку, причем для увеличения скорости травления начальная стадия обработки выполняется одновременно с двух сторон под углом 18° . После этого угол пучка (и, следовательно, скорость процесса) уменьшают. *Минимальный* угол, позволяющий получить плоскую поверхность и примерно одинаковую толщину пленки в достаточно большой области, определяется геометрией ионного пучка. При слишком малых углах падения пучок перестает попадать на образец, и распыляемый при этом материал камеры осаждается и загрязняет поверхность образца. Минимальные углы падения пучка на заключительной стадии обработки обычно равны $2 - 6^\circ$.

Как правило, обработку заканчивают при появлении на поверхности образца первого отверстия. В современных ионных установках можно следить за обрабатываемой областью *в процессе работы*, что позволяет правильно завершить процесс.

4.2.1.4. Напыление покрытия

Так как электронный пучок несет электрический заряд, образец в процессе работы микроскопа может заряжаться. Если *заряд* образца становится слишком большим (а во многих случаях это *не так*, поскольку остаточная поверхностная проводимость часто ограничивает величину заряда), образец нужно покрывать электропроводящим слоем. Наилучшим материалом для этого является углерод, который после напыления имеет аморфную структуру и имеет низкий атомный номер (6).

Покрытие создают, пропуская электрический ток через два контактирующих углеродных стержня. Второй способ состоит в *распылении* углеродного материала, бомбардируя его ионами инертного газа, после чего атомы углерода оседают на поверхность образца. «Проблемные» материалы могут потребовать покрытия с обеих сторон. Иногда тонкие (5–10 нм) нанометровые покрытия бывают слабо видны на изображении.

4.2.1.5. Метод реплик

Вместо подготовки *тонкого образца* для просвечивающего электронного микроскопа иногда делают *реплику* (отпечаток) поверхности. В принципе, это не требуется, если поверхность можно изучать при помощи растрового электронного микроскопа. Однако и в этом случае может иметься целый ряд причин для приготовления реплик, например:

- (а) Если *нельзя резать* образец. После разрезания детали в дальнейшем ее использовать нельзя. Напротив, снятие реплики позволяет сохранить деталь. Это особенно важно при *судебных* разбирательствах, когда необходимо сохранять свидетельства для суда.
- (б) В случаях, когда ищут определенные фазы на поверхности образца. Поверхность реплики отражает морфологию таких фаз и позволяет их идентифицировать. Примером снова является судебное расследование, когда на коже подозреваемого ищут остатки пороха, а в случае воровства – частицы краски.
- (в) Часто можно экстрагировать *одну из компонент* многофазного материала, например, химическим травлением. Этот компонент можно выделить на реплике, при этом сохранив его и на исходном материале. Химический состав, кристаллографическую структуру и морфологию выделенной фазы можно изучать изолированно от основного материала, свойства которого иногда мешают исследованию.
- (г) Наконец, иногда нужно сравнить изображение *реплики* с оригинальной поверхностью в растровом электронном микроскопе. Примером является исследование материала в условиях механической усталости, когда поверхность изменяется в процессе испытания. Иногда желательно исследовать поверхность *различными методами*. В качестве примера рассмотрим при помощи растрового электронного микроскопа неровную поверхность, образовавшуюся при разрушении пластичного материала. В этом случае можно выделить инициирующие появление пор неметаллические включения и определить их состав и морфологию при помощи просвечивающего электронного микроскопа.

Стандартная методика (рис. 4.10) состоит в получении *негативной* реплики при помощи пластичного полимера. Реплику получают при помощи отверждаемой эпоксидной смолы или размягченной растворителем полимерной пленки, прижимаемой к исследуемой поверхности перед испарением растворителя. В некоторых случаях требуется удалить поверхностное загрязнение. Для этого перед созданием конечной реплики используют ультразвук или делают предварительную «чистящую» поверхность реплики перед снятием конечной реплики. В некоторых случаях объектом исследования может быть «загрязнитель».

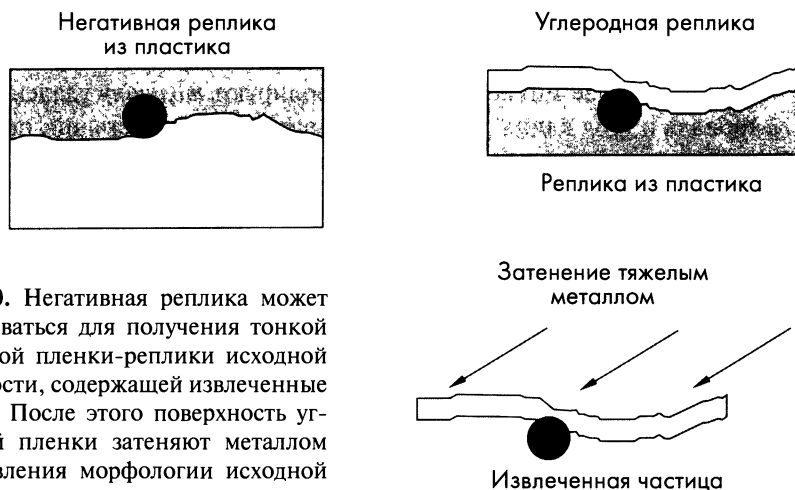


Рис. 4.10. Негативная реплика может использоваться для получения тонкой углеродной пленки-реплики исходной поверхности, содержащей извлеченные частицы. После этого поверхность углеродной пленки затеняют металлом для выявления морфологии исходной поверхности.

После застывания полимерной реплики ее отделяют от исследуемого образца и покрывают (*затеняют*) слоем тяжелого металла (обычно сплавом золота и палладия) для увеличения контрастности изображения. Металл выбирают так, чтобы при напылении размер его капель был минимален, а рассеяние электронов максимально. Размер капли металла обычно имеет порядок 3 нм. После затенения металлом, на полимерную реплику напыляют углеродную пленку толщиной 100–200 нм, а затем полимер растворяют. Углеродную пленку вместе с частицами, извлеченными полимером из оригинальной поверхности, а также затеняющий ее металлический слой (отражающий топографию оригинальной поверхности) после этого ополаскивают, кладут на тонкую медную сетку и помещают в микроскоп.

В некоторых случаях для извлечения из исследуемой поверхности частиц второй фазы не требуется «негативная» полимерная реплика. Если поверхность металла отполирована и из нее «торчат» частицы второй фазы, напыленная *непосредственно* на образец углеродная пленка может иметь хорошую адгезию к частицам, и после травления исходного металла образуется углеродная реплика с распределенными по ее поверхности частицами.

4.2.1.6. Подготовка поверхности

Использование *многослойных* тонкопленочных материалов в электронике привело к необходимости развития методов их подготовки для изучения в электронном просвечивающем микроскопе.

Подготовка многослойных образцов имеет несколько этапов:

- Сначала образец *погружают* в жидкую эпоксидную смолу, которую затем отверждают и разрезают перпендикулярно плоскости слоев.

- (б) Затем плоские образцы или протачивают *диском* как показано на рис.4.8, или полируют для получения клинообразных образцов. В последнем случае микрометром контролируют *толщину* удаленного материала и угол клина. Полировка имеет несколько стадий, на последней из которых используют частицы алмазного порошка диаметром 0,25 мкм.
- (в) Наконец, применяют ионное травление (рис. 4.11), до тех пор пока толщина исследуемой области не снизится до нужного уровня. Конечную обработку проводят ионным пучком под углом менее 6° .

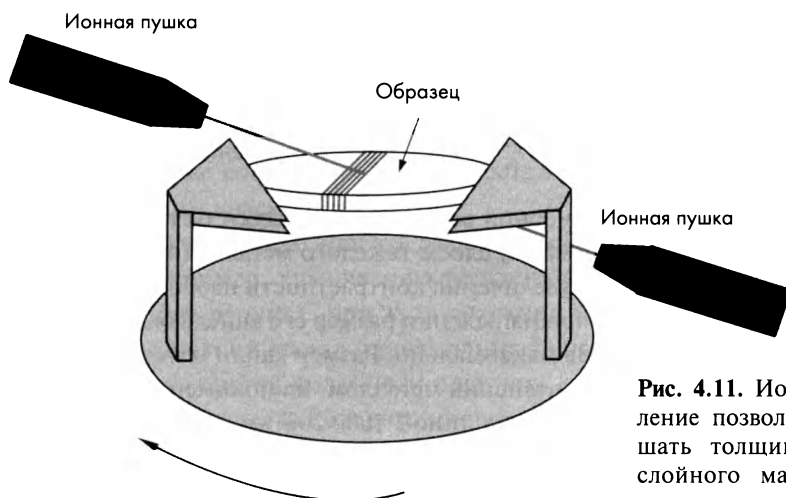


Рис. 4.11. Ионное травление позволяет уменьшать толщину многослойного материала в плоскости, перпендикулярной плоскости слоев

4.2.2. Природа контрастности изображения

Контраст изображения в просвечивающем электронном микроскопе определяется главным образом *упругим* рассеянием электронов. С другой стороны, неупругое рассеяние пучка позволяет получить информацию о *химическом составе* образца, что будет подробно описано в главе 5.

Контраст изображения определяется тремя факторами – *массовой толщиной* образца, *дифракцией* и *фазовым контрастом*, что схематически иллюстрируется рис. 4.12. Если образец аморфный, то рассеяние является случайным и интенсивность пучка пропорциональна $\cos^2\theta$. Интенсивность рассеяния пучка зависит от толщины и плотности образца, и контраст изображения определяется изменением *массовой толщины*. Если за образцом поместить диафрагму, устраняется большинство рассеянных электронов, и изображение создается электронами, которые *не были* рассеяны.

В *кристалле* электроны рассеиваются в соответствии с законом Брэгга, и рефлексы направлены под углами $2\theta_{hkl}$, соответствующими плоскостям с индексами Миллера hkl . Использование диафрагмы позволяет ввести в си-

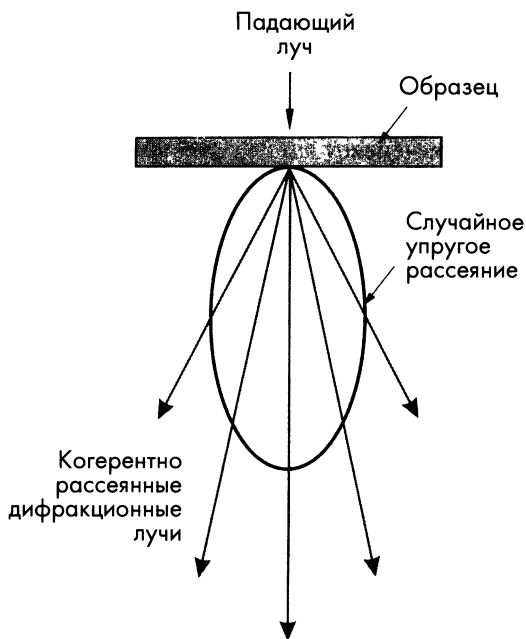


Рис. 4.12. Упругое рассеяние пучка электронов аморфным материалом является случайным (некогерентным), а в случае кристалла — когерентным. Изображение может формироваться первичным лучом, дифрагированным лучом, интерференцией двух дифрагированных лучей или интерференцией первичного и дифрагированного лучей.

стему или первичный пучок (тогда изображение будет в *светлом поле*), или один из дифрагированных лучей (рефлексов), формирующих изображение в *темном поле*. В обоих случаях контрастность определяется дефектами структуры, которые определяют интенсивность сигнала. Этот способ создания изображения называют *дифракционным контрастом*.

При высоком разрешении микроскопа диафрагма может быть раскрыта и пропускать *несколько* дифрагировавших лучей, причем первичный пучок может в систему и не проходить. Прошедшие пучки могут интерферировать и создавать *фазово-контрастное* изображение, отражающее периодичность кристалла в плоскости, *перпендикулярной* пучку.

4.2.2.1. Контраст плотности

Вероятность упругого рассеяния электрона зависит от *коэффициента рассеяния*, возрастающего с ростом атомного номера, и от общего количества атомов, пропорционального толщине образца. Поэтому контрастность изображения определяется толщиной и плотностью образца, что аналогично обсуждаемому выше поглощению рентгеновского излучения (параграф 2.3.1).

Контраст изображения биологических тканей определяется атомным весом элементов и его увеличивают, *окрашивая* ткани тяжелыми металлами. Массовый контраст определяет и изображение *некристаллических* материалов типа двухфазных стекол, а также реплик, в которых изображение определяется массой *затеняющего* металла и присутствием извлеченных частиц.

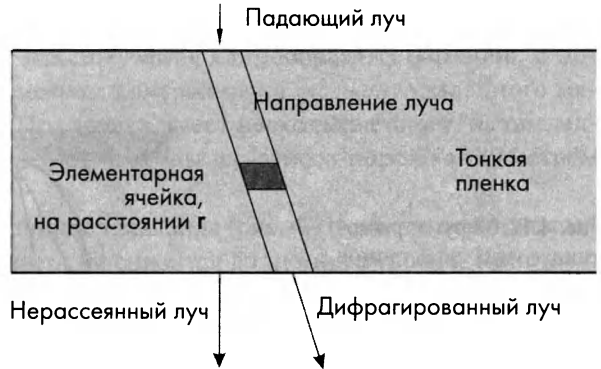


Рис. 4.13. Каждая элементарная ячейка вносит вклад в брэгговский дифракционный максимум.

4.2.2.2. Дифракционный контраст и дефекты решетки

В идеальном кристалле амплитуда рефлекса равна векторной сумме вторичных волн, рассеянных всеми элементарными ячейками на пути пучка (рис. 4.13). Фаза ϕ волны, рассеянной ячейкой, находящейся в точке \mathbf{r} , равна:

$$\phi = 2\pi (\mathbf{g} \mathbf{r}), \tag{4.5}$$

где \mathbf{g} – вектор обратной решетки рассеивающей плоскости. Амплитуда рассеянной элементарной ячейкой волны может быть записана в виде:

$$Ae^{i\phi} = A \exp [-2\pi i (\mathbf{g} \mathbf{r})]. \tag{4.6}$$

Рассмотрим элементарную ячейку длиной a на пути луча (рис.4.13). Для брэгговского дифракционного максимума все ячейки рассеивают «в фазе», и произведение $(\mathbf{g} \mathbf{r})$ равно целому числу n . Так как длина волны электронов намного меньше параметра решетки, все ячейки рассеивает независимо. Поэтому амплитуда волны, рассеянной одной элементарной ячейкой, описывается структурным коэффициентом F (параграф 2.4.2).

Если пренебречь уменьшением амплитуды исходного пучка, вклад всех элементарных ячеек в суммарную амплитуду рассеяния будет равным, и ее можно записать в виде:

$$A_n = \sum_n F_n \exp[-2\pi i(\mathbf{g} \mathbf{r})], \tag{4.7}$$

где n – количество ячеек. Если n достаточно велико, суммирование можно заменить интегрированием по толщине пленки t . Пусть начало системы координат находится в центральной плоскости пленки, тогда получаем пределы интегрирования $\pm t/2$:

$$A_t = \frac{F}{a} \int_{-t/2}^{t/2} \exp[-2\pi i(\mathbf{g} \mathbf{r})] dr, \tag{4.8}$$

Если угол падения пучка немного не совпадает с брэгговским условием, вектор \mathbf{g} в обратном пространстве заменяем на $\mathbf{g} + \mathbf{s}$. Аналогично, если решетка имеет дефект, описываемый вектором смещения \mathbf{R} , положение рассеивающего элемента в точке \mathbf{r} следует заменить на $\mathbf{r} + \mathbf{R}$. Тогда фаза рассеяния в точке \mathbf{r} в искаженном кристалле дается уравнением:

$$\phi = 2\pi [(\mathbf{g} + \mathbf{s}) (\mathbf{r} + \mathbf{R})], \quad (4.9a)$$

Раскрывая скобки, получаем:

$$\phi = 2\pi [(\mathbf{g}\mathbf{r}) + (\mathbf{g}\mathbf{R}) + (\mathbf{s}\mathbf{r}) + (\mathbf{s}\mathbf{R})], \quad (4.9b)$$

Произведение $(\mathbf{g}\mathbf{r})$ равно целому числу, его вклад в фазу амплитуды рассеяния кратен 2π , и поэтому его можно опустить. Произведением двух малых векторов \mathbf{s} и \mathbf{R} можно пренебречь. Остаются два слагаемых $(\mathbf{g}\mathbf{R})$ и $(\mathbf{s}\mathbf{r})$. Они описывают *сдвиг фазы*, обусловленный *или* отклонением угла рассеяния от точного брэгговского значения $(\mathbf{s}\mathbf{r})$, *или* искажением кристаллической решетки вблизи дефекта $(\mathbf{g}\mathbf{R})$. Дифракционная картина определяется суммой этих эффектов.

Интерпретация дифрактограммы требует их разделения. Для этого необходимо определить направление рефлексов (\mathbf{g} -векторы) и смещение в реальном (\mathbf{R}) и обратном (\mathbf{s}) пространстве. Если толщина образца известна, эту проблему решают получением дифракционных картин в светлом и темном полях, используя *различные* \mathbf{g} рефлексы. На практике, полный анализ дифрактограмм часто не требуется, и обычно ограничиваются лишь качественным *определением* типа дефектов (например, линейных и точечных дислокаций), а знак и величину векторов Бюргерса дислокаций не определяют.

4.2.2.3. Фазовый контраст и изображение решетки

Электронный просвечивающий микроскоп обычно работает в двух режимах (рис. 4.14). Если диафрагма помещена в задней фокальной плоскости объектива, а апертура пучка α меньше брэгговского угла θ , изображение обусловлено массовым или дифракционным контрастом. Интенсивность изображения в этом случае отражает изменение количества электронов, достигших различных точек образца, что соответствует изображению в *светлом поле*. Если же наклон первичного пучка равен брэгговскому углу θ , а апертура диафрагмы α меньше θ , первый дифракционный максимум проходит через диафрагму, а первичный пучок не проходит. В результате, создается изображение в *темном поле*.

Если диафрагма объектива увеличена настолько, что она пропускает и первичный пучок, и первый дифракционный максимум ($\alpha > 2\theta$), то в плоскости изображения может возникнуть интерференционная картина (рис. 4.15). Однако она появляется при выполнении дополнительных условий, касающихся *хроматической и сферической аберрации* линзы, *фокусировки* пучка, степени его *когерентности* и *энергетической ширины*, определяемых свойствами источника.

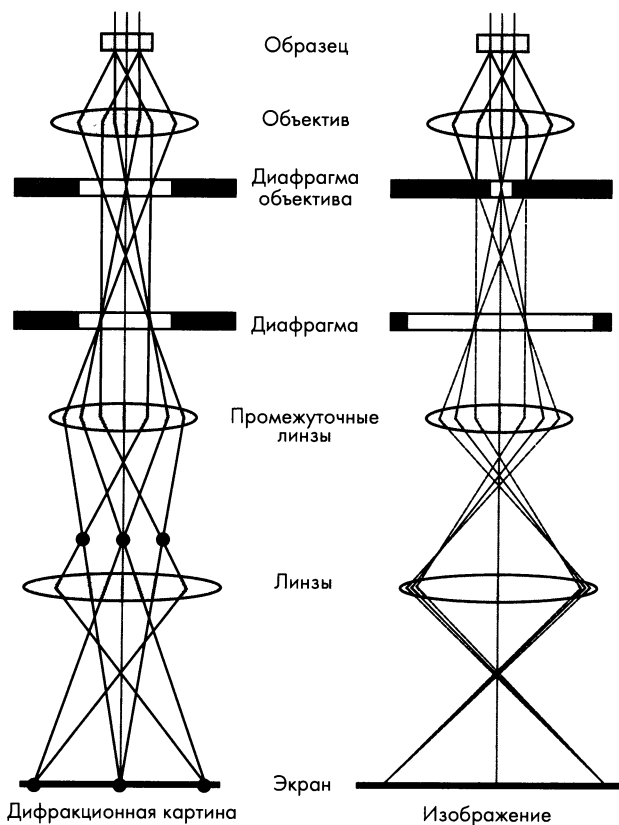


Рис. 4.14. Просвечивающий электронный микроскоп на флуоресцентном экране может создавать изображение или дифрактограмму образца. В первом случае система фокусируется на переднюю фокальную плоскость объектива (образец). Дифракционная картина наблюдается, если система построения изображения фокусируется на заднюю фокальную плоскость объектива (которая соответствует первой плоскости изображения дифрагированного и первичного пучков).

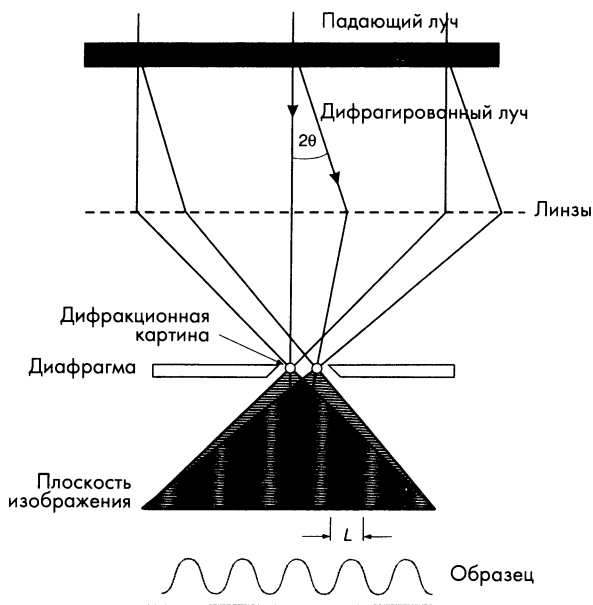


Рис. 4.15. Если диафрагма объектива вместе с исходным пучком пропускает в систему и брэгговский рефлекс ($\alpha > 2\theta$), эти два луча формируют интерференционную картину.

Рассмотрим условия появления *фазового контраста*, связанного с интерференцией пучков. Представим объект, состоящий из нескольких точечных источников, электрическое поле которых описывается волновой функцией $f(x, y)$. Пусть после прохождения вдоль колонны микроскопа *волновая функция* становится равной $g(x, y)$. Каждая точка изображения определяется суммой вкладов *всех* пучков, прошедших через диафрагму объекта. В цилиндрических координатах эта сумма равна

$$g(r) = \int f(r') h(r-r'n) dr' = f(r) h(r-r'), \quad (4.10)$$

где $h(r)$ – вклад отдельных точек в изображение. Функция $g(r)$ является *сверткой* функций $f(r)$ и $h(r)$. Волна после взаимодействия с образцом, представляет собой *свертку* функций, описывающих влияние колонны микроскопа (источника электронов, электромагнитных линз, диафрагм и aberrации линз) и взаимодействие волны с образцом.

Разложим функцию $g(r)$ в ряд Фурье:

$$g(x, y) = \sum_{\mathbf{u}} G(\mathbf{u}) \exp[2\pi i(\mathbf{u}\mathbf{r})], \quad (4.11)$$

где \mathbf{u} – вектор обратной решетки и

$$G(\mathbf{u}) = H(\mathbf{u}) F(\mathbf{u}) \quad (4.12)$$

$F(\mathbf{u})$ и $H(\mathbf{u})$ – Фурье-образы функций $f(r)$ и $h(r)$ соответственно. Функцию $H(\mathbf{u})$ называют функцией передачи контрастности (ФПК) микроскопа.

Функция $H(\mathbf{u})$ описывает влияние микроскопа на фазу волны, распространяющейся вдоль его колонны. Имеются три основных вклада в $H(\mathbf{u})$:

- (а) Первый вклад называют *апертурной функцией*, определяющей *отсутствие* (удаление) гармоник, частота которых превышает величину, определяемую радиусом диафрагмы.
- (б) Второй вклад описывают *функцией когерентной свертки*, которая описывает *затухание* пространственных гармоник из-за хроматической aberrации, нестабильности тока линзы объектива или ограниченной когерентности источника электронов.
- (в) Третий вклад описывают *функцией aberrации*, ограничивающей частоту гармоник. Она обусловлена сферической aberrацией линзы объектива. Функцию aberrации обычно описывают формулой:

$$B(\mathbf{u}) = \exp[i\chi(\mathbf{u})] \quad (4.13)$$

где

$$\chi(\mathbf{u}) = \pi \Delta f \lambda \mathbf{u}^2 + \pi C_s \lambda^3 \mathbf{u}^4 / 2 \quad (4.14)$$

Δf – величина *дефокусировки* объектива, λ – длина волны и C_s – коэффициент сферической aberrации.

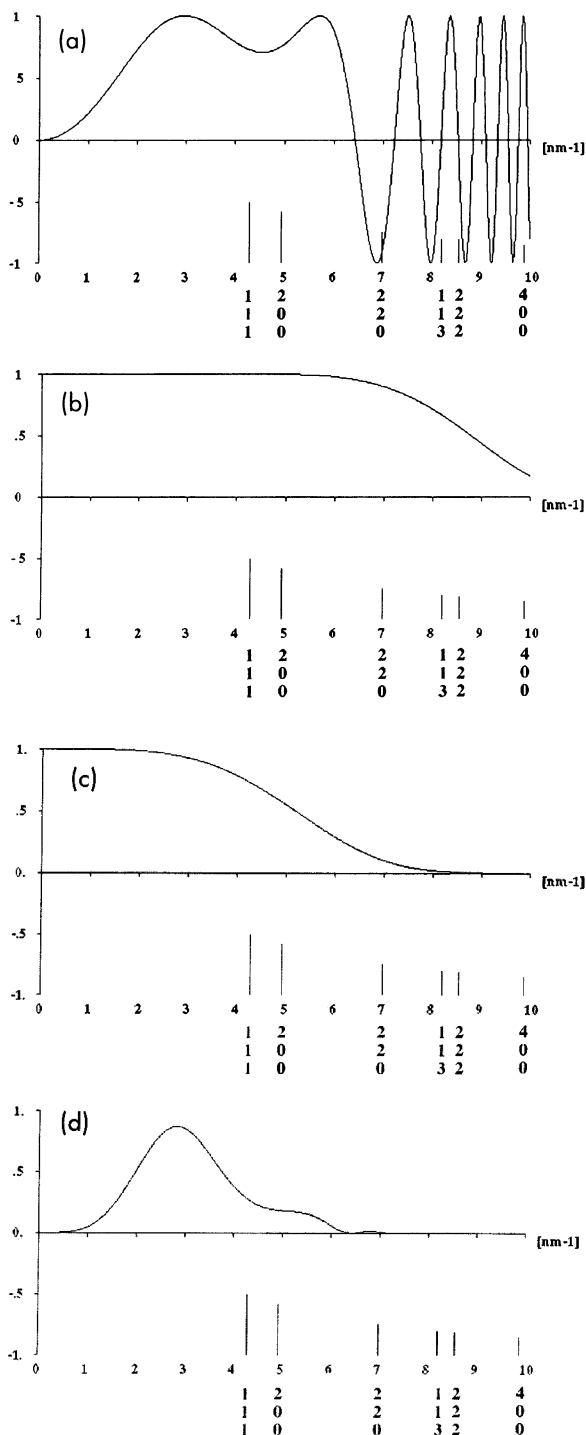


Рис. 4.16. Функции передачи контрастности объектива просвечивающего микроскопа $H(u)$ для различных кристаллографических плоскостей алюминия вблизи дефокуса Шерцера. (а) — функция когерентной передачи контрастности, определяемая уравнением (4.14); (б) — функция когерентной свертки, определяемая диафрагмой; (с) — временная функция когерентной свертки, определяемая демпфированием гармоник из-за нестабильности электромагнитной линзы и ограниченной когерентности источника электронов. Объединяя (а), (б) и (с), получаем функцию передачи контрастности объектива (д).

Исследуем влияние трех описанных вкладов на $H(\mathbf{u})$. На рис. 4.16 приведена функция $H(\mathbf{u})$ для электронного просвечивающего микроскопа с коэффициентом сферической aberrации 0,46 мм, дефокусировкой объектива 36 нм и ускоряющим напряжением 300 кэВ. На рис. 4.16 приведен *относительный структурный коэффициент* для решетки алюминия. На рис. 4.16а приведена *функция когерентной передачи контрастности*, определяемая уравнением (4.14); на рис.4.16б – *функция когерентной свертки*, определяемая диафрагмой; рис.4.16с – *временная функция когерентной свертки*, определяемая демпфированием частот из-за нестабильности электромагнитной линзы и некогерентности источника электронов. На рис.4.16d представлена суперпозиция (а), (б) и (с), описывающая функцию передачи контрастности микроскопа.

Рис. 4.16d демонстрирует, что функция передачи контрастности соответствует лишь *пространственным частотам*, связанным с межатомными расстояниями. В областях, где $H(\mathbf{u})$ равна нулю, информация *не передается*. Например, для алюминия изображение будет содержать *только* плоскости {111} и {002} (если кристалл ориентирован вдоль зональной оси!).

Обратим внимание, что функция $H(\mathbf{u})$ зависит от величины *дефокусировки* объектива, и ее можно изменять регулировкой тока линзы. Это иллюстрируется рис. 4.17, на котором приведена функция *когерентной* передачи контрастности. На рис. 4.18 приведена *полная* функция $H(\mathbf{u})$ при тех же значениях длины волны и коэффициентах aberrации, что и на рис. 4.16.

Изменяя степень дефокусировки объектива, можно сдвигать функцию $H(\mathbf{u})$ и *увеличивать* фазовый контраст определенных кристаллографических плоскостей. Работе с микроскопом должны предшествовать вычисления функции $H(\mathbf{u})$ и обдумывание, какая информация Вас интересует!

Важную информацию можно извлечь непосредственно из функции $H(\mathbf{u})$. Если $H(\mathbf{u}) = 0$, информация не передается. Поэтому лучше всего микроскоп будет работать при наименьшем интервале нулевых значений $H(\mathbf{u})$. *Недофокусировка* объектива смещает первый нуль функции $H(\mathbf{u})$ в область более *высоких* значений нм^{-1} (*меньших d-расстояний*), что частично компенсирует сферическую aberrацию линзы. *Оптимально* компенсированную aberrацию линз называют *дефокусом Шерцера* (который предсказал это явление в 1949 году). Дефокус Шерцера может быть рассчитан по уравнению:

$$\Delta f_s = -1,2 \sqrt{C_s \lambda}, \quad (4.15)$$

Дефокус Шерцера определяет *предел разрешающей способности* микроскопа (называемый также *точечным пределом разрешения*). Он соответствует *минимальному* значению дефокусировки, при котором все пучки ниже первого ноля имеют близкую фазу. Ниже дефокуса Шерцера информация *все еще* передается при межатомных расстояниях ниже предела разрешения, но для интерпретации получаемой информации необходимо моделирование изображения.

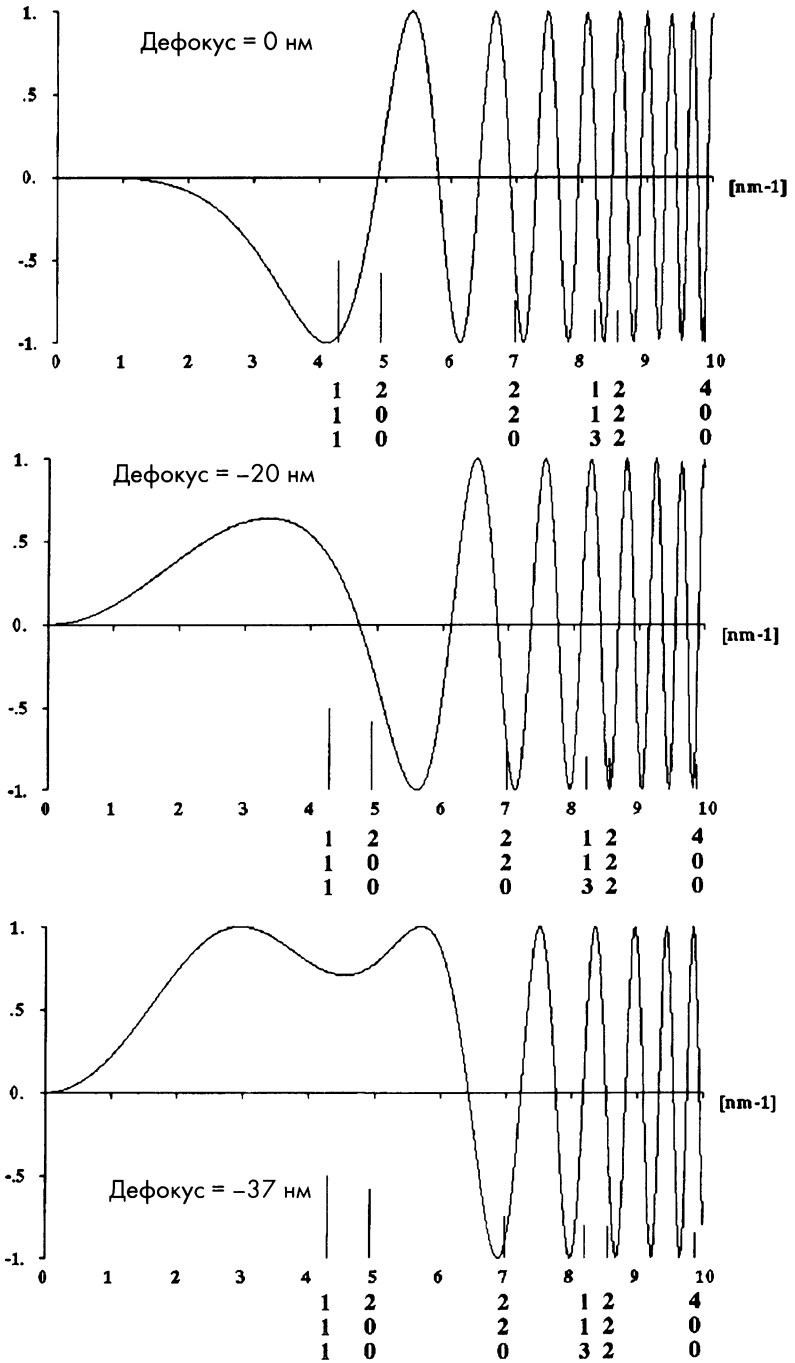


Рис. 4.17. Влияние дефокусировки на функцию когерентной передачи контрастности.

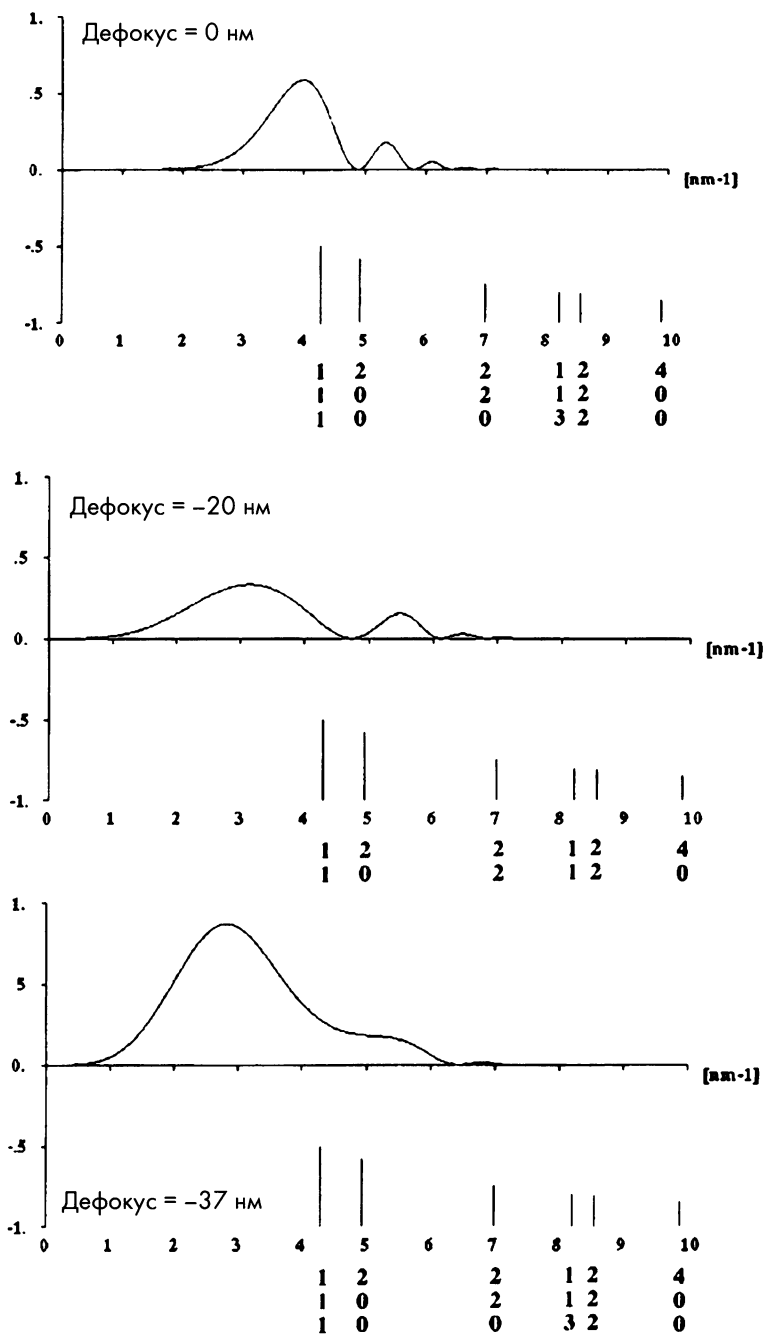


Рис. 4.18. Влияние дефокусировки на полную функцию $H(u)$ при той же длине волны и константе aberrации, что и на рис. 4.16.

Поскольку точечного предела разрешения значительная доля передаваемой микроскопом информации все же теряется, кристаллографические плоскости с малыми d -расстояниями имеют небольшую контрастность. Второй предел разрешения называют *информационным пределом*. Различие точечного предела разрешения и информационного предела приводит к тому, что сравнительно нетрудно получить изображение кристаллографических плоскостей, d -расстояния которых *меньше* точечного разрешения микроскопа.

4.2.3. Кинематическая интерпретация дифрактограмм

Основное предположение *кинематической теории дифракции* состоит в том, что интенсивность первичного пучка не снижается несмотря на его дифракционное рассеяние. Эта теория использует *амплитудно-фазовые диаграммы*, что сильно упрощает анализ влияния дефектов решетки.

4.2.3.1. Кинематическая теория дифракции электронов

Основное уравнение кинематической теории дифракции электронов приведено в параграфе 4.2.2.2:

$$A_i = \frac{F}{a} \int_{-1/2}^{1/2} \exp \{-2\pi i[(\mathbf{g} + \mathbf{s})(\mathbf{r} + \mathbf{R})]\} dr. \quad (4.16)$$

Чтобы удовлетворить основному предположению кинематической теории дифракции, предположим, что интенсивность рефлекса пренебрежимо мала по сравнению с интенсивностью первичного пучка.

4.2.3.2. Амплитудно-фазовые диаграммы

Если *кристалл идеальный* ($\mathbf{R} = 0$), а вклад каждой элементарной ячейки в амплитуду рассеяния (рис. 4.13) постоянен, сдвиг фаз определяется лишь отклонением угла рассеяния от брэгговского значения \mathbf{s} и $\Delta\phi = 2\pi\mathbf{s}$. Перейдем от суммирования к интегралу ($\Delta\phi = 2\pi\mathbf{s} dr$). Пренебрегая структурным фактором F (который постоянен для любого рефлекса), с учетом равенства $(\mathbf{g} \mathbf{r}) = 1$ получаем полную амплитуду дифрагированной волны:

$$A = \int_{-1/2}^{1/2} \exp[-2\pi i(\mathbf{s}\mathbf{r})] dr = \frac{\sin \pi ts}{\pi s}. \quad (4.17)$$

Тогда *относительная интенсивность рефлекса* равна:

$$I/I_0 = \frac{\sin^2(\pi ts)}{(\pi s)^2}. \quad (4.18)$$

Эти соотношения описывают зависимость интенсивности рефлекса от толщины образца и отклонения угла рассеяния от точного брэгговского значения. Рассмотрим *амплитудно-фазовую диаграмму* (рис. 4.19). Ее радиус, равный $(2\pi s)^{-1}$, быстро уменьшается при увеличении разницы между углом рассеяния и его точным брэгговским значением (s). При *увеличении* толщины образца амплитуда рефлекса колеблется между значениями $-(\pi s)^{-1}$ и $+(\pi s)^{-1}$, а его интенсивность — между нулем и величиной $(\pi s)^{-2}$. При *фиксированной ориентации клинообразный образец* в темном поле создает ряд *светлых* дифракционных полос, которые при удалении от края клина становятся уже и слабее, если угол не равен брэгговскому значению. Образец, полученный вытачиванием центральной области (рис.4.8), также даст дифракционные полосы, интенсивность и расстояние между которыми уменьшаются с увеличением s , а первая полоса соответствует условию $st = 1$.

Основными характеристиками дифрактограмм тонких кристаллических пленок являются *толщина полос* и *контуры изгиба* (названные так, поскольку они соответствуют постоянному углу относительно первичного пучка). Для более точного анализа дифрактограмм необходимо учитывать *динамические* эффекты и *поглощение* пучка (параграф 4.2.4).

4.2.3.3. Дефекты решетки

Дефекты решетки вносят дополнительный фазовый сдвиг в амплитуду рассеяния, которая имеет вид:

$$A = \int_{-1/2}^{1/2} \exp\{-2\pi i[(sr) + (gR)]\} dr. \quad (4.19)$$

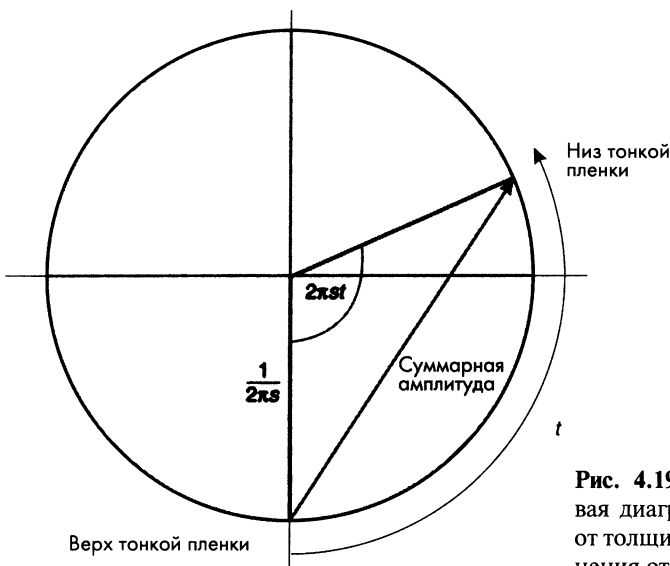


Рис. 4.19. Амплитудно-фазовая диаграмма в зависимости от толщины образца t и отклонения от брэгговского угла s .

Дополнительный сдвиг фазы из-за обусловленного дефектом смещения атомов может приводить как к увеличению кривизны амплитуды рассеяния, так и к ее уменьшению (рис. 4.20). В первом случае радиус-вектор амплитуды рассеяния уменьшается и он коллапсирует в области дефекта. Во втором случае величина радиус-вектора около дефекта увеличивается. Для удобства начало системы координат поместим не в середину пленки, а в точку максимального смещения атомов решетки (центр дефекта).

Влияние обусловленного дефектом смещения атомов \mathbf{R} совершенно аналогично изменению величины s , и отклонение угла рассеяния от брэгговского значения может как увеличиваться, так и уменьшаться. В частности, влияние дефекта изменяется при изменении знака s . Важное значение имеет также и положение дефекта. Дифрактограмма имеет максимальную контрастность, когда дефект находится в середине фольги, а векторы \mathbf{R} и \mathbf{s} имеют противоположный знак. При значительной толщине образца постепенное изменение положения дефекта от одной до другой его поверхности приводит к колебаниям интенсивности, что отражается вращением вектора амплитуды рассеяния по окружности.

Амплитуда рассеяния соответствует интенсивности дифракционного пучка в темном поле. На практике образцы вначале изучают в светлом поле. Вообще, интенсивность изображения в светлом поле обратна интенсивности в темном поле. Имеются и исключения, связанные с поглощением волны в относительно толстых пленках, что будет обсуждаться ниже (параграф 4.2.4).

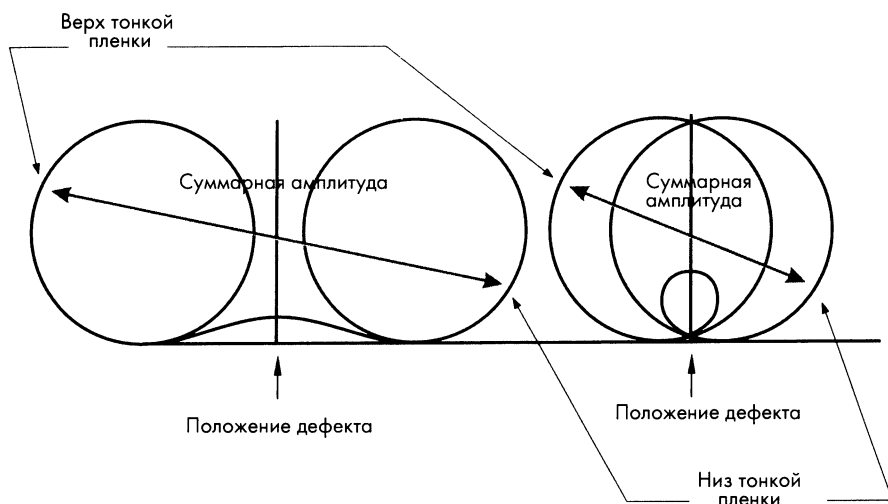


Рис. 4.20. Дефект кристаллической решетки изменяет положение атомов, что приводит или к коллапсу амплитудно-фазовой диаграммы (кривизна возрастает), или к ее раскрытию (кривизна уменьшается). Начало системы координат помещено в точку максимального смещения атомов \mathbf{R} .

Границы зерен являются особым классом дефектов, которые можно анализировать исходя из ширины дифракционных полос. Так как отклонение направления пучка от брэгговского значения с различных сторон границы раздела обычно различно, контрастность определяется в основном кристаллом с меньшей величиной s . В результате, на границе зерен появляются дифракционные полосы, ширина которых определяется величиной s и углом между плоскостью границы раздела и пучком, а их число зависит от толщины кристалла и структурного фактора рефлекса g . Если угол ориентации второго кристалла также близок к брэгговскому значению и, кроме того, соответствующие величины s для обоих кристаллов близки, наблюдаются сложные взаимные интерференционные картины для двух кристаллов.

4.2.3.4. Граница кристаллов и граница близнецов

Границы различных кристаллов и границы близнецов являются специальными дефектами, на которых скачкообразно изменяется величина вектора смещения. Амплитудно-фазовая диаграмма до точки пересечения с границей дефекта постоянна, а после пересечения границы (в которую для удобства помещено начало координат) появляется сдвиг фазы, равный $2\pi (g \cdot R)$ (рис. 4.21).

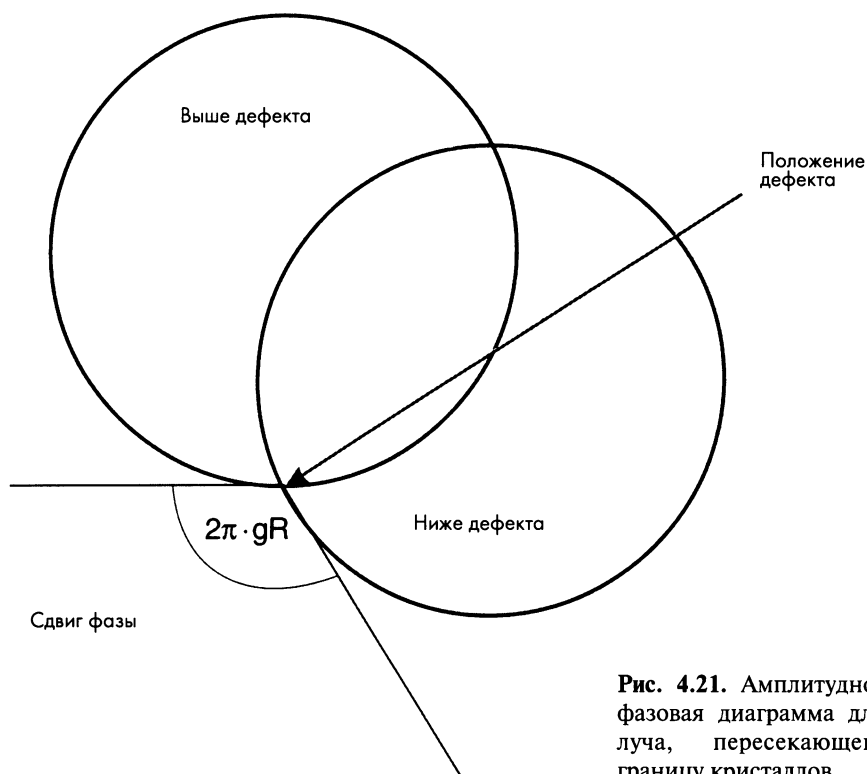


Рис. 4.21. Амплитудно-фазовая диаграмма для луча, пересекающего границу кристаллов.

Пусть дефект в ГЦК-металле характеризуется вектором $\langle 112 \rangle$ длиной $1/6a$. Этот вектор эквивалентен вектору $\langle 111 \rangle$ длиной $1/3a$, так как он может быть объединен с соответствующим вектором элементарной ячейки $\langle 110 \rangle$ длиной $1/2a$ согласно уравнению: $1/6a [112] + 1/2a [\bar{1}\bar{1}0] = 1/3a [\bar{1}\bar{1}0]$. Сдвиг фазы равен $2\pi (\mathbf{gR})$ (\mathbf{R} – вектор смещения). Это произведение равно нулю, если вектор \mathbf{g} перпендикулярен \mathbf{R} . Если $|\mathbf{R}| = 1/3a \langle 111 \rangle$ и $|\mathbf{g}|$ представляет собой разрешенный $1/2a \langle 110 \rangle$ рефлекс, то сдвиг фазы равен 0 (когда эти векторы взаимно перпендикулярны) или $\pm 120^\circ$. Знак \mathbf{R} определяется типом краевой дислокации, которая может соответствовать или *отсутствующей* плоскости атомов (ABCBCABC), или дислокации *внедрения* (ABCBAABC).

Границу близнецов можно увидеть, если произведение (\mathbf{gR}) не равно целому числу, и, кроме того, вектор обратной решетки является вектором суперрешетки. Следовательно, дефект будет виден, если рефлекс соответствует одному из рефлексов суперрешетки.

Если образец имеет достаточную толщину, по мере увеличения расстояния от поверхности до дефекта появляются дифракционные полосы, по виду аналогичные полосам, наблюдаемым в клинообразном кристалле или на границе зерен. Однако природа этих полос иная, так как дифракция происходит в *обеих* областях, как выше, так и ниже дефекта.

4.2.3.5. Краевая и винтовая дислокации

Дифракционная картина вблизи дислокации определяется ее вектором Бюргерса \mathbf{b} , так как поле смещений пропорционально величине \mathbf{b} . Однако значение имеет также и *направление* дислокационной линии l относительно вектора Бюргерса. Дислокации, параллельные вектору Бюргерса, называют *винтовыми*. В изотропном кристалле поле деформаций имеет цилиндрическую симметрию, а смещения строго параллельны вектору Бюргерса. Как следствие, вектор обратной решетки перпендикулярен винтовой дислокации, дифракция отсутствует, и условие отсутствия полос $(\mathbf{gR}) = 0$ приобретает вид $(\mathbf{gb}) = 0$. Изучая дифракционную картину в темном поле в зависимости от ориентации вектора \mathbf{g} и определяя две величины \mathbf{g} , для которых полосы не появляются, можно определить направление вектора Бюргерса. Определение *длины* вектора Бюргерса требует более сложного анализа. *Краевая дислокация* имеет компоненты деформации, перпендикулярные \mathbf{b} . Это приводит к изменению объема, и полосы наблюдаются, даже если $(\mathbf{gb}) = 0$. Однако в этом случае контрастность полос мала по сравнению с полосами, обусловленными другими рефлексам. Тем не менее, и в этом случае, если можно сделать предположение о направлении вектора Бюргерса, из дифракционной картины обычно удается извлечь какую-то информацию.

Векторное произведение $[\mathbf{b}, l]$ определяет перпендикуляр к *плоскости сдвига* дислокации. Оно не определено для винтовых дислокаций, которые могут иметь *поперечный сдвиг*. Вообще, винтовые дислокации имеют

направление преимущественного скольжения, если только не происходит полного слияния нескольких дислокаций, хотя расстояние между ними может быть и небольшим.

Если электронный пучок пересекает дислокацию, поле смещений изменяется на *противоположное*, и соответственно, изменяется знак сдвига фазы. Как следствие, с одной стороны от дислокации амплитудно-фазовая диаграмма расширяется, как показано схематически на рис.4.20, и контраст дифракционной картины повышен, а с другой стороны от нее она *коллапсирует* и контраст понижен. Это зависит от того, одинаков ли знак произведений $(g \mathbf{R})$ и $(s \mathbf{r})$. Таким образом, когда проекция дислокационной линии на изображении пересекает контур изгиба, положение области максимальной контрастности смещается, как показано на рис. 4.22. Положение дислокации соответствует середине между двумя областями максимальной контрастности.

Видимая ширина дислокации зависит от величины скалярного произведения $(g \mathbf{b})$ и величины вектора s . Вблизи брэгговского максимума контраст максимален. Типичная ширина полос мала и имеет порядок 10 нм, что сравнимо с разрешающей способностью просвечивающего электронного микроскопа. Это является главным недостатком этой методики для изучения взаимодействия дислокаций при сдвиговом деформировании пластичных материалов. Намного лучшее разрешение может быть получено в темном поле вдали от брэгговского максимума (при больших величинах s). Контраст изображения в этом случае невелик, зато разрешение заметно выше и равно приблизительно 2 нм.

В пластичных металлах в электронном микроскопе часто наблюдают движение дислокаций, что позволяет изучать их сдвиговое течение. Движение дислокаций объясняют тепловыми напряжениями, появляющимися при нагреве материала электронным пучком, а также напряжениями, вызванными растущей пленкой загрязнения на поверхности образца. После завершения движения дислокаций на поверхности пленки часто появляются следы сдвига в местах, где дислокация пересекла слой поверхностного загрязнения. Эти следы можно использовать для определения плоскостей скольжения или, если они известны, для определения толщины образца.

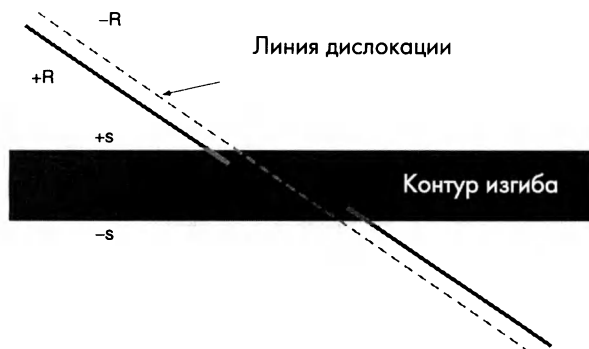


Рис. 4.22. Контраст линейной дислокации при пересечении контура изгиба. Если s и R имеют один знак, амплитудно-фазовая диаграмма расширяется как показано в левой части рис.4.20 и контраст изображения возрастает.

4.2.3.6. Точечные дефекты

Точечные дефекты (одиночные *вакансии* решетки или примесные атомы) при помощи просвечивающего электронного микроскопа обнаружить не удастся, однако *кластеры* таких дефектов обнаруживаются. На дифрактограммах обнаруживаются дефекты трех типов – *радиационные дефекты* (связанные со смещением атомов вследствие внедрения в решетку высокоэнергетической частицы), *вакансионные петли*, появившиеся путем слияния вакансий, и *зародыши кристаллизации*.

Смещение атомов вблизи этих дефектов обусловлено гидростатическим давлением, величину которого можно моделировать точечным дилатационным дефектом. После радиационного облучения наблюдалось появление целого ряда дефектов, например, *слившиеся атомы внедрения*, *вакансионные петли*, обусловленные объединением точечных вакансий, и *мелкие пузырьки* с гелием из-за конденсации α -частиц.

Слияние точечных вакансий может привести к появлению плоских *дислокационных петель* (пример показан на рис. 4.23). Если энергия дефекта очень высока, при последующем сдвиге в плоскости петли в ее кончике может появиться одиночная дислокация. Эти петли могут быть определены на дифрактограмме, если их диаметр превышает 2–5 нм, и проанализированы при помощи описанных выше методов. Напомним, что изменение контраста изображения при переходе от внутренней к внешней стороне петли может быть замечено путем наклона образца, когда плоскость петли пересекает плоскость изображения.

Мелкие петли ведут себя как крупные точечные дефекты, и обычно на дифрактограмме они приводят к появлению пары, состоящей из черного и белого полумесяцев. Аналогично ведут себя и крупные петли, когда они рассматриваются «на край». Знак изображения (черный/белый) изменяется на белый/черный) в зависимости от направления вектора s . Как будет показано ниже, часто дифракционная картина зависит от положения дефекта по толщине фольги, что не описывается кинематической теорией. Например, точечный дефект вблизи верхней поверхности фольги имеет одинаковую контрастность и в светлом, и в темном поле. Напротив, если он

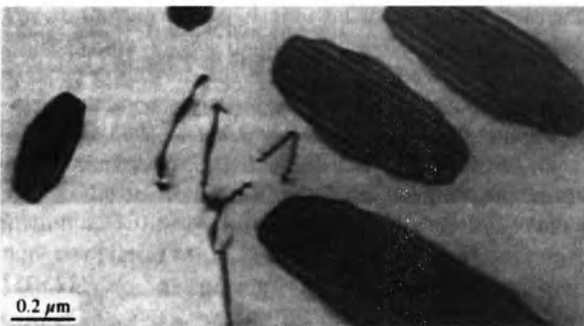


Рис. 4.23. Дислокационные петли в Ni. Воспроизводится с разрешения Plenum Press, Williams и Carter, *Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (1996).

находится вблизи *нижней* поверхности, знак контрастности *изменяется*. Отметим также, что лишь в темном поле контрастность изображения определяется тем, складывается или вычитается обусловленное дефектом изменение фазы с фазой, связанной с отклонением от брэгговского угла.

При интерпретации *некинематических эффектов* (зависящих от положения дефекта по толщине пленки) необходимо проявлять осторожность. Следует также обращать внимание на эффекты, связанные с *вращением* или *инверсией* изображения. В частности, это следует иметь в виду при анализе дифрактограмм решетки, полученных в темном или светлом поле. Вакансии и дефекты внедрения (дефекты *растяжения* и *сжатия*) легко различаются в теории, но на практике их очень просто спутать.

Мелкие *примесные дефекты* и зародыши кристаллизации проявляются аналогично *вакансионным петлям* и радиационным дефектам. Знак смещения атомов вблизи дефекта определяется разницей диаметров основных и примесных атомов. При росте примеси смещения, обусловленные различием параметров решеток, накапливаются, до тех пор пока не появляются *межфазные дислокации*.

Ориентация кристалла примеси определяется условиями его эпитаксиального роста в матрице, и поэтому она зависит от ориентации матрицы. Параметры решеток примеси и матрицы не равны, и появляются *интерференционные эффекты*, связанные с *двойной дифракцией* на атомах матрицы и решетки. Дважды дифрагированный пучок приводит к появлению нелокализованных интерференционных полос (называемых муаровыми полосами), ширина которых зависит от разницы *g*-векторов матрицы и примеси:

$$d_m = \frac{d_1 d_2}{\sqrt{(d_1 - d_2)^2 + d_1 d_2 \beta^2}}, \quad (4.20)$$

где β — угол между двумя *g*-векторами и $|\mathbf{g}| = 1/d$.

Муаровые полосы отличить от полос, обусловленных межфазными дислокациями (Ван-дер-Мерве) сравнительно несложно, так как последние имеют *локальный* характер, а их вектор Бюргерса можно анализировать путем сравнения различных рефлексов в темном поле. Напротив, муаровые полосы нелокальны и расстояние между ними зависит от номера рефлекса.

Следует отметить, что муаровые полосы связаны как с разницей параметров решеток, так и с углом между двумя дифрагирующими областями. Как следствие, муаровые полосы зависят и от углов между плоскостями дислокаций.

4.2.4. Динамическая дифракция и поглощение волны

Кинематическая теория хорошо объясняет экспериментальные данные лишь в случае очень тонких образцов. Здесь мы изложим лишь общие физические принципы теории *динамической дифракции* и приведем наиболее

важные факторы, которые определяют вид дифрактограмм. Один пример влияния динамических эффектов (влияния толщины образца) уже приводился выше. А именно, положение дефекта по толщине образца определяет, инвертируется ли изображение в светлом поле по сравнению с темным полем или нет.

Имеется аналогия между эффектами *динамической дифракции электронов* и распространением световой волны в анизотропных материалах (параграф 3.4.3). Световая волна при входе в кристалл делится на *две* волны различной длины. В случае электронов их волновой вектор (длина волны) определяется распределением *электрического потенциала* между атомами. Падающий под брэгговским углом пучок расщепляется на два. Первый пучок имеет максимум вероятности в точках расположения атомов, а второй – *между* ними. Отличие электрического потенциала приводит к небольшому различию длины этих волн, и, как следствие, к разнице *фазы*. Когда эта разница достигает π , происходит полное исчезновение первичного пучка. Соответствующую этому критическую толщину образца называют *длиной экстинкции*. Интенсивность дифрагированного пучка также определяется интерференцией двух лучей, что ведет к постепенному восстановлению первичного пучка, интенсивность которого *максимальна* при двойной длине экстинкции. Сумма энергии первичного и дифрагированного пучков постоянна и равна исходной интенсивности пучка.

Пучок приводит к появлению *четырёх* волн, называемых *волнами Блоха*, две из которых соответствуют первичному пучку, а две другие – дифрагированному. *Две пары* волн различаются по фазе примерно на $\pi/2$, причем волны в каждой паре также немного отличаются по длине вследствие периодического изменения потенциала кристалла. Отличие длин волн ведет к появлению стоячей волны («*биениям*»), которая имеет ряд максимумов и минимумов амплитуды прямого и дифрагированного пучков. При выходе из кристалла две пары волн *объединяются* в два пучка, один из которых соответствует *первичному пучку*, а второй – *дифрагированному пучку* (рис. 4.24).

При энергии пучка 100 кэВ типичные значения *длины экстинкции* лежат в интервале от 20 до 100 нм в зависимости от атомного номера материала (электронной плотности) и длины *вектора обратной решетки* (самая короткая длина экстинкции соответствует наиболее *плотно упакованным* плоскостям). Если пучок ориентирован параллельно оси симметрии кристалла (зоны Лауэ малого порядка), условия возбуждения выполнены сразу для нескольких дифракционных пучков и одновременно возбуждаются несколько рефлексов. Аномально *малая* длина экстинкции в этом случае ведет к сильной чувствительности к дефектам решетки. Такие условия исключительно благоприятны для изучения мелких дефектов и мелких зародышей кристаллизации примесей (рис. 4.25).

Если максимумы волн Блоха приходятся на положения атомов решетки, вероятность *неупругого рассеяния повышена*. Если же положения атомов

совпадают с минимумами волны, неупругое взаимодействие маловероятно. Как следствие, одна из каждой пары волн Блоха сильно *поглощается*. Поэтому в достаточно толстом кристалле распространяется лишь волна, минимумы которой приходится на атомы. Как следствие, интенсивность рассеяния дефектом, находящимся вблизи середины фольги, зависит только от брэгговских условий и *не зависит* от толщины фольги. Следовательно, при значительной толщине кристалла колебания интенсивности вдоль дислокации, ориентированной под углом к фольге, происходят лишь в областях вблизи верхней и нижней поверхностей образца.

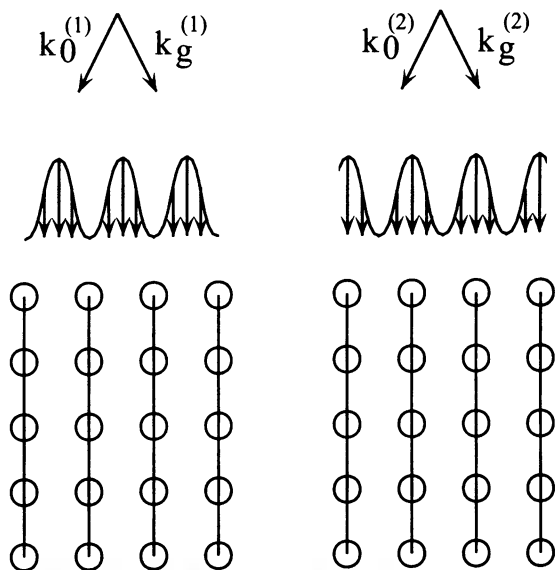


Рис. 4.24. Модель Блоха динамической дифракции волны. Электронный пучок распространяется в виде двух пар волн с немного различной длиной в каждой паре. Максимум интенсивности двух из четырех волн приходится на атомы, а двух других — на межатомные промежутки. По мере распространения волны энергия перекачивается от одной пары волн к другой и обратно. После прохождения через кристалл пары волн Блоха объединяются, формируя первичный и дифрагированный пучки.

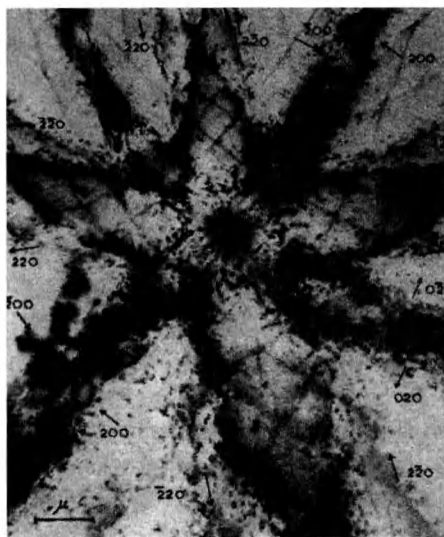


Рис. 4.25. Дифракционная картина, обусловленная примесной фазой в образце с постоянной кривизной в области зоны Лауэ малого порядка (оси симметрии). Hirsch et al, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, published by Butterworth.

4.2.4.1. Дефекты упаковки

Как отмечалось выше, интенсивность дифракционных полос зависит от *положения* точечного дефекта и типа изображения (в светлом или темном поле). *Динамические эффекты* (длина экстинкции) и *поглощение* (затухание одной из волн Блоха) проявляются при изучении дислокации, ориентированной под небольшим углом к поверхности не слишком тонкой фольги (рис. 4.26).

Если дислокация расположена около *нижней* поверхности, *вторая* волна Блоха (2) дифрагированного пучка *поглощается* выше нее. Дислокации достигает только *первая* волна Блоха (1), и после дифракции на дислокации из образца выходят два луча (1) и (2'). Если же дефект расположен около *верхней* поверхности фольги, до него доходят обе волны Блоха. В этом случае *поглощаются* волны (2) и (2'), а нижней поверхности достигают лишь волны (1) и (1'). Если дефект расположен около нижней поверхности фольги, дифракционные полосы в *светлом* и *темном* полях являются *обратными* и черные полосы в темном поле соответствуют светлым полосам в светлом поле. Если же дефект находится у *верхней* поверхности фольги, эти полосы идентичны. Аналогично влияют мелкие частицы *примеси*. Это можно использовать для анализа дифракционной картины и определения положения дефектов.

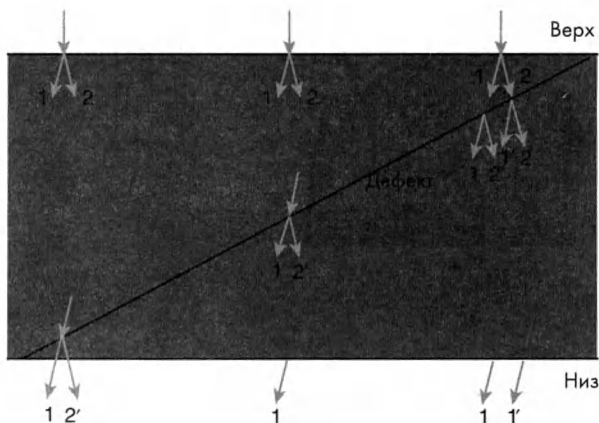


Рис. 4.26. Обусловленная дислокацией дифрактограмма определяется процессами затухания и интерференции волн.

4.2.4.2. Количественный анализ

Как отмечалось, для *количественного* анализа дифракционной картины необходимо правильно определить знак поля смещений вблизи дефекта. Для этого нужно получить изображения в светлом и темном полях, использовать *более чем один рефлекс* и проверить влияние изменения знака s , вектора характеризующего отклонения от условия Брэгга. Важно также откалибровать микроскоп и отметить любые инверсии или вращения изображения относительно положения образца.



Описание методов аккуратного количественного анализа выходит за пределы данной книги. Однако анализ может быть и *полуколичественным*. Он включает изучение *смещений* вблизи точечных дефектов (вакансий или внедрений), а также изучение *взаимодействия дислокаций*, появляющихся при пластическом течении и на границах субзерен и эпитаксиально связанных фаз. Отметим, что вплоть до настоящего времени *количественной* интерпретации дифрактограмм уделялось недостаточно внимания несмотря на возможности современного компьютерного моделирования.

4.2.5. Изображение атомной решетки

Хороший электронный просвечивающий микроскоп вполне позволяет получить дифрактограмму кристаллической решетки. Выше были описаны основные особенности формирования изображения и его зависимость от параметров микроскопа. Ниже мы проанализируем влияние структуры решетки на дифрактограмму.

4.2.5.1. Функция передачи контрастности

Функция передачи контрастности (ФПК) описывает *сдвиг фазы*, вносимый прибором в волновую функцию. Изображение может создаваться на экране, фотопленке или ПЗС-матрице. Сдвиг фазы описывается величиной $\sin x$ в виде функции от волнового числа, эквивалентного углу рассеяния. Обычно его определяют в обратном пространстве в виде зависимости от $1/d$ (рис. 4.16). Интенсивность рефлекса получают путем *свертки* ФПК с *рассчитанной* амплитудой волны, прошедшей через образец. Векторную амплитуду волны рассчитывают при помощи *динамической теории дифракции* электронов. Затем волна «проходит» через микроскоп, что описывается ФПК и создает интерференционную картину в плоскости изображения. Интенсивность изображения получают умножением *комплексной* амплитуды волны на *комплексно-сопряженную* величину.

Помимо других факторов, ФПК определяется свойствами *источника электронов* и *линзы объектива*. Основными характеристиками источника являются его *когерентность* и *частотное распределение*. Вследствие больших размеров кристалла LaB_6 когерентность электронов не слишком хороша. Напротив, *эмиссионная пушка* имеет малый диаметр, и электроны имеют высокую когерентность. Она ведет себя практически как точечный источник и, кроме того, электроны имеют очень узкое распределение по энергии. Традиционная вольфрамовая нить проигрывает ей по обоим параметрам. Еще одним параметром источника является *угол расхождения* пучка, определяемый конденсором и системой фокусировки пучка.

Объектив характеризуется константами *хроматической и сферической аберрации*, *стабильностью тока* линзы, а также *астигматизмом*, который менее важен и может быть практически устранен коррекцией. Еще менее значим дефект, называемый *комой* (несимметричная аберрация). Наиболее важной характеристикой просвечивающего электронного микроскопа является константа *сферической аберрации объектива*. В отличие от нее, все другие факторы, ограничивающие качество изображения, могут быть практически устранены.

4.2.5.2. Моделирование дифрактограмм решетки

Для получения изображения решетки прибор обычно настраивают близко к фокусу Шерцера (несколько ниже его, что увеличивает частоту, при которой система построения изображения вводит колебания в знак фазового сдвига, параграф 4.2.2.3). По мере изменения фокуса *периодически* создается ряд вторичных изображений, и изменяется лишь их *интенсивность*. Эти изменения включают инверсию контрастности изображения, удвоение периода картины и изменение кристаллографических направлений (ряды максимумов в одном направлении заменяются аналогичными рядами в другом направлении).

Трудно удержаться от искушения приписать определенный *кристаллографический* смысл выделенным направлениям на *дифрактограмме решетки*. Однако минимальный практический опыт показывает, что изображение зависит не только от величины *дефокусировки* объектива, но и от *толщины* образца (расстояния до края клинообразного образца). Это убеждает в опасности того, что «наблюдаемые» детали микроструктуры могут являться артефактами.

Единственное решение этой проблемы состоит в *компьютерном моделировании* изображения. Для этого разработано несколько пакетов компьютерных программ. Для успешного моделирования изображения решетки должны быть выполнены три условия.

- (а) Нужно *аккуратно откалибровать* микроскоп. В частности, необходимо определить константы его сферической и хроматической аберрации, а также угол расхождения пучка.
- (б) Образец *не должен иметь поверхностного загрязнения*. Он должен иметь форму однородного клина толщиной менее длины экстинкции.
- (в) Пучок должен быть ориентирован точно вдоль зональной оси кристалла, а диафрагма должна пропускать столько рефлексов, сколько совместимо с критической частотой при дефокусе Шерцера (параграф 4.2.2.3).

Помимо этой информации желательно знать *толщину пленки*, поскольку при компьютерных расчетах толщина пленки часто является параметром моделирования, необходимым для оценки ошибок.

В программу нужно ввести модель элементарной ячейки, включающую положения всех атомов и степени занятия. Дефекты решетки типа дислокаций моделируют, используя соответствующие поля смещений. При расчетах полагают, что граница кристаллов параллельна оси пучка.

Решение о наилучшем соответствии результатов моделирования и эксперимента обычно принимают на основе визуального соответствия. Однако существуют расчетные программы, дающие изображение «различия» между расчетной и экспериментальной интенсивностью дифрактограммы, полученной при помощи ПЗС-матрицы. По своей идее эти программы аналогичны программам, сравнивающим экспериментальные и расчетные рентгеновские спектры кристаллической решетки.

4.2.5.3. Интерпретация дифрактограмм решетки

Предположение, что изображение решетки показывает, «где находятся атомы», фактически неправильно.

Во-первых, дифрактограмма имеет вид *двумерной* периодической картины. Она позволяет определить амплитуду рассеяния, но информация о *фазе волны* оказывается потерянной. Интерференционная картина не локализована в пространстве и зависит от величины *дефокуса*, *толщины образца*, и других параметров. Если параметры эксперимента известны, а результаты расчетов согласуются с изображением, модель решетки хорошо описывает микроструктуру кристалла.

Имеются серьезные проблемы, связанные с интерференционной природой изображения решетки. Примером является граница фаз, которая усложнена *разницей потенциалов* двух фаз. Изменение коэффициента преломления может приводить к сдвигу фазы интерференционной картины одной фазы относительно другой в направлении, *перпендикулярном* границе. Вследствие этого на границе чрезвычайно сложно определить смещения атомов несмотря на то, что атомы ясно «наблюдаются»!

Тем не менее, из дифрактограммы решетки можно извлечь чрезвычайно полезную информацию как о структуре фаз, так и о свойствах границы зерен (рис. 4.27). Без сомнения, необходимость получения *количественной* информации в будущем приведет к дальнейшему развитию методов компьютерного моделирования и цифровой регистрации изображений.

4.3. Растровая электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп создает изображение, максимально близкое к тому, что мы видим глазами. Это связано с тем, что *глубина резкости* микроскопа намного больше его *разрешения* в поперечном направлении, что характерно и для изображения, создаваемого человеческим глазом. Если изображение в оптическом или просвечивающем электронном микроскопах является «плоскостным», то в растровом электронном

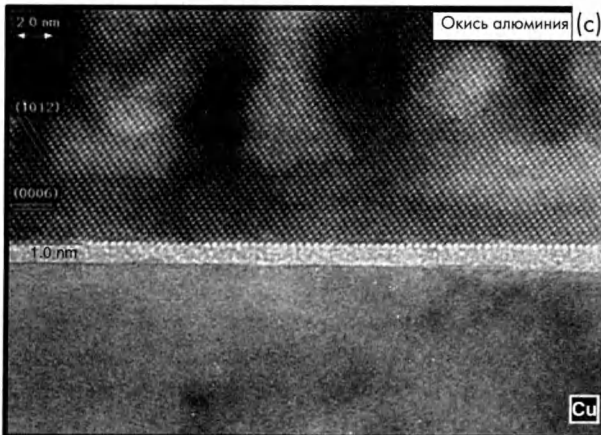
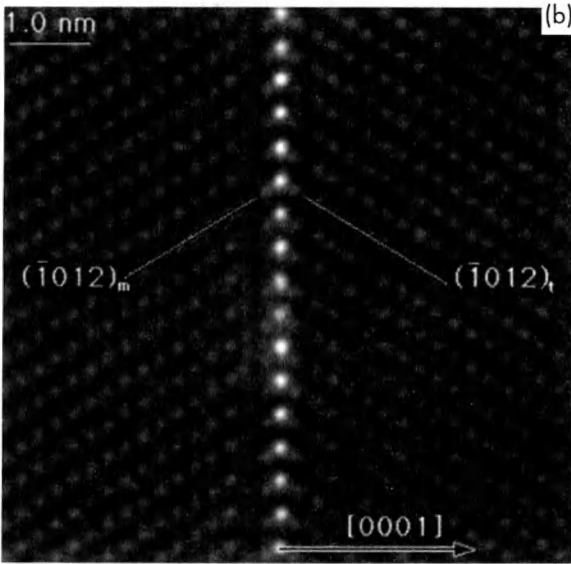
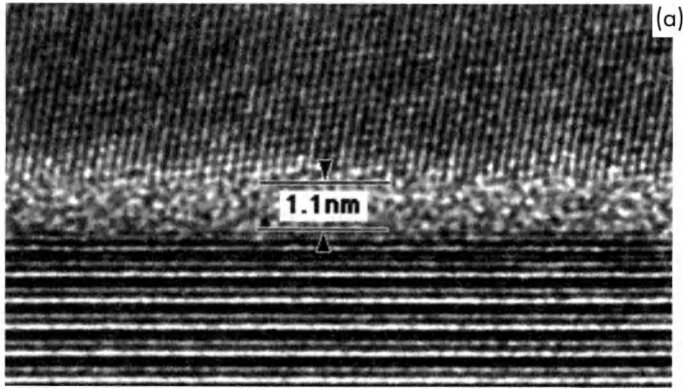


Рис. 4.27. Дифрактограммы межфазных и межзеренных границ; (а) — аморфный стеклообразный слой на границе зерен нитрида кремния (с разрешения X. Ran); (б) — слой катионов кальция, выделившихся на границе близнецов в окиси алюминия; (с) — стеклообразный слой SiCa толщиной 1 нм на границе окиси алюминия и меди.

микроскопе создается изображение, похожее на игру света и тени на возвышениях и углублениях (рис. 4.28). Для создания полной «оптической иллюзии» не хватает лишь двух деталей. Во-первых, отсутствует ощущение *глубины* (которое, впрочем, можно получить, регистрируя два изображения из немного различающихся точек и создавая *стереоскопическое изображение*, параграф 4.3.6.3). Во-вторых, отсутствуют *цвета* (хотя их иногда и используют для увеличения контраста или сравнения изображений, получаемых в различные моменты времени).

Высокое качество изображения растрового электронного микроскопа и большая глубина резкости, т.е. возможность наблюдать детали, значительно смещенные по оптической оси, привели к ее быстрому распространению практически во все области науки и техники. Мы опишем различные сигналы, которые появляются при взаимодействии сфокусированного пучка электронов с твердым образцом и которые могут использоваться для построения изображения. Кроме того, мы опишем *информацию*, которая может быть извлечена из этих сигналов, а также специальные *методы* усиления сигнала и интерпретации изображения.

4.3.1. Взаимодействие электронного пучка с образцом

Высокоэнергетичный электрон при взаимодействии с твердым телом испытывает как *упругое*, так и *неупругое рассеяние*. Конечный результат этого взаимодействия состоит в уменьшении энергии электрона до уровня тепловой энергии kT .

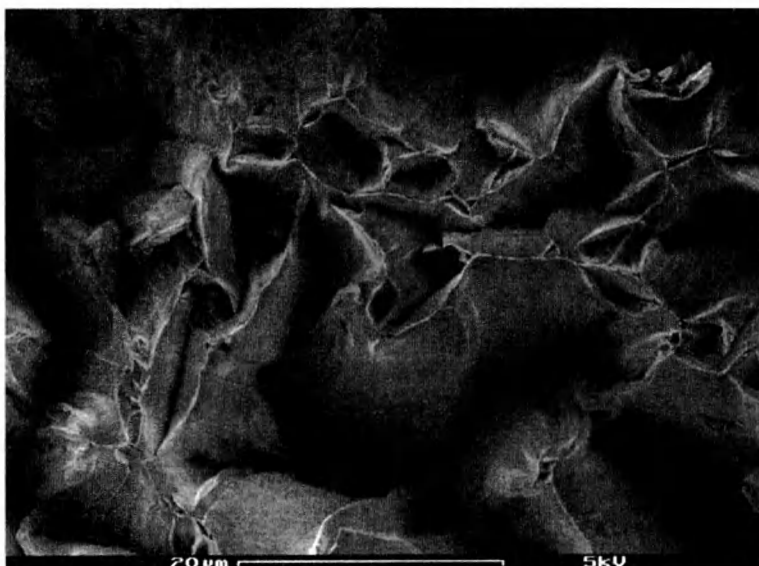


Рис. 4.28. Изображение поверхности разрушения пластичного материала, полученное с помощью сигнала вторичных электронов.

4.3.1.1. Фокусировка пучка

Управляющая линза, фокусирующая и направляющая электронный пучок на поверхность образца в растровом электронном микроскопе, аналогична *линзе объектива* в просвечивающем электронном микроскопе. В некотором смысле геометрическая схема растрового электронного микроскопа *обратна* схеме просвечивающего микроскопа. Например, *источник электронов* находится там, где создается *изображение* в просвечивающем микроскопе. *Конденсор уменьшает* размер пучка (вместо увеличения изображения), а *управляющая линза* формирует пучок в месте, где находится *источник электронов* в просвечивающем микроскопе. Кроме того, пучок представляет собой *уменьшенное изображение источника*.

Имеются три ограничения, не позволяющие уменьшить размер электронного пучка *ниже* некоторого предельного уровня:

- (а) *сферическая* и *хроматическая абберация* управляющей линзы, причем доминирует сферическая абберация;
- (б) при фиксированной величине *тока* из-за кулоновского отталкивания электронов существует некоторый размер пучка, ниже которого диаметр пучка уменьшить не удастся;
- (в) необходимо иметь некоторый *объем* за полюсами управляющей линзы для размещения образцов (обычно диаметром порядка 20 мм, а в некоторых случаях и 100 мм).

На практике минимальный размер пучка ограничивается его *током*, который пропорционален кубу диаметра пучка. Как следствие, ток пучка сильно снижается при уменьшении толщины пучка. Однако *расстояние* между источником электронов и образцом также является важным фактором, ограничивающим минимальный размер пучка. Обычно исходя из требуемого разрешения прибора (диаметра пучка) определяют *допустимую* величину сферической абберации, а из нее устанавливают *максимальное* рабочее расстояние.

Использование *эмиссионно-полевых* источников электронов резко уменьшило размер источника и увеличило плотность тока пучка приблизительно на четыре десятичных порядка величины. Это позволило уменьшить *диаметр пучка* (улучшить разрешение) а также, что часто бывает даже важнее, использовать более низкие *энергии пучка*. В результате, можно получить разрешение 2 нм при энергии пучка 200 эВ. Для сравнения, до этого растровый электронный микроскоп с трудом разрешал объекты размером 20 нм при энергии пучка 5 кэВ. Отметим, что разрешение растрового электронного микроскопа зависит не только от самого прибора, но и объекта. Например, разрешение полимерных объектов лимитируется их подгоранием и вследствие этого разрешающая способность оригинала 50-100 нм.

Важное значение имеет также *распределение электронов* по сечению пучка и *стабильность* тока пучка. Диаметр пучка обычно определяют как ширину распределения, на которой плотность тока снижается вдвое по сравнению с максимальным значением. Однако следует иметь в виду, что распределение электронов обычно имеет длинный хвост, простирающийся на нескольких микрон от оси пучка. Во многих случаях это не имеет большого значения. Тем не менее, при количественном анализе состава межфазной границы этот «хвост» может влиять на информацию, извлекаемую из рентгеновского сигнала.

Несколько слов следует сказать о *системе сканирования*. Изображение получают, сканируя пучок по поверхности образца и собирая полученный сигнал. Скорость получения данных ограничена не только током пучка и эффективностью сбора сигнала, но и *скоростью сканирования*. Слабые сигналы требуют *медленного* сканирования. Например, при регистрации *характеристического рентгеновского сигнала* (когда мало не только поперечное сечение взаимодействия, но и эффективность сборки данных) предельное разрешение определяется необходимостью получения *статистически достоверного* сигнала. В этом случае на точность анализа часто влияет *стабильность* тока пучка. Более подробно эта проблема будет рассмотрена в параграфе 4.3.2.

4.3.1.2. Неупругое рассеяние и поглощение энергии

Процесс неупругого рассеяния электронов можно моделировать методом *Монте-Карло*, пренебрегая анизотропией решетки и процессами «*каналирования*» вдоль некоторых *кристаллографических* направлений. При случайных столкновениях электрон в кристалле движется нерегулярно, причем потери энергии возрастают при увеличении длины пути (рис. 4.29). В этом случае нельзя точно определить траекторию движения электрона, но можно ввести (и измерить) два критических параметра длины, описывающих глубину проникновения электрона, а также границу области его движения («ограничивающий конверт»). *Длину свободного пробега* x_D определяют как глубину, при достижении которой электрон движется равновероятно во всех трех направлениях. На глубинах менее x_D имеется преимущественное движение электрона вдоль оси первичного пучка. *Глубину проникновения* определяют как уровень x_R , на котором энергия уменьшается до теплового уровня kT . И x_D , и x_R *уменьшаются* при *увеличении атомного номера Z* мишени и *уменьшении энергии пучка E_0* . Отметим, что от энергии пучка эти параметры зависят более или менее гладко, а от атомного номера — нет. Форма ограничивающего конверта также зависит от атомного номера. Это объясняется тем, что поперечный размер ограничивающего конверта примерно равен $x_R - x_D$, а глубина проникновения x_R менее чувствительна к изменению Z , чем длина свободного пробега x_D . Эти эффекты схематично показаны на рис. 4.30.

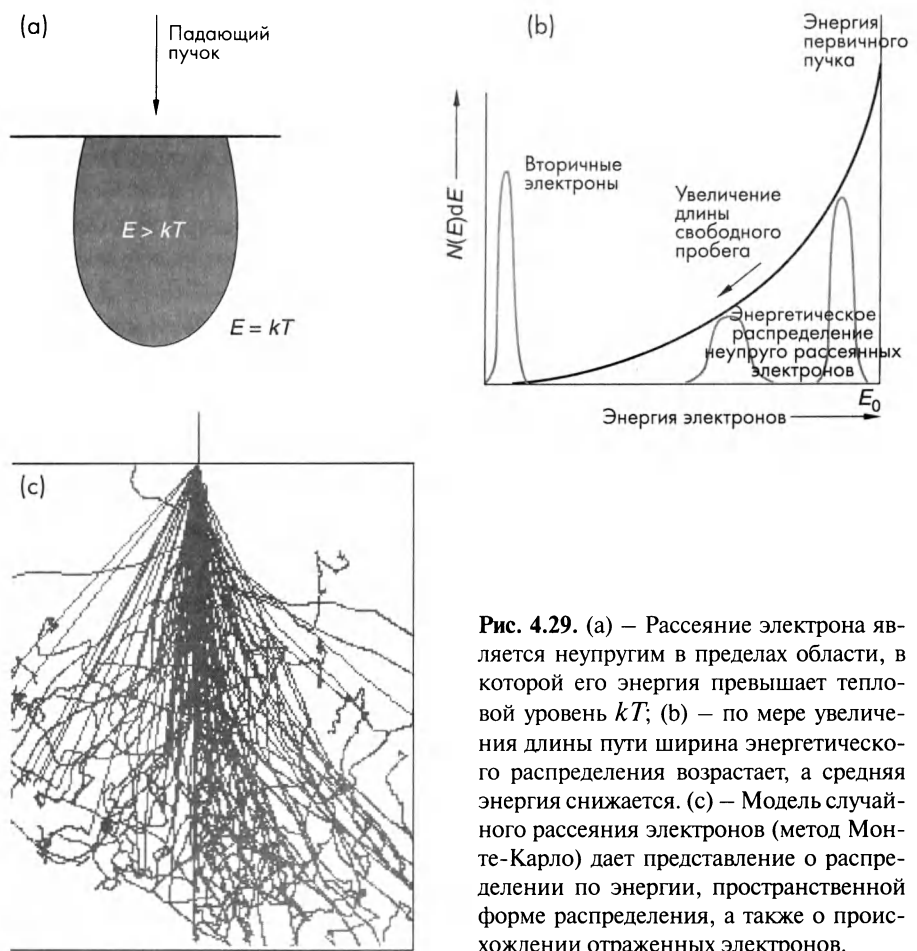


Рис. 4.29. (а) – Рассеяние электрона является неупругим в пределах области, в которой его энергия превышает тепловой уровень kT ; (б) – по мере увеличения длины пути ширина энергетического распределения возрастает, а средняя энергия снижается. (с) – Модель случайного рассеяния электронов (метод Монте-Карло) дает представление о распределении по энергии, пространственной форме распределения, а также о происхождении отраженных электронов.

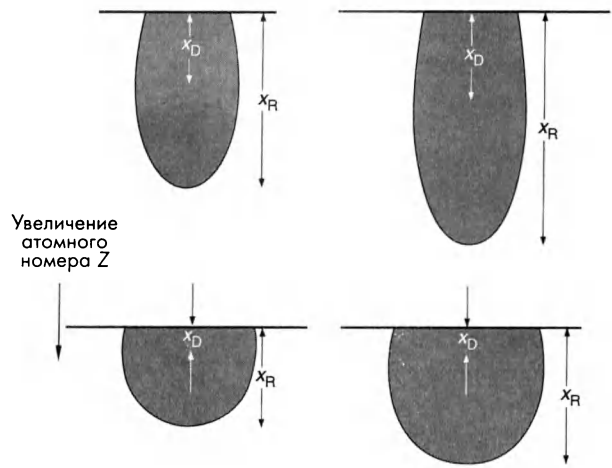


Рис. 4.30. Электроны высокой энергии движутся внутри «ограничивающего конверта». Его форма зависит от энергии электрона и атомного номера мишени; она характеризуется двумя параметрами – длиной свободного пробега и глубиной проникновения.

4.3.2. Возбуждение рентгеновского излучения

Электрон можно выбить с внутренней оболочки атома, если энергия первичного электрона выше энергии, требуемой для такого процесса. В результате этого атом *ионизируется*, а его энергия увеличивается на величину *энергии ионизации*. Затем начинается релаксация возбужденного состояния путем *перехода* на образовавшийся уровень более высоко лежащих электронов. Такие переходы сопровождаются излучением *фотона*. Если электрон был выбит с внутренней оболочки атома, то энергия фотона будет соответствовать *рентгеновской* области спектра.

Релаксация возбужденного состояния имеет несколько стадий, на которых излучаются несколько фотонов различной энергии. При каждом таком процессе электрон теряет часть своей энергии. Энергия уменьшается *как минимум* на величину порога ионизации, а *максимальная энергия* испущенного фотона всегда немного *ниже* порога возбуждения. Если рассмотреть определенную электронную оболочку атома (например, внутреннюю К-оболочку), то по мере увеличения атомного номера Z энергия выбивания электрона с этой оболочки возрастает. Процесс схематически иллюстрируется рис. 4.31b.

При облучении материала электронным пучком возбуждается рентгеновский спектр, который содержит все длины, начиная с минимальной $\lambda_0 = hc/eV$, где h постоянная Планка, c – скорость света, e – заряд электрона и V – ускоряющее напряжение электронного пучка (параграф 2.3.1).

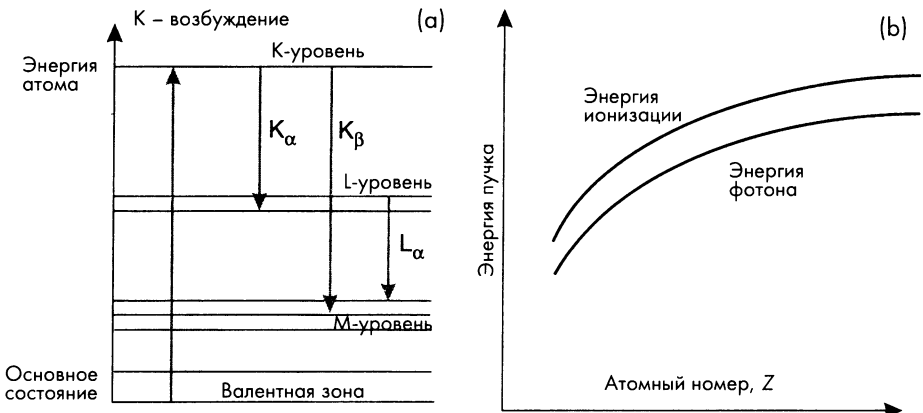


Рис. 4.31. (а) – Выбивание электрона с внутренней оболочки атома приводит к переходу на этот уровень электрона с более высокой оболочки, что приводит к излучению фотона. Длина волны этого фотона определяется разницей энергий двух электронных состояний. Эта разница немного меньше энергии ионизации. (б) – Энергия электрона на внутренней оболочке увеличивается с ростом атомного номера.

Длины волн *характеристических* рентгеновских линий представляют собой «отпечаток пальцев» химических элементов. Это служит основой мощного метода идентификации химических элементов и их распределения по образцу. Зависимость этих длин волны от атомного номера схематически иллюстрируется рис. 2.13. Однако следует иметь в виду, что одновременно излучается целый ряд линий, причем линии различных химических элементов могут *накладываться*.

Помимо рентгеновских *спектров излучения*, можно изучать и *спектры поглощения*, так как рентгеновские фотоны сами имеют некоторую вероятность поглощения. Например, К-фотон, излученный *тяжелым* атомом, может выбить К-электрон из атома с *меньшим* атомным номером, что приводит к *поглощению* исходного фотона. В свою очередь, возбужденный атом может излучить новый фотон меньшей энергии. Это явление называют *рентгеновской флуоресценцией*. Поглощение первичных фотонов характеризуют *коэффициентом поглощения* μ . Этот коэффициент зависит от длины рентгеновской волны и атомного номера мишени. Критические *края спектра* поглощения (параграф 2.3.1) соответствуют энергиям фотона, которые возбуждаются флуоресцентным излучением твердого тела.

Электронные и рентгеновские спектры возбуждения и поглощения можно использовать для получения информации о *химическом составе* образца. Более подробно этот вопрос рассмотрен в главе 5.

4.3.2.1. Создание изображения характеристическим рентгеном

Сфокусированный электронный пучок возбуждает рентгеновское излучение в той *части объема* «ограничивающего конверта», где энергия электронов превышает порог возбуждения излучения. При *снижении* ускоряющего напряжения этот объем *уменьшается*, что улучшает пространственное разрешение, но снижает интенсивность рентгеновского сигнала. Поэтому необходим компромисс между необходимостью получения *статистически значимого* сигнала и требуемой *разрешающей способностью*. При достижении порога возбуждения дальнейшее *увеличение* энергии электронов сначала приводит к *возрастанию* интенсивности рентгена, но затем она начинает *снижаться*. Это снижение связано с поглощением рентгена образцом, так как при высоких энергиях пучка фотоны возбуждаются значительно ниже поверхности. Интенсивность рентгена максимальна, если энергия электронов равна примерно четырехкратной величине порога. Как следствие, «оптимальная» энергия пучка равна примерно четырем пороговым энергиям возбуждения *самого короткого* характеристического рентгеновского излучения.

Эффективность возбуждения характеристического рентгена очень низка. Кроме того, рентген излучается изотропно в широком диапазоне углов и поглощается образцом. Система его детекции также малоэффективна. Обычно это делают при помощи *твердотельных детекторов*. Иногда используют *спектрометр*, использующий различные изогнутые кристаллы для определения длины волны. Его преимуществом является очень *высокая разрешающая способность*, что позволяет однозначно идентифицировать элементы.

Работа твердотельного детектора основана на том, что в охлажденном до криогенных температур полупроводнике при поглощении фотона появляется *заряд*, пропорциональный энергии фотона. Таким образом, *импульс тока* пропорционален энергии фотона. Эффективность регистрации рентгена в этом случае гораздо выше, чем в спектрометре. Недостатком твердотельных детекторов является частое *наложение сигналов*, хотя его можно снизить за счет соответствующего выбора характеристических линий излучения. Твердотельный детектор обычно защищают от загрязнения тонким рентгенопрозрачным окном. Такие датчики позволяют регистрировать фотоны с длиной волны более 5 нм, соответствующей излучению *легких элементов* (В, С, N и O).

Все датчики имеют конечную скорость регистрации фотонов, поскольку после прохождения импульса тока для релаксации системы требуется некоторое время. В течение *времени релаксации* последующие фотоны не регистрируются. Его величина обычно не превышает 1 мкс. Таким образом, скорость счета равна примерно 10^6 сек^{-1} . Часть фотонов теряется из-за взаимного наложения импульсов. Суммарная доля времен релаксации («мертвого» времени) подсчитывается системой регистрации. Приемлимая доля «мертвого» времени равна 20%. Ее уменьшение приводит к снижению скорости накопления информации. Влияние скорости излучения на эффективность системы регистрации иллюстрируется рис. 4.32.

Рентгеновский сигнал можно представить в трех различных видах:

- (а) в виде *спектра*. Он позволяет определить химический состав мишени (рис. 4.33). Спектр можно получить, направив пучок в определенную область поверхности образца. Этот способ называют *точечным анализом*. Кроме того, спектр можно получить, *сканируя* пучком по выбранной области. Типичное *время экспозиции*, требуемое для обнаружения всех элементов с концентрацией выше нескольких процентов, равно 100 секундам.

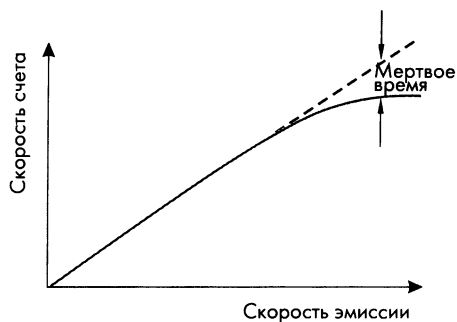


Рис. 4.32. Зависимость скорости счета от интенсивности сигнала, иллюстрирующая влияние «мертвого времени» на эффективность регистрации.

- (б) в виде *линии сканирования*. В этом случае пучок движется вдоль выбранной области образца (обычно путем дискретных шагов). *Количество событий*, соответствующих одной или нескольким характеристическим рентгеновским линиям, показывается в зависимости от координаты пучка (рис. 4.34). Чтобы регистрировать лишь сигналы выбранной длины волны, устанавливают *окна детектирования*.
- (в) в виде *элементной карты*, в которой регистрация определенного характеристического рентгеновского фотона отображается появлением белой точки на экране. Координаты этой точки на экране соответствуют положению пучка на поверхности образца. *Диапазон* изучаемых длин волн определяется выбором «окна детектирования», в которое должно попасть *характеристическое излучение* данного химического элемента. В *разных окнах* одновременно может быть показано распределение нескольких элементов, которые на изображении обычно демонстрируются различными цветами (рис. 4.35).

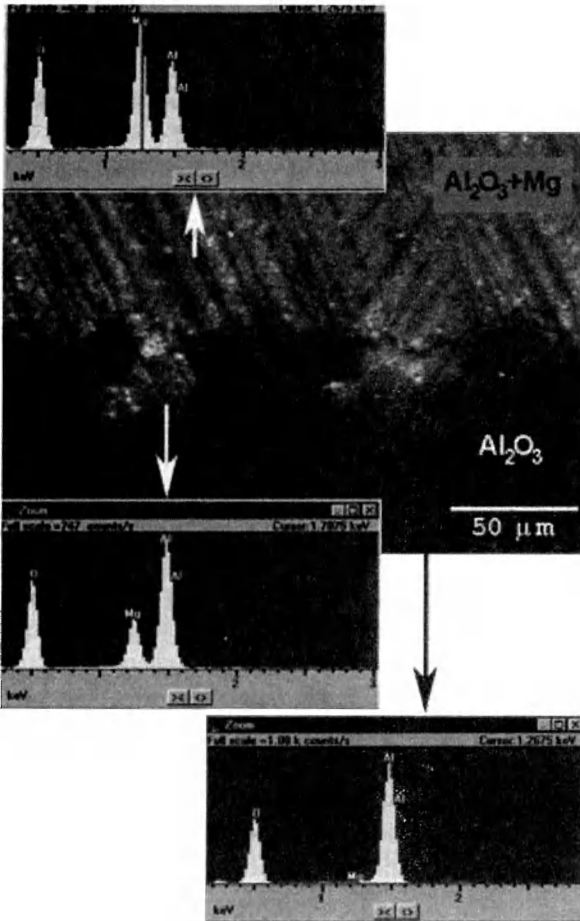


Рис. 4.33. Рентгеновские спектры пористого образца окиси алюминия, пропитанного магнием. Спектры обнаруживают присутствие атомов кислорода, магния и алюминия в различных областях микроструктуры.

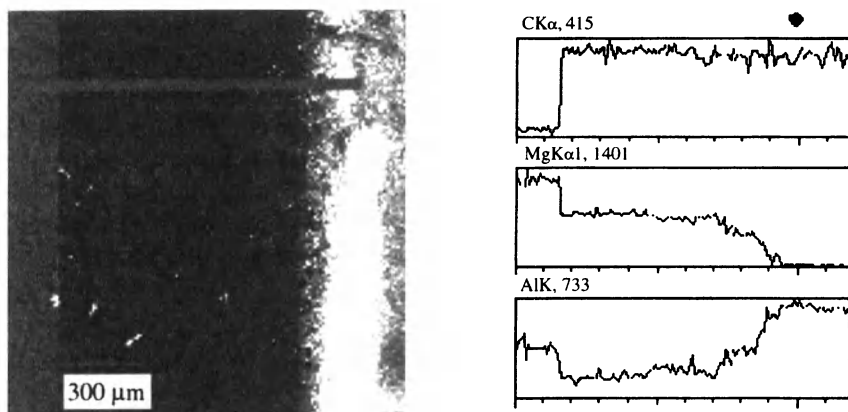


Рис. 4.34. Рентгеновский линейный профиль образца пористой окиси алюминия, пропитанной магнием. Интенсивность характеристических рентгеновских линий кислорода, магния и алюминия представлена в виде зависимости от координаты пучка.

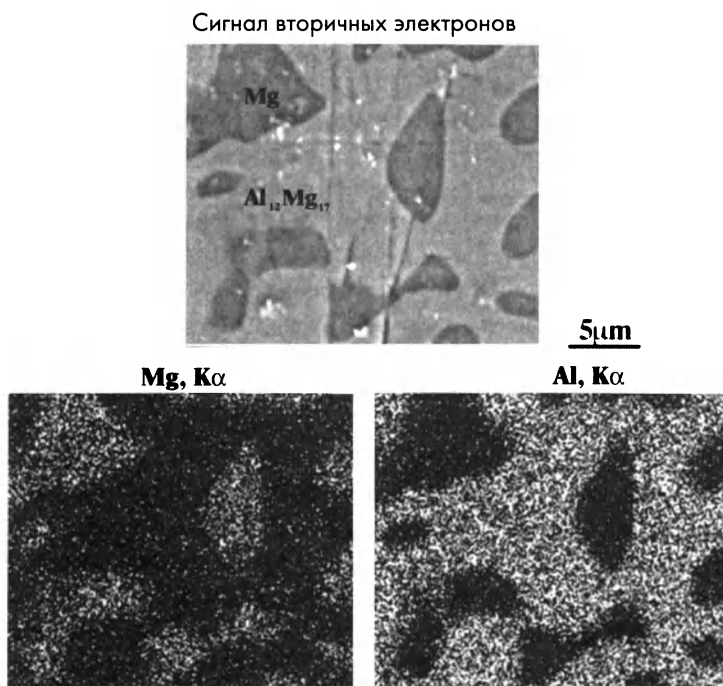


Рис. 4.35. Рентгеновские точечные изображения, соответствующие сигналам алюминия и магния, демонстрируют распределение этих элементов в двухфазном сплаве Mg–Al₁₂Mg₁₇. Это изображение можно сравнить с изображением, полученным вторичными электронами. Точечное рентгеновское изображение позволяет определить состав фаз.

При использовании рентгеновского сигнала в растровом электронном микроскопе первостепенное значение имеет *статистическая значимость* сигнала. Статистика подсчета для каждой точки описывается *распределением Пуассона*. В этом случае относительный статистический разброс данных равен $1/N^{0.5}$, где N – количество зарегистрированных событий.

Точечный анализ демонстрирует полный рентгеновский спектр. Данные можно получить или из одной точки, или проводить усреднение по некоторой области. Статистическая значимость в этом случае обычно очень высока. Кроме того, из полученного сигнала может быть вычтен *средний фоновый сигнал*. Данные в этом случае обычно характеризуют величиной $N = N_T - N_B$, где N_T и N_B – количество событий в выбранной области и средний фон соответственно.

Линейное сканирование характеризуется *более низкой* статистической значимостью информации, которая убывает обратно пропорционально квадратному корню из количества точек на выбранной линии. Тем не менее, оно чрезвычайно полезно для анализа изменения концентрации элементов около свободных поверхностей и границ зерен.

Рентгеновские *элементные карты* дополняют информацию, представляемую изображениями, создаваемыми *вторичными* или *отраженными* электронами (см. ниже). Изображение, создаваемое вторичными электронами, может содержать до 10^6 точек (пикселей). Как следствие, время построения рентгеновской *элементной карты* того же разрешения в 10^6 раз *больше*, чем требуется для одной точки. Из-за большого времени получение очень высокого разрешения непрактично. Отметим, что время получения изображения ограничено *нестабильностью* пучка и *постепенным загрязнением* образца.

Если изображение должно быть построено за 100 сек, а статистическая значимость должна соответствовать 95-% уровню доверия, то минимальное число принимаемых *рентгеновских* фотонов для *одной точки* должно быть равно приблизительно 1000. При скорости счета 10^4 сек⁻¹ (разумной при концентрации элемента около процента) за 100 сек полное количество событий равно 10^6 . Это соответствует приблизительно 10^4 разрешенным точкам. Таким образом, разрешающая способность прибора при построении рентгеновской элементной карты *примерно в 10 раз ниже*, чем при использовании сигнала вторичных электронов (порядка 10^6 точек). Кроме *статистических* причин, пространственное разрешение ограничивается размером области излучения рентгена. Этот размер определяется глубиной проникновения высокоэнергетических электронов. Она зависит от *ускоряющего напряжения* и *плотности* образца. Для стандартных условий работы растрового микроскопа она равна 0,5 – 2 мкм. Принимая величину 1 мкм и используя полученное выше количество точек 10^4 , мы заключаем, что элементные карты могут быть получены для областей размером порядка 100×100 мкм². Попытки получить элементные карты *более крупных* областей (увеличением меньше 100) будут успешны лишь при увеличении времени регистрации.

Попытки изучать *меньшие* области (при более высоких степенях увеличения) приводят к уменьшению количества точек изображения, так как разрешение лимитируется глубиной проникновения электронов.

4.3.3. Отраженные электроны

Некоторые электроны рассеиваются на угол, превышающий $\pi/2$, и могут выйти из материала (рис.4.29). Доля *отраженных электронов* R зависит от *атомного номера* материала и почти не зависит от энергии пучка. Электроны отражаются назад в *поверхностном слое*, толщина которого примерно равна длине свободного пробега. Радиус этой области также близок к длине свободного пробега, которая значительно меньше полной глубины проникновения электронов.

Средняя энергия отраженных электронов *меньше* энергии первичного пучка, но имеет тот же порядок величины. Электроны принимаются кольцевым детектором, расположенным вблизи полюсов управляющей линзы. Эффективность их регистрации высока, но количество отраженных электронов составляет лишь небольшую долю от количества электронов в первичном пучке.

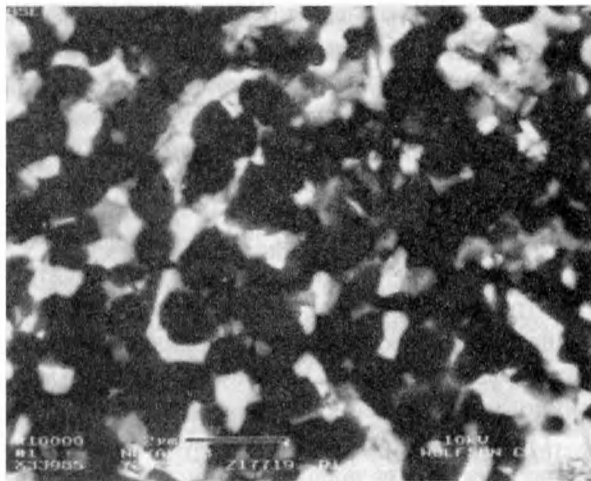
4.3.3.1. Создание изображения отраженными электронами

Обычно детектор отраженных электронов состоит из нескольких кольцевых сегментов, расположенных вокруг полюсов управляющей линзы. Контрастность изображения может быть обусловлена двумя причинами, а именно, рельефом поверхности и плотностью материала:

- (а) Области поверхности, наклоненные *по направлению* к детектору, создают сигнал *повышенной* интенсивности. Напротив, если поверхность повернута в обратном направлении («от датчика»), то сигнал имеет меньшую величину. Сигналы, принятые *диаметрально противоположными* сегментами, сначала вычитаются, а затем усиливаются. В результате, контрастность изображения наклонных областей оказывается повышенной.
- (б) Если полученный всеми сегментами сигнал *суммируется*, то контраст изображения, связанный с топографией образца, понижен. В этом случае контраст обусловлен в основном различием *атомного веса*.

При использовании *отраженных электронов* (ОЭ) разрешающая способность обычно на порядок выше, чем при использовании *рентгеновского* сигнала. Тем не менее, она ниже, чем в случае *вторичных электронов*. Наличие прямой связи между разрешающей способностью прибора при использовании отраженных электронов и длиной их свободного пробега обычно не позволяет получить разрешение лучше 10-20 нм при ускоряющем напряжении 10-20 кэВ. ОЭ-изображение позволяет получить информацию о *распределении* фаз, отличающихся по плотности (рис. 4.36). В этом случае полученное изображение гораздо контрастнее, чем созданное вторичными электронами.

Рис. 4.36. Изображение, создаваемое отраженными электронами, определяется плотностью материала (атомным весом). Видны обогащенные ниобием интерметаллические фазы (яркие области) в матрице окиси алюминия (темные области).



4.3.4. Вторичные электроны

Электрический ток, появляющийся при облучении материала пучком электронов, обусловлен в основном эмиссией *вторичных электронов* с поверхности образца. *Коэффициент эмиссии вторичных электронов* определяется как количество электронов, выбитых из поверхности материала одним первичным электроном. Он *всегда* больше единицы и может достигать нескольких сотен. Энергия вторичных электронов обычно равна 10-50 эВ, но она может достигать и 200 эВ. По этой причине вторичные электроны легко отклоняются управляющей сеткой (запирающим напряжением) и собираются с очень высокой степенью эффективности (близкой к 100 %). Низкая кинетическая энергия вторичных электронов сильно ограничивает их длину свободного пробега. Как следствие, они могут покинуть образец, если появились очень близко к поверхности, на расстоянии не более 1-2 нм от нее. Поэтому при использовании сигнала вторичных электронов разрешающая способность микроскопа определяется лишь диаметром первичного пучка, а не рассеянием электронов в пучке.

4.3.4.1. Факторы, влияющие на вторичную эмиссию

Эмиссия *вторичных электронов* определяется четырьмя факторами:

- (а) *Работой выхода*. Ее определяют как энергию, которую нужно передать электрону, находящемуся на уровне Ферми, чтобы он смог покинуть материал. Типичные значения работы выхода равны нескольким эВ, причем она зависит как от *состава*, так и от *структуры* (упаковки атомов) поверхности. Работа выхода зависит от наличия *поверхностно адсорбированных атомов* и *загрязняющей пленки*.

- (б) *Энергией и интенсивностью пучка.* Казалось бы, увеличение энергии первичного электрона должно увеличивать количество вторичных электронов. Однако при этом уменьшаются потери энергии в приповерхностной области, и *доля* достигающих поверхность вторичных электронов уменьшается. С другой стороны, количество вторичных электронов всегда *прямо пропорционально* току первичного пучка.
- (в) *Плотностью образца.* Отметим, что плотность материала влияет на *коэффициент эмиссии вторичных электронов* не слишком сильно. Так как тяжелые материалы имеют небольшую длину свободного пробега, потери энергии в поверхностной области повышены. Это приводит к увеличению количества вторичных электронов. Наиболее ярко роль плотности проявляется при невысокой энергии пучка, когда длина свободного пробега сравнительно мала. Влияние вариации плотности маскируется поверхностной пленкой.
- (г) *Топографией поверхности.* Наиболее сильно на выход вторичных электронов влияют *неровности* поверхности. Выступающие из поверхности области (имеющие положительный радиус *кривизны*) имеют повышенный выход вторичных электронов. Напротив, в углублениях (*отрицательная кривизна*) выход вторичных электронов понижен вследствие их возврата в образец. Поскольку вторичные электроны попадают в ускоряющее электрическое поле, они достигают анода, даже если были выбиты из областей, находящихся вне его «зоны прямой видимости» (рис. 4.37). Использование вторичных электронов наилучшим образом подходит для изучений неровных поверхностей, что позволяет получить высокое решение и хорошую контрастность (рис. 4.38).

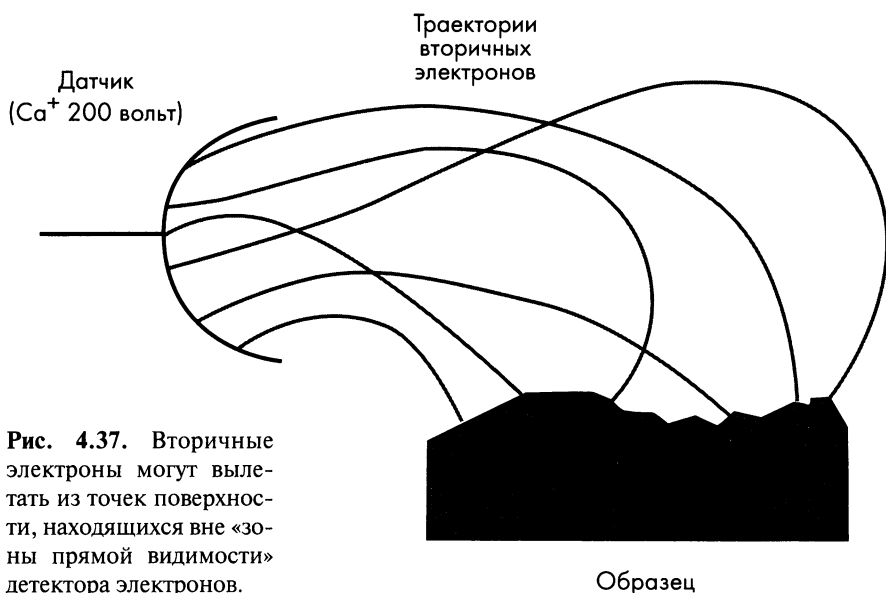


Рис. 4.37. Вторичные электроны могут вылетать из точек поверхности, находящихся вне «зоны прямой видимости» детектора электронов.

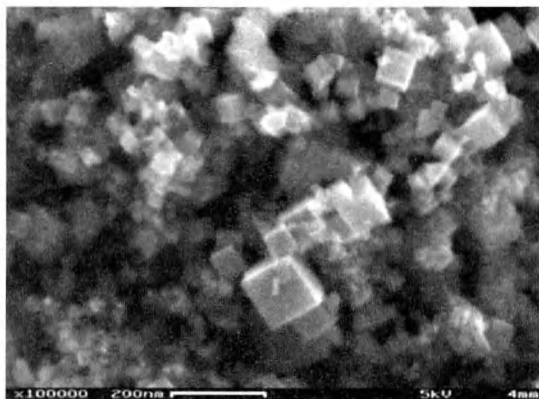


Рис. 4.38. Изображение наночастиц TiCN, создаваемое сигналом вторичных электронов.

4.3.4.2. Контраст изображения

Интерпретация создаваемого сигналом *вторичных электронов* изображения осложнена тем, что величина вторичного сигнала зависит от двух параметров. А именно, от *эффективности возбуждения* пучком вторичных электронов и вероятности их *выхода* из материала. Если образец достаточно плоский, *степень выхода* вторичных электронов зависит от работы выхода, а их *количество* определяется количеством первичных электронов в поверхностной области. Разделить эти процессы не представляется возможным. Для увеличения контраста изображения можно снизить *ускоряющее напряжение*, однако при этом может ухудшиться разрешение.

Сканирующие микроскопы с *эмиссионно-полевым источником электронов* при энергии пучка 200 эВ имеют нанометровое разрешение. Они позволяют получить чрезвычайно контрастное изображение вследствие вариации плотности или работы выхода. При столь низких энергиях пучка образец часто не покрывают проводящей пленкой. Контрастность изображения в этом случае связан лишь со свойствами материала и не маскируется нанесенным слоем.

Отметим, что неровности поверхности могут создавать проблемы. Выступающие детали могут захватывать вторичные электроны и экранировать углубления. *Повышенный* коэффициент эмиссии могут иметь и области, находящиеся по соседству с выступающими деталями, если они находятся от них на расстоянии порядка длины свободного пробега электронов. В результате, выступающие детали могут выглядеть крупнее, чем они есть на самом деле. Точно так же, и размер *темной* области, имеющей *отрицательную кривизну*, может превышать реальный размер углубления. Таким образом, *углубления* «затеняются», а *выступы* «осветляются», что может ввести в заблуждение, особенно при высоких степенях увеличения на пределе разрешения.



4.3.5. Альтернативные способы создания изображения

Помимо *трех основных* способов создания изображения (использующих *рентгеновское излучение, отраженные электроны и вторичные электроны*), имеются и другие специфические способы построения изображения. Здесь будут кратко обсуждены лишь два из них, а именно *катодолюминисценция* и *инициируемый ток*.

4.3.5.1. Катодолюминисценция

Под действием электронного пучка оптически активные материалы излучают видимый свет. Оптически активные области образца выглядят более яркими. Образец можно наблюдать при помощи *оптического микроскопа*, и разрешение в этом случае лимитируется длиной световой волны. Излучаемый свет собирают фотоприемником, усиливают, а изображение проектируют на монитор. В этом случае разрешение может быть заметно выше, чем в первом случае (т.е. быть заметно меньше длины световой волны).

4.3.5.2. Наведенный ток

Если образец электрически изолирован, то изображение можно построить, измеряя текущий через него ток. Пучок сканируют по поверхности образца, а монитор синхронно демонстрирует величину тока. Этот метод использовали для изучения полупроводников. Проводимость полупроводника чувствительна к структуре дефектов и концентрации примесей, что позволяет построить изображение. Второй способ состоит в помещении образца в электрическое поле. Электрическое поле может изменять как вторичный электронный сигнал, так и величину проводимости. Эти эффекты также могут использоваться для построения изображения высокого разрешения, но обсуждение этого вопроса выходит за пределы возможностей настоящей книги.

4.3.6. Подготовка образца

Наиболее важным требованием, предъявляемым к образцу в растровом электронном микроскопе, является отсутствие электростатической зарядки поверхности. Изменение поверхностного заряда изменяет выход вторичных электронов, снижает разрешающую способность и искажает изображение. Зарядки непроводящих образцов можно избежать, используя низкое напряжение пучка или покрывая образец тонкой проводящей пленкой. Еще одно требование состоит в том, что образец должен свободно помещаться в камеру, чтобы его можно было наклонять по отношению к пучку. Как отмечалось выше, обычно в камеру легко помещаются довольно крупные образцы (диаметром до 10 см).

Кроме этих требований, образцы должны быть стабильны в условиях вакуума и под действием электронного пучка. Они не должны иметь остатков органических веществ типа масла и жира, которые могут вести к появлению загрязняющей пленки на образце и осажаться в электрооптической системе и спектрометре. С поверхности образца удаляют свободные частицы при помощи подходящего растворителя, высушивая его затем теплым воздухом. Эти процедуры особенно важны при использовании низкого ускоряющего напряжения на пределе разрешения электронного растрового микроскопа. При напряжениях ниже 1 кВ почти все вторичные электроны испускаются приповерхностными областями образца. В этом случае единственным источником вторичных электронов становится поверхностное углеродное загрязнение!

4.3.6.1. Напыление покрытия

На поверхность образца для увеличения электропроводности и повышения контраста изображения обычно напыляют покрытие. В качестве покрытия обычно используют тяжелый металл или углерод. Напыляемый металл представляет собой поток отдельных ионов и мелких капель. В качестве металла обычно используют золото или сплав палладия, размер кристаллов которого равен лишь 5 нм. Эти металлы заметно улучшают контрастность изображения и влияют на разрешение лишь при самых высоких степенях увеличения. Однако они затрудняют химический микроанализ и не годятся, если требуется получить максимальное разрешение микроскопа. Углеродное покрытие имеет более мелкие частицы (размером приблизительно 2 нм), что ниже предела разрешения микроскопа. Недостатком углерода является то, что он не увеличивает контраст изображения. Его используют при микроанализе непроводящих материалов. Наилучшее решение проблемы электростатической зарядки образца всегда состоит в уменьшении ускоряющего напряжения.

4.3.6.2. Фрактография

Одной из основных областей применения растрового электронного микроскопа является исследование причин разрушения технических материалов. Его используют для фрактографического исследования (изучения поверхности разрушения) металлов, композиционных материалов с полимерными, керамическими или металлическими матрицами, а также полупроводниковых материалов и керамик (рис. 4.39). Этим методом исследовали и другие материалы (рис. 4.40).

Имеется несколько простых правил, которые нужно выполнять при использовании растрового электронного микроскопа при фрактографическом исследовании:

- (а) Нужно знать, из какого места разрушенной детали был вырезан образец.
- (б) Поверхность не должна повреждаться или изменяться при подготовке образца. Трудно представить, как часто две половины разрушенной детали совмещаются, в результате чего обе поверхности повреждаются и часто исчезают свидетельства причины разрушения.
- (в) Образец нужно вставлять в микроскоп так, чтобы легко было определить его ориентацию по отношению к осям перемещения предметного столика x -у и осям наклона образца (например, параллельно или перпендикулярно направлению распространения трещины). Некоторая предусмотрительность может сильно сэкономить время работы и упростить процесс анализа.

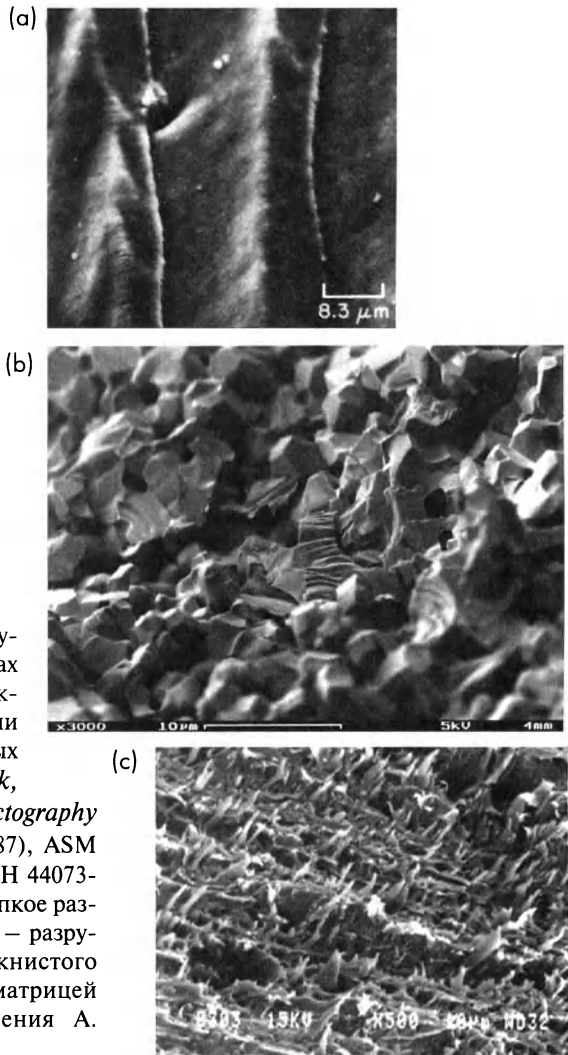


Рис. 4.39. Поверхности разрушения технических материалах в растровом электронном микроскопе: (а) – разрушение стали при механических усталостных испытаниях (*Metals Handbook, Eighth Edition, Vol. 9, Fractography and Atlas of Tractograph* (1987), ASM International, Materials Park, OH 44073-0002, p. 69 (Рис. 16)); (б) – хрупкое разрушение пористого TiCN; (с) – разрушение армированного волокнистого композита с полимерной матрицей (воспроизводится с разрешения А. Siegmann).

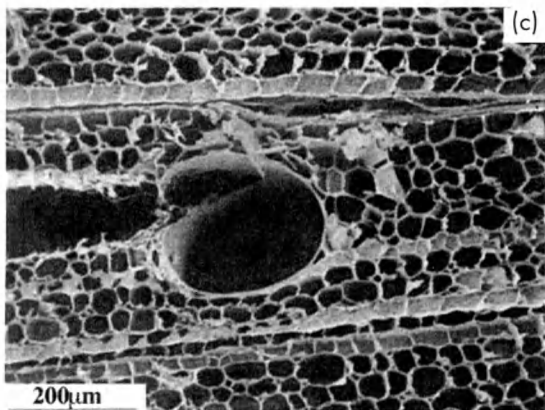
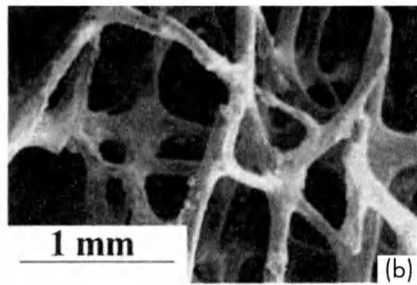
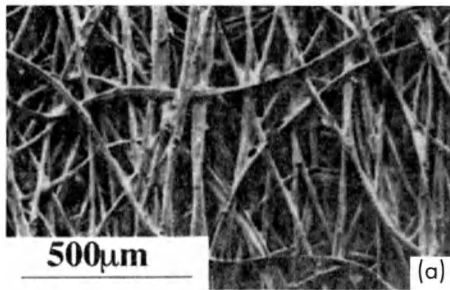


Рис. 4.40. Использование рас-
трового электронного микро-
скопа для изучения структу-
ры различных материалов: (a)
— бумага; (b) — кость; (c) —
древесина. Из *Cellular Solids;
Structure and Properties*, L. J.
Gibson and M. F. Ashby, Perga-
mon Press.

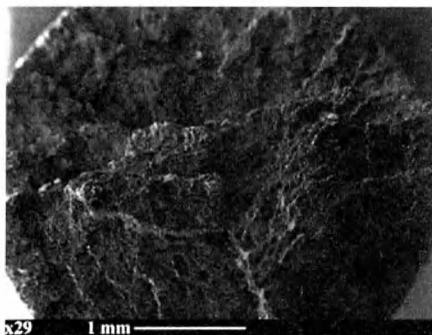
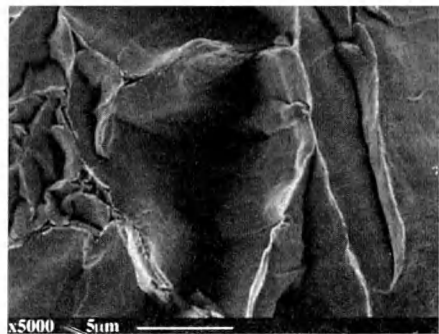
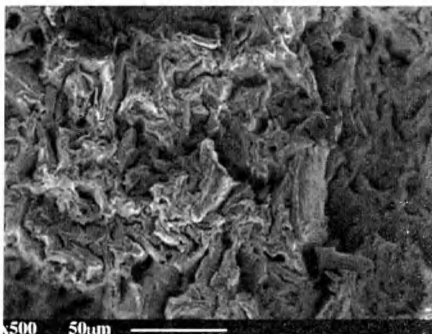


Рис. 4.41. Поверхность пластического
разрушения молибдена при различных
степенях увеличений. Изображения
дают представление об общей картине
и мелких деталях поверхности разру-
шения.



(г) Изображения нужно регистрировать в полном диапазоне степеней увеличений, выявляющих структурные детали поверхности на макро-, мезо- и микроуровнях. Особенно важно связать наблюдаемые детали с результатами других наблюдений. Если эти наблюдения просто визуальные, то начинать работу следует с малых степеней увеличений растрового микроскопа (20х). Полезно начинать работу с быстрого осмотра всей поверхности образца при различных увеличениях, и только после этого приступать к регистрации ряда изображений, описывая геометрическое положение особенностей при более высоких увеличениях по отношению к меньшему увеличению и к деталям, видимым невооруженным глазом. При последовательном возрастании увеличения в три раза приблизительно 10% поверхности на предыдущем снимке соответствует всей области при более высоком увеличении (рис. 4.41).

4.3.6.3. Стереоскопическое изображение

Растровый электронный микроскоп имеет уникальную глубину резкости. Эту способность можно использовать для создания стереоизображения, регистрируя два изображения одной области. Стереопарой называют два изображения поверхности, полученные из двух близких точек. Аналогично стереоскопическое изображение создается левым и правым глазами (рис. 4.42).

Для получения стереоскопического изображения в растровом электронном микроскопе было построено несколько промышленных систем. В них используется боковое смещение оси пучка электронов относительно осей x или y . Эти системы никогда не были особенно популярны, поскольку можно легко получить два изображения путем наклона образца, не затрагивая работы управляющей линзы.

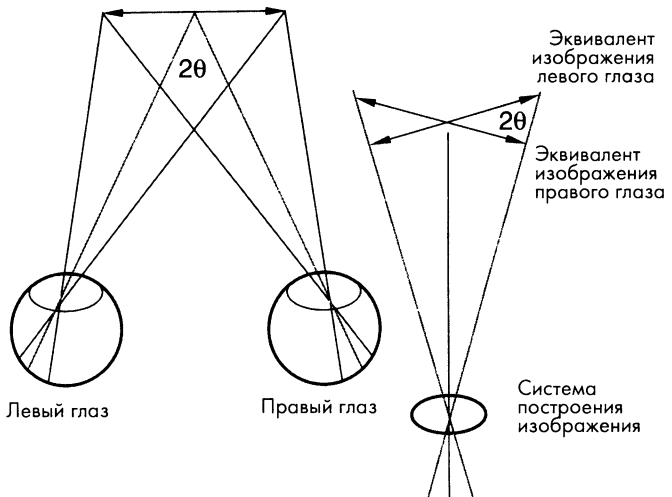


Рис. 4.42. Изображения, создаваемые левым и правым глазом (а) эквивалентны паре изображений, регистрируемых до и после наклона образца на определенный угол (б).

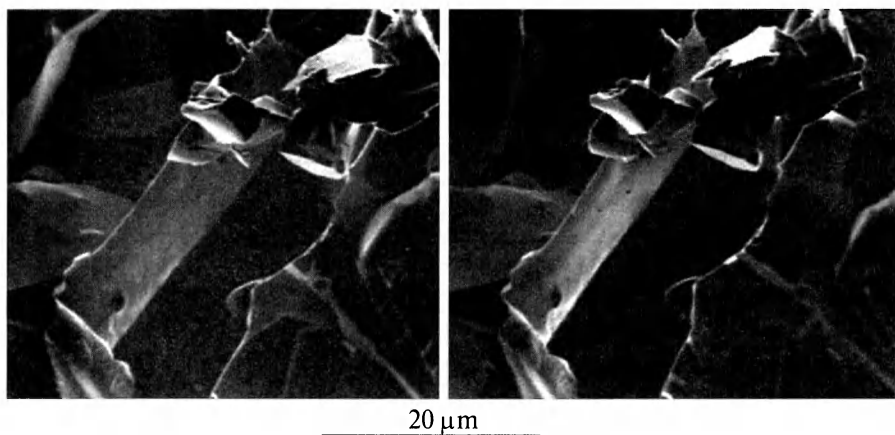


Рис. 4.43. Стереопара, демонстрирующая поверхность хрупкого разрушения. Расположите стереопару на расстоянии удобного чтения и сфокусируйте глаза на удаленный предмет над страницей. Два изображения должны слиться в одно трехмерное изображение поверхности. Отметим, что большинству читателей с первой попытки это не удастся, а некоторые вообще неспособны рассматривать стереопару без специального оборудования.

Если экран микроскопа расположен на расстоянии 30 см от глаз (расстоянии удобного чтения), а расстояние между глазами равно 5–6 см, то угол наклона образца, при котором создается впечатление глубины, идентичное полученному глазами, равен $\pm 12^\circ$. Действительно, в этом случае увеличение по глубине равно боковому увеличению изображения. Углы наклона менее 12° дают меньшее ощущение глубины, что может быть полезно для изучения шероховатых поверхностей. Напротив, углы наклона более 12° усиливают ощущение глубины, что удобно в случае весьма ровных поверхностей. Пример стереопары приведен на рис. 4.43.

Стереопары при некоторой практике можно рассматривать с расстояния наилучшего чтения без дополнительных приспособлений, фокусируя глаза на бесконечность. Обычно же используют стандартные системы стереовидения, которые дают удивительную информацию «по глубине» образца, незаметную на плоскостном изображении.

4.3.6.4. Измерение параллакса

Помимо визуального воздействия, стереопары позволяют получить количественную информацию о структуре материала «по глубине». Это делают путем измерения горизонтального смещения особенностей, проектируемых на перпендикуляр к оси наклона двух стереоизображений (рис. 4.44). Это смещение называют параллаксом, который описывается следующим выражением:

$$x_L - x_R = 2h \cos \theta \quad (4.21)$$

где x_L и x_R – проекции на перпендикуляр к оси наклона (y), h – разница «высоты» двух деталей по оси пучка, и $\pm\theta$ – углы поворота образца относительно пучка.

Измерение параллакса позволяет измерить толщину нанесенной пленки, высоту сдвиговых ступеней и т.д. Оно использовалось для оценки шероховатости поверхностей и для измерения фрактальной размерности поверхности разрушения.

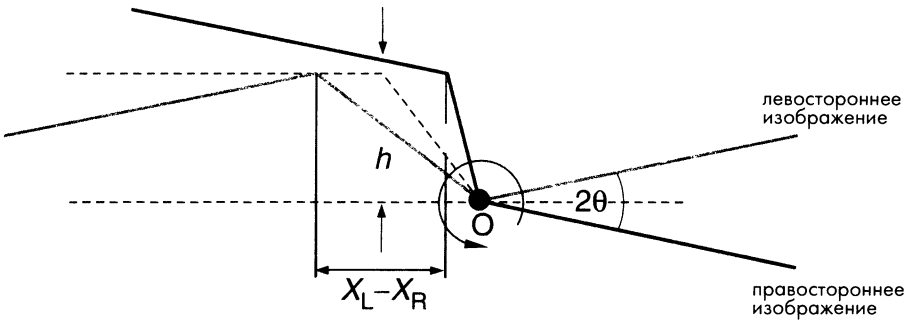


Рис. 4.44. Схема, поясняющая параллакс. Расстояние между проекцией двух точек в стереопаре на ось симметрии связана с разницей высот детали.

4.4. Заключение

В просвечивающем электронном микроскопе неупругим рассеянием электронов можно пренебречь в связи с малой толщиной образца. Прошедшие через образец электроны с помощью электромагнитных линз формируют изображение на флуоресцентном экране или фотопленке.

В растровом электронном микроскопе пучок электронов фокусируют в тонкий пучок, который неупруго взаимодействует с образцом. Образовавшийся в результате этого взаимодействия сигнал собирают и усиливают. Изображение формируют путем сканирования пучка по поверхности образца как на телеэкране, а полученный сигнал синхронно показывают на мониторе. Обычно сигнал представляет собой ток выбитых из образца вторичных электронов. Однако можно использовать характеристический рентген, высокоэнергетичные отраженные электроны, люминисцентное излучение и инициированный пучком ток образца.

Следует различать *оптическое* изображение, получаемое фокусировкой упруго рассеянных электронов в просвечивающем микроскопе, от изображения, формируемого «точка за точкой» по мере сканирования пучка по поверхности образца в растровом микроскопе.

Длина волны электронов в электронном микроскопе значительно короче межатомного расстояния, и поэтому получить изображение атомной решетки потенциально возможно. Электромагнитные линзы

нельзя считать тонкими, поскольку они действуют на электроны практически на всем их пути в микроскопе. По этой причине они имеют неидеальную фокусировку, для улучшения которой угол расхождения пучка (апертура) составляет доли градуса. Основными дефектами фокусировки линзы являются сферическая и хроматическая аберрация и астигматизм. При увеличении апертуры объектива дифракционный предел разрешения улучшается, а аберрационный предел ухудшается. Оптимальная апертура объектива обычно лежит в интервале $10^{-3} - 10^{-2}$ радиан. Для предотвращения рассеяния пучка в колонне микроскопа необходим высокий вакуум. Кроме того, требуются высокая стабильность напряжения источника электронов (для получения монохроматического пучка) и электромагнитных линз (для сохранения фокусировки).

Чтобы избежать неупругого рассеяния пучка, толщина образцов для электронного просвечивающего микроскопа не должна превышать 100 нм. Поэтому подготовка образца имеет критическое значение. Используют механические, химические и электрохимические методы подготовки. Заключительной стадией подготовки часто является ионное травление, при котором атомы удаляют с поверхности пучком ионов инертного газа. Чтобы избежать зарядки поверхности непроводящих материалов, на образец наносят проводящее покрытие. Иногда морфологию поверхности изучают путем создания реплики (отпечатка) образца.

Контраст изображения в электронном просвечивающем микроскопе может быть связан с атомной массой мишени, дифракцией пучка, фазовым контрастом, обусловленным интерференцией дифрагированных пучков. В биологических образцах контраст изображения обычно обусловлен массой и толщиной образца. Чтобы увеличить контраст изображения, образцы окрашивают тяжелыми металлами. Изучение дифрактограмм позволяет обнаружить дефекты кристаллической решетки. Если микроскоп имеет достаточную разрешающую способность, периодические решетки можно изучать методом фазового контраста. Изменения периодичности решетки на границах фаз анализировать можно с помощью моделирования.

Качественно дифрактограммы можно анализировать, используя кинематическую теорию дифракции. Амплитуда дифрагированного пучка в этом приближении зависит от суммы двух членов. Первый описывает отклонение угла рассеяния от точного брегговского значения, а второй учитывает смещение атомов вблизи дефекта. Влияние этих факторов описывают амплитудно-фазовыми диаграммами. Их используют также для качественного описания влияния на контраст дифрактограмм дефектов упаковки, границ двойников, краевых и винтовых дислокаций, а также небольших кластеров дефектов.

Динамическая теория дифракции, учитывающая поглощение пучка, позволяет интерпретировать дифрактограммы не только качественно,

но и количественно. Однако она требует большого опыта работы на микроскопе и интерпретации дифрактограмм.

Когерентно дифрагированные пучки в поле электромагнитных линз имеют различный оптический путь. Этот путь описывают функцией передачи контраст. Периодическую дифрактограмму решетки нельзя интерпретировать как непосредственную проекцию решетки на плоскость изображения. Тем не менее, при небольшом недофокусировании изображения (называемым фокусом Шерцера) происходит компенсация связанного с линзами изменения фазы. Поэтому изображение тонких образцов действительно может соответствовать прямой проекции кристаллической решетки. Моделирование структуры решетки на основании дифрактограмм позволяет определить параметры решетки с точностью, превышающей доли межатомного расстояния.

В *растровом электронном микроскопе* диаметр пучка может быть снижен до 2 нм. К сожалению, при этом приходится сильно уменьшать его ток. Чтобы увеличить сигнал, иногда диаметр пучка увеличивают до 1 мкм. В частности, если используют рентгеновский сигнал, так как поперечное сечение возбуждения рентгена мало, а разрешение лимитируется статистикой подсчета событий и длиной свободного пробега электронов в материале мишени.

Характеристический рентгеновский сигнал позволяет определить полный химический состав образца (глава 5). Его можно использовать и просто для поиска какого-либо элемента. Рентген обычно излучается объемом материала размером порядка 1 мкм, соответствующим глубине свободного пробега электронов. Рентгеновский сигнал может быть представлен тремя различными способами: 1) в виде *спектра*, демонстрирующего зависимость интенсивности сигнала от энергии или длины волны; 2) в виде линии сканирования, демонстрирующей зависимость интенсивности сигнала определенного элемента от координаты (например, поперек границы раздела фаз); 3) элементной карты, демонстрирующей распределение некоторого химического элемента по выбранной области.

Созданное отраженными электронами изображение отражает плотность образца, а не только топологию поверхности. Изображение можно также строить и на основании инициируемого пучком электрического тока или катодolumинисценции. Однако обычно оно создается сигналом вторичных электронов. Это обусловлено двумя причинами. Количество вторичных электронов намного выше количества первичных, а собираются они с эффективностью почти 100 %. Кроме того, вторичные электроны выбиваются лишь из очень тонкого поверхностного слоя образца, и поэтому разрешение очень высоко. В результате, сигнал очень сильный, а разрешение лимитируется лишь диаметром первичного пучка.

Подготовка образца для растрового электронного микроскопа очень проста. Однако нужно помнить, что пучок может повредить некоторые материалы (особенно полимеры и биологические ткани) и вызвать их загрязнение. Обычно для предотвращения зарядки образца его покрывают тонким проводящим слоем, который часто также увеличивает контрастность изображения. Вообще, контраст связан как с топологией поверхности образца, так и с изменениями плотности.

Наклоняя образец и регистрируя два изображения, можно создать имеющее ощущение глубины стереоизображение. В результате, растровый электронный микроскоп создает трехмерное изображение. Кроме того, точное измерение боковых смещений (параллакса) позволяет определить смещение вдоль оптической оси.

4.5. Примеры

Продемонстрируем применение просвечивающего и растрового электронного микроскопов для изучения поликристаллической окиси алюминия и тонких слоев $Al/TiN/Ti$, нанесенных на подложку SiO_2 . Сначала рассмотрим поликристаллическую окись алюминия. Определим пористость, размер зерен и наличие мелких вторичных фаз на границе зерен.

Размер зерен и пор проще всего определить при помощи растрового электронного микроскопа растрового электронного микроскопа. Однако обнаружить мелкие вторичные кристаллические или стеклообразные частицы при помощи растрового электронного микроскопа не удастся, и для этой цели используем просвечивающий электронный микроскоп.

Образцы для растрового электронного микроскопа можно подготовить двумя способами. Первый состоит в механической полировке, постепенно уменьшая размер частиц образива до субмикронного уровня. После этого проводят тепловое травление, в результате которого на границах зерен формируются углубления. Второй способ состоит в разрушении образца. Окись алюминия электрический ток не проводит, и обычно образцы покрывают проводящей пленкой. Однако в случае микроскопа с эмиссионно-полевым источником электронов можно не наносить покрытие, используя низкое ускоряющее напряжение.

Рис. 4.45 демонстрирует поверхность полированной и термически травленной окиси алюминия. Первое изображение получено при ускоряющем напряжении 5 кВ, а второе – при 20 кВ. Использование высокого ускоряющего напряжения (20 кВ) ведет к зарядке поверхности образца, которая влияет как на коэффициент вторичной эмиссии, так и на траекторию электронов. Изображение в этом случае имеет низкое качество. При ускоряющем напряжении 5 кВ ток первичного пучка компенсируется током вторичных и отраженных электронов, и зарядка незначительна, а изображение более четкое.

Если ускоряющее напряжение невелико, вторичные электроны выбиваются лишь в тонких приповерхностных областях образца. Эти электроны называют вторичными электронами типа SE1. При использовании эмиссионно-полевой пушки и специального детектора вторичных электронов (обсуждается ниже) можно обнаружить даже небольшое количество SE1 электронов (рис.4.46). На этом рисунке разрешены мелкие канавки, образовавшиеся при тепловом травлении, поскольку сигнал практически не содержит электронов, выбитых значительно ниже поверхности.

Если ускоряющее напряжение равно нескольким сотням вольт, вторичные электроны могут выбиваться не только с поверхности образца (SE1 электроны), но и из более глубоких областей (SE2 электроны). Кроме того, вторичный электронный сигнал вызывается отраженными электронами и электронами, попадающими в корпус микроскопа, колонну или держатель образца (SE3 электроны). Детектор вторичных электронов обычно расположен в камере, выше и сбоку от образца, так что SE3 электроны вносят вклад в фоновый сигнал.

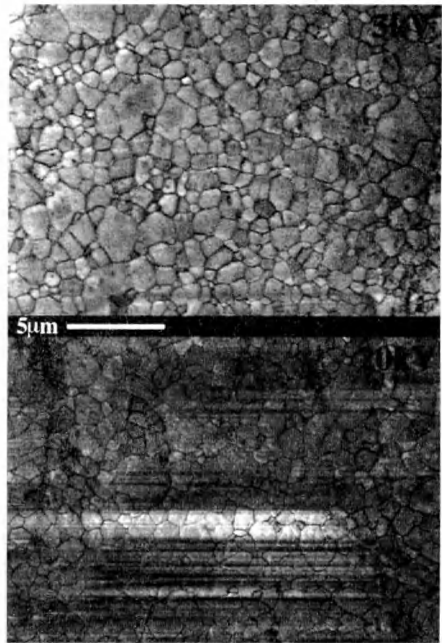


Рис. 4.45. Поверхность термически травленной окиси алюминия в растровом электронном микроскопе. Изображение создано вторичными электронами при ускоряющем напряжении 5 кВ (а) и 20 кВ (б). Образец проводящим слоем не покрывался.

Рис. 4.46. Канавки на поверхности окиси алюминия. Изображение создано SE1 электронами. Использованы эмиссионно-полевая пушка и специальный детектор вторичных электронов.



Однако кольцевой детектор вторичных электронов может быть помещен непосредственно над образцом так, чтобы экранировались SE3 электроны, что улучшает контраст, и разрешение. К сожалению, в этом случае теряется часть тени, связанной с поверхностной топологией и создающей ощущение трехмерности изображения, поскольку детектор находится *выше* образца, а не в стороне от него, как при использовании обычного датчика вторичных электронов (рис. 4.47). Некоторые сканирующие микроскопы позволяют смешивать сигналы датчиков обоих типов для оптимизации разрешения и контрастности изображения.

Вернемся к нашему образцу окиси алюминия. На рис. 4.48 представлено изображение, полученное при ускоряющем напряжении 5 кВ. Хорошо видны межзеренные границы, которые имеют вид углублений. Используя описанные в главе 1 методы, легко определить средний размер зерна (см. также главу 7).

Рис. 4.49 демонстрирует поверхность разрушения того же образца окиси алюминия. Ясно видны следы двух механизмов разрушения, а именно *межзеренного* и *внутризеренного* разрушения. *Межзеренное* разрушение приводит к появлению плоских плоскостей *скола*, создающих резко контрастное изображение. На границе зерен и внутри них видны поры.

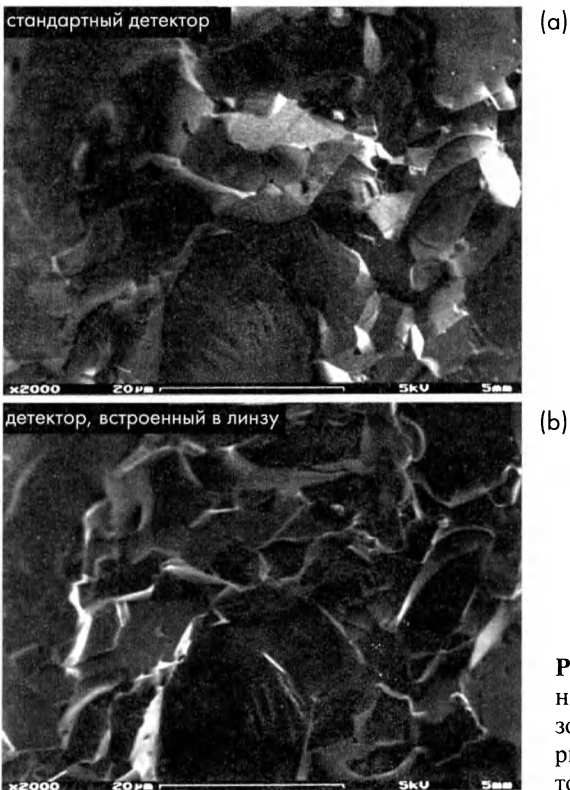


Рис. 4.47. Поверхность разрушения окиси алюминия. Использовался обычный детектор вторичных электронов (а) и детектор, встроенный «в линзу» (b).



Рис. 4.48. Изображение термически травленной окиси алюминия в растровом электронном микроскопе.

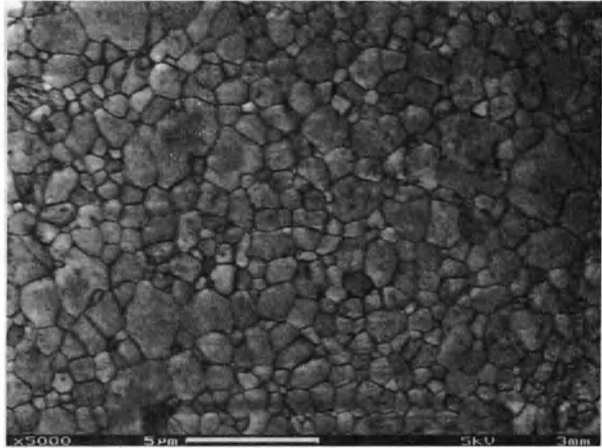
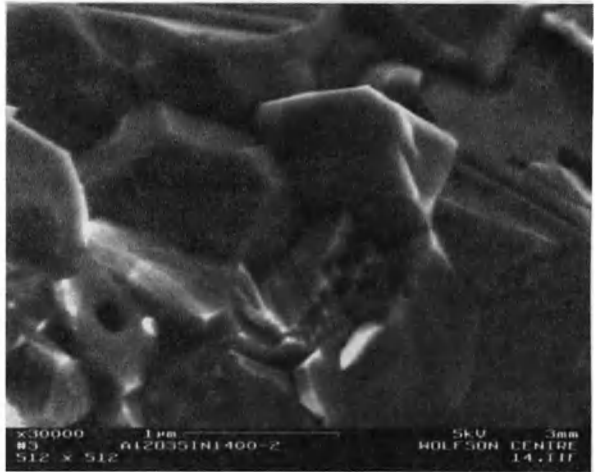


Рис. 4.49. Поверхность разрушения окиси алюминия в растровом электронном микроскопе, демонстрирующая межзеренный скол, внутризеренное разрушение и поры на границе и внутри зерен.



Для изучения межзеренных границ используем просвечивающий электронный микроскоп. Для получения тонкой пластинки толщиной 600 мкм разрежем керамику алмазной пилой. Диаметр образца для просвечивающего электронного микроскопа ограничен 3,0 мм, и плоский диск диаметром 3,0 мм и толщиной 600 мкм будет разрезаться кольцевым сверхзвуковым инструментом. После этого толщину диска механически уменьшаем приблизительно до 80 мкм, используя алмазный полирующий порошок. Затем диск обрабатываем ионным травлением до получения в его центре отверстия. Чтобы отверстие было получено в центре диска, в нем механически делаем «углубление» толщиной приблизительно 30 мкм. Наконец, применяем ионное травление аргоном в течение приблизительно 6⁰ минут при напряжении 5 кВ. Пучок направляем под углом 60° на верхнюю и нижнюю поверхности образца (рис. 4.50). После этого непроводящие образцы покрываем слоем углерода толщиной примерно 10 нм.

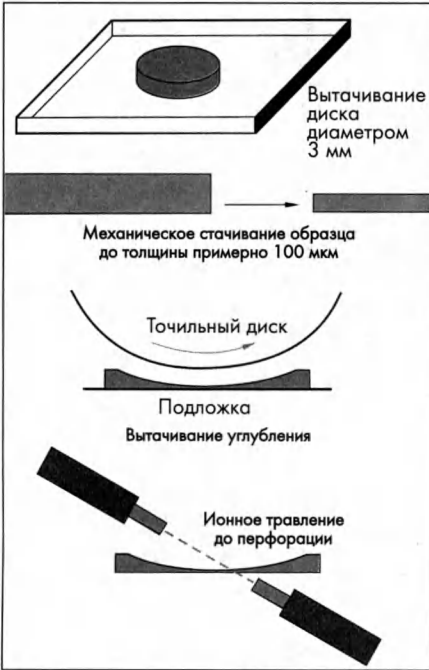


Рис. 4.50. Схематическое изображение процесса подготовки образца для ПЭМ.



Рис. 4.51. Полученное методом дифракционного контраста изображение в светлом поле окиси алюминия, наполненной частицами SiC.

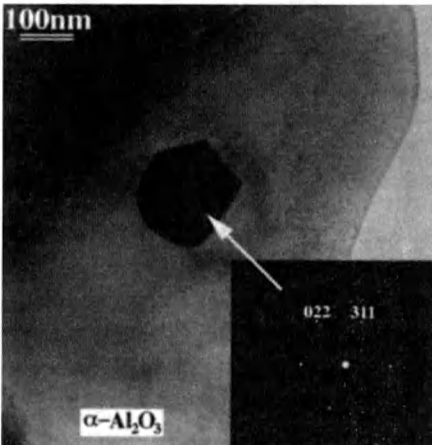


Рис. 4.52. Частица AlNb_2 внутри зерна окиси алюминия. Изображение получено методом дифракционного контраста в светлом поле просвечивающего электронного микроскопа. Микрокристалл AlNb_2 ориентирован вдоль зональной оси с «малым индексом», и поэтому в светлом поле частица выглядит темной.

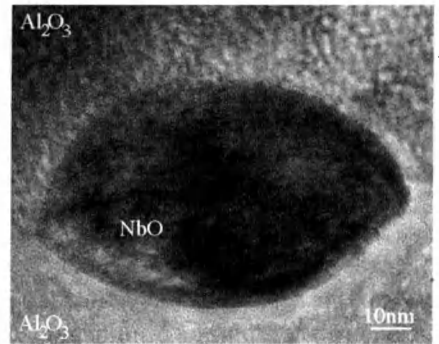


Рис. 4.53. Изображение частицы NbO между двумя зернами окиси алюминия в просвечивающем электронном микроскопе. Фазовая контрастность и массовая плотность окиси алюминия и NbO различна.

Рис. 4.51 демонстрирует изображение окиси алюминия, полученное в светлом поле электронного просвечивающего микроскопа при ускоряющем напряжении 200 кВ. Использовался метод дифракционного контраста при малой апертуре объектива для исключения дифрагировавших пучков. Поликристаллическая окись алюминия содержит субмикронные частицы SiC . Изменения контрастности обусловлены различной кристаллографической ориентацией индивидуальных зерен, а также сетью дислокаций в одном из зерен окиси алюминия. Если некоторое

зерно ориентировано вдоль зональной оси с «малым индексом», на дифрактограмме Кикучи в светлом поле это зерно будет темным. Пример приведен на рис.4.52, на котором видна частица $AlNb_2$, расположенная внутри зерна окиси алюминия. Мы можем получить создаваемое некоторым рефлексом изображение в темном поле. В этом случае дифрагирующее зерно будет светлее своих соседей.

Частицы вторичных фаз на границе зерен можно обнаружить несколькими способами. Первый состоит в получении изображения с высокой степенью увеличения в светлом поле. Вторичные фазы формируют матрицу, которая создает массовый контраст и может выглядеть более светлой или более темной. Рис. 4.53 демонстрирует частицы NbO в межзеренных областях в поликристаллической окиси алюминия. Аморфная фаза на границе зерен в темном поле выглядит более светлой. Изображение получают, собирая сигнал диффузно рассеянных аморфным материалом электронов. Если стеклообразная граница зерен параллельна пучку, она выглядит светлее соседних кристаллических зерен. Если предел разрешения ПЭМ достаточно высок и позволяет обнаружить плоскости кристаллической окиси алюминия, можно использовать метод фазового контраста. Для получения изображения решетки пучок должен быть направлен точно вдоль зональной оси с «низким индексом». Для получения изображения решетки границы зерен, *оба* зерна должны быть ориентированы вдоль зоны с низкими индексами, а их граница должна быть параллельна пучку. Это очень жесткое условие, и его выполнить чрезвычайно трудно, если только не выполняются специальные условия ориентации зерен. Рис. 4.54 демонстрирует изображение решетки близнецов окиси алюминия, ориентированных вдоль зональной оси с низким индексом, а плоскость границы которых $\bar{1}012$ параллельна пучку.

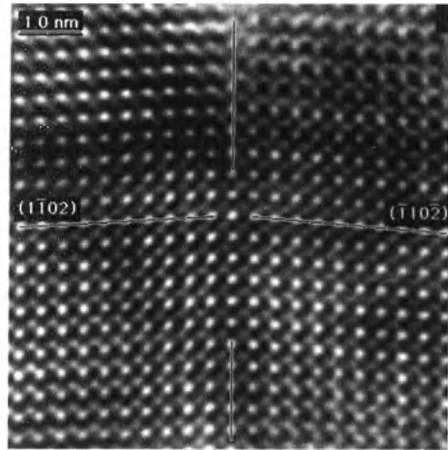


Рис. 4.54. Изображение решетки ромбоэдрических близнецов в окиси алюминия.

В некоторых случаях информацию о желобках и размерах мелких включений вторичных фаз на границе зерен можно получить, направив пучок параллельно границе раздела, если по крайней мере одно из зерен направлено вдоль зональной оси. Рис. 4.55 демонстрирует изображение решетки частицы SiC , расположенной внутри зерна окиси алюминия. В области окиси алюминия четко наблюдается решетка. Напротив, в пределах частицы SiC видны лишь муаровые полосы, поскольку она не ориентирована вдоль оси с низким зональным индексом. Рассмотрим химическое осаждение алюминия на подложку TiN , когда появляются первые зародыши новой фазы.

Подготовка этих образцов для растрового электронного микроскопа проста, поскольку алюминий проводит электрический ток. Однако зародыши алюминия очень мелкие и их можно увидеть лишь при самом высоком увеличении, используя низкое ускоряющее напряжение, когда вторичные электроны появляются лишь в поверхностном слое.

Качество изображения в этом случае ограничивается «подгоранием» поверхности. На рис. 4.56 приведено изображение растровом электронном микроскопе (использован встроенный «в линзу» детектор вторичных электронов). Центральную область на рисунке облучали пучком электронов в течение 30 с, после чего увеличение последовательно уменьшали. Таким образом, внешние области на рис. 4.56 подвергались меньшему облучению, чем внутренние, и их подгорание не столь значительно. Прогрессирующее загрязнение при увеличении дозы облучения вполне очевидно. Загрязнение можно удалить тремя способами: (а) плазменным травлением перед помещением образца в микроскоп, (б) протиркой смоченным в этаноле тампоном для удаления жира и масел, и (с) нагреванием выше 100°C для удаления поглощенной воды. Так как нагрев образца электронным пучком может изменять морфологию алюминия, изображение следует регистрировать очень быстро.

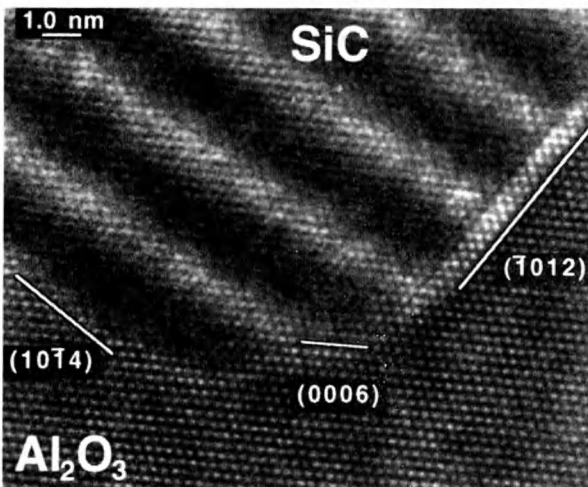


Рис. 4.55. Изображение решетки частицы SiC внутри зерна окиси алюминия. Пучок направлен вдоль зональной оси с «низким индексом» зерна окиси алюминия. Внутри частицы SiC наблюдаются муаровые полосы вследствие интерференции сигнала окиси алюминия и SiC (в направлении пучка).

Рис. 4.56. Изображение частиц Al на подложке TiN в растровом электронном микроскопе. Центральную область облучали пучком электронов в течение приблизительно 30 с, после чего увеличение последовательно уменьшали. Увеличение толщины загрязнения в центральной области снижает контраст изображения.

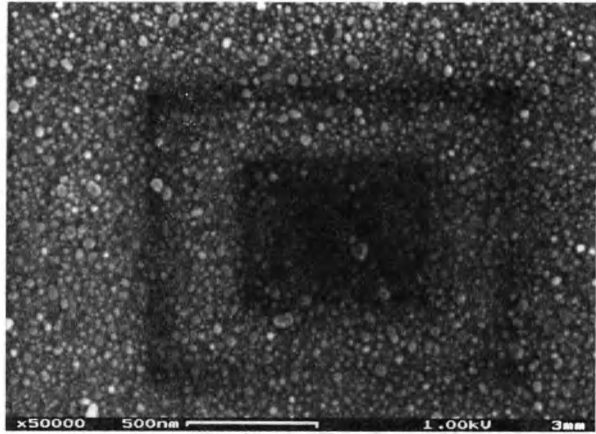
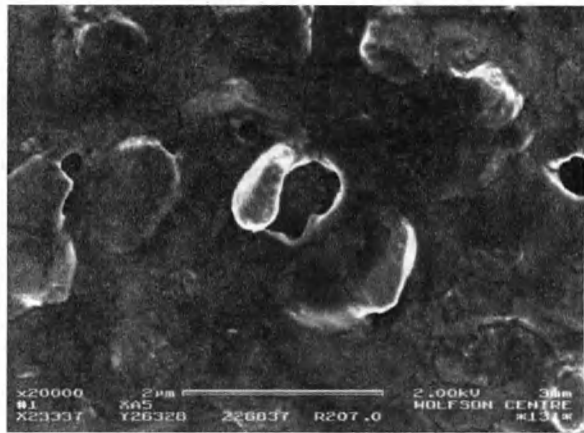


Рис. 4.57. Растровое электронное изображение толстой пленки Al . Поверхность относительно грубая; видны открытые поры.



Морфология толстой алюминиевой пленки на завершающей стадии осаждения сильно отличается от ее морфологии на начальных стадиях. На рис. 4.57 видны появившиеся в процессе осаждения поры. Эти поры изменяют как электрические, так и оптические свойства алюминия.

Растровый электронный микроскоп можно использовать для изучения поперечного сечения образцов. Рис. 4.58 демонстрирует поверхность разрушения образца. Видна пленка алюминия на подложке $TiN/Ti/SiO_2/Si$. Видна также закрытая пора, которую не удалось бы обнаружить, изучая поверхность образца.

Толщина различных пленок в этом образце находится на пределе разрешения растрового электронного микроскопа, и поэтому для более полного описания структуры материала нужно использовать просвечивающий микроскоп. При помощи просвечивающего электронного микроскопа можно изучать лишь очень тонкие образцы. В случае многослойных материалов нельзя применять химическую или электрохимическую обработку, так как слои имеют различную скорость травления. Единственным хорошим методом подготовки таких образцов является ионное травление.

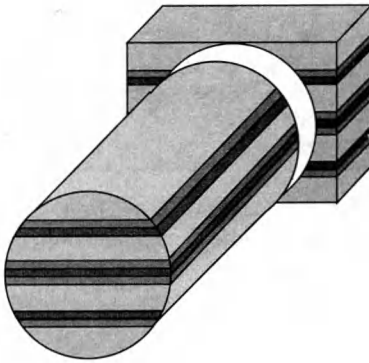


Рис. 4.58. Поверхность разрыва многослойного образца, состоящего из гофрированной кремниевой подложки, на которую нанесены слои *Al/TiN/Ti*. Видны открытая пора и следы пластической деформации алюминия.

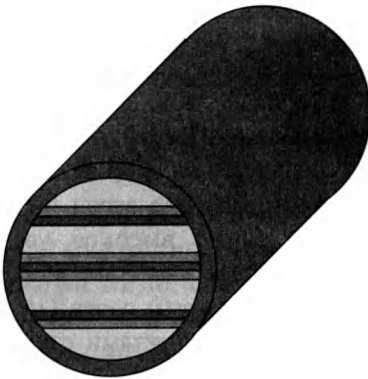
Чтобы область перфорации при ионном травлении была вблизи границы раздела, нужно склеить четыре образца, причем одна пара клеится «лицом к лицу» как показано на рис. 4.59. Ширина образца должна быть не менее 3 мм, и поэтому к нему приклеили еще две кремниевых подложки (толщиной 300 мкм). После этого образец разрезали ультразвуковой пилой и получили цилиндр, который затем вклеили внутрь тонкостенной медной трубки внешним диаметром 3 мм. После отверждения клея образец разрезали алмазной пилой на тонкие пластины. Затем эти пластины механически сточили до толщины 100 мкм и обработали диском так, чтобы толщина в их середине уменьшилась до 20 мкм. После этого образцы подвергли ионному травлению до перфорации. Склеивание образцов 'лицом к лицу' как показано на рис. 4.59 приводит к тому, что границы раздела оказываются вблизи центра образца. В результате последующей механической и ионной обработок перфорация происходит вблизи центра образца. На первый взгляд эта процедура кажется трудоемкой, но при наличии практики время подготовки становится вполне разумным.



Рис. 4.59. Схема изображение подготовки образца для ПЭМ.



Стержень диаметром 2,8 мм
высверливается из образца



Стержень диаметром 2,8 мм по-
мещают внутрь
металлической трубки
внешним диаметром 3 мм.



Из стержня вырезают тонкие
пластинки и механически
стачивают до толщины
примерно 100 мкм

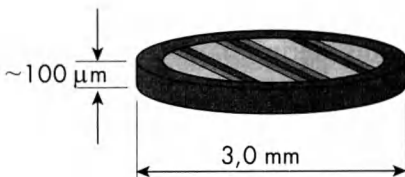


Рис. 4.59. Схематическое изобра-
жение процесса подготовки об-
разца для ПЭМ. (Продолжение)



Рис. 4.60. Изображение многослойного образца $Al/TiN/Ti/SiO_2/Si$ в светлом поле просвечивающего электронного микроскопа при малом увеличении. Видны отдельные зерна Al , а также открытые и закрытые поры в слое Al .



Рис. 4.61. Больше увеличение того же многослойного композита в просвечивающем электронном микроскопе. Наблюдается фазовый контраст в области границы раздела слоев TiN и Ti .

На рис. 4.60 приведено изображение образца $Al/TiN/Ti/SiO_2/Si$ в светлом поле просвечивающего электронного микроскопа. Видны отдельные зерна алюминия а также открытые и закрытые поры в пленке алюминия. После этого легко оценить размер зерен и плотность пор. Более высокое увеличение (рис. 4.61) выявляет морфологию мелкозернистых слоев TiN и Ti . Основными дефектами структуры на рис. 4.61 являются границы зерен, которые позволяют определить средний размер зерен TiN и Ti . Рис. 4.61 представляет проекцию сравнительно толстой трехмерной структуры на плоскость изображения. Более подробно проблема наложения структурных особенностей в плоскости изображения обсуждается в главе 7.

Рис. 4.62 демонстрирует ПЭМ изображение того же образца алюминия. Пучок ориентирован вдоль зональной оси $[110]$. Алюминиевый пленка имеет сильную $\langle 110 \rangle$ текстуру, а плоскости $\{111\}$ ориентированы параллельно границе раздела. Наличие угла между зернами алюминия и зональной осью $[110]$ приводит к ориентации границы раздела параллельно оси пучка. Имеется несколько причин изменения контрастности в алюминиевом зерне, показанном на рис. 4.62. Во-первых, это изменение толщины от границы раздела до края образца. Толщину образца в любой области можно определить путем сравнения экспериментального и моделируемого изображений, если известна величина дефокуса объектива и имеется карта «дефокус-толщина» (рис. 4.63).

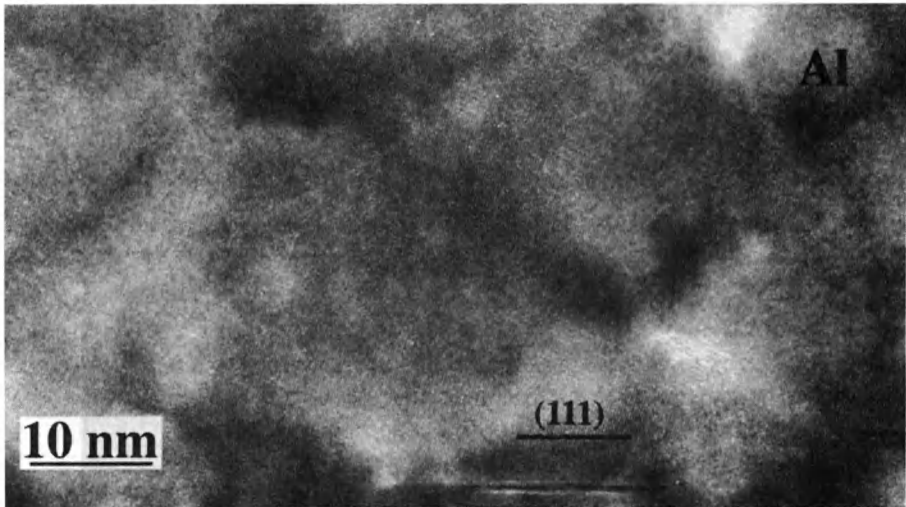


Рис. 4.62. ПЭМ-изображение высокого разрешения зерна алюминия, ориентированного вдоль зональной оси [110].

Дополнительными причинами изменения контрастности на рис. 4.62 являются изгиб, связанный с остаточными напряжениями, а также дислокации. Дефект упаковки в алюминиевом зерне около границы раздела виден на рис. 4.64. Он находится в плоскости {111} и параллелен границе раздела. Дефект сформировался при осаждении пленки, и предположительно, он влияет на электрические свойства образца.

Рис. 4.65 демонстрирует еще большее увеличение той же области границы раздела. Наблюдаются решетка алюминия вдоль зональной оси [110] и зерно TiN . На рис. 4.66 показано изображение решетки границы раздела $Al/TiN/Ti$, демонстрирующее связь ориентации зерна алюминия со смежным TiN . Вероятно, это область зарождения зерна Al , которое затем росло по ширине и толщине.

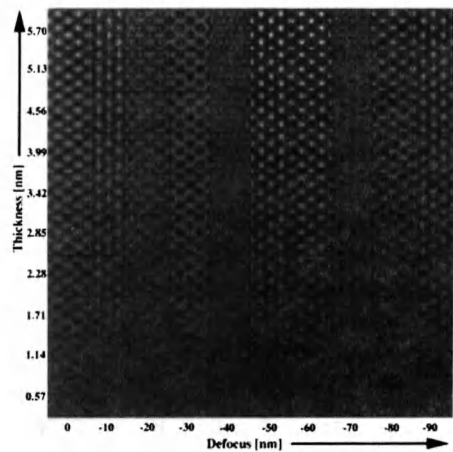


Рис. 4.63. Результаты расчета карты дефокус-толщина для Al вдоль зональной оси [110]. Контрастность изображений при шивке не изменялась. Более тонкие области имеют меньшую контрастность, чем более толстые. Обратим внимание, что это не связано с различием коэффициентов поглощения.

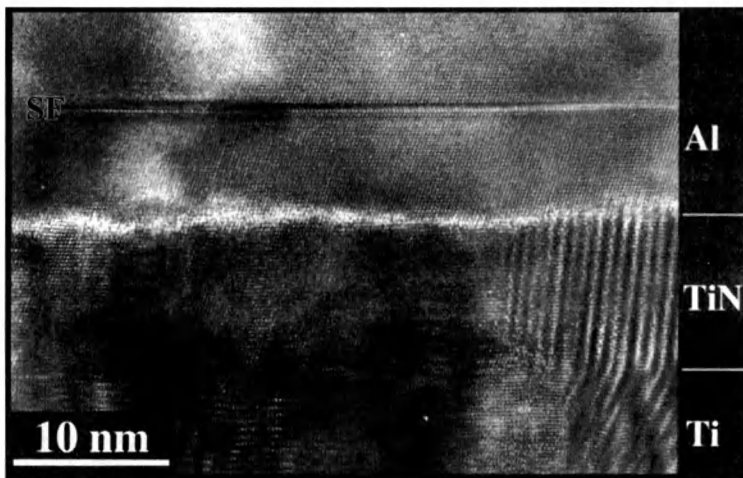


Рис. 4.64. Дефект упаковки в зерне Al, ориентированном параллельно границе раздела Al/TiN.

4.6. Задачи

- 4.1. Опишите отличия оптического и растрового изображений. Каковы преимущества и недостатки этих способов формирования изображения?
- 4.2. Неупругое рассеяние электронов не позволяет получить резко сфокусированное изображение. Почему?
- 4.3. Электромагнитные линзы имеют очень малую апертуру, прежде всего из-за сферической аберрации. Объясните, как сферическая аберрация и другие дефекты линз ограничивают разрешающую способность электронного просвечивающего микроскопа.
- 4.4. Нарисуйте зависимость длины волны электрона от ускоряющего напряжения. Что ограничивает развитие электронных микроскопов со сверхвысокими ускоряющими напряжениями для увеличения разрешающей способности?
- 4.5. Оцените стабильность напряжения, требуемую для получения разрешения 0,2 нм при напряжении 100 кВ.
- 4.6. Опишите основные ступени подготовки следующих образцов для электронного просвечивающего микроскопа: (а) вольфрамовой нити лампы; (б) шепотки порошка талька; (с) стального болта; (д) бронзового вакуумного уплотнения.
- 4.7. Опишите отличия массового и дифракционного контраста.
- 4.8. Опишите экспериментальные условия и характеристики образца, влияющие на контрастность дифрактограммы.
- 4.9. Нарисуйте амплитудно-фазовую диаграмму для дефекта упаковки и дислокационной линии для двух случаев, при которых дефект приводит или к увеличению, или к уменьшению сдвига фазы лучей.

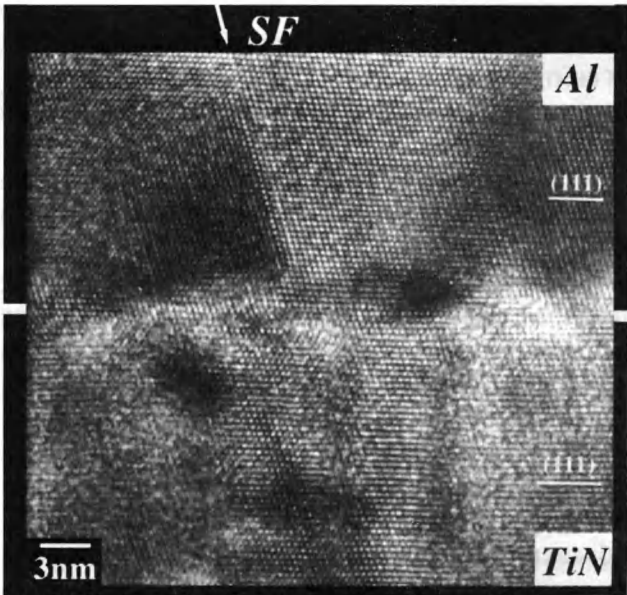


Рис. 4.65. Изображение границы раздела *Al*/*TiN*.

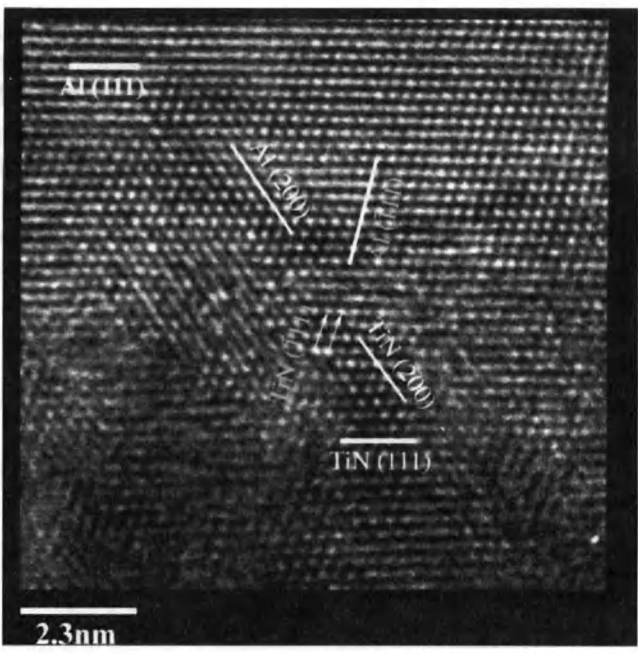


Рис. 4.66. Увеличенное изображение границы раздела между слоем *TiN* и зерном *Al* (пучок направлен вдоль зональной оси [110]). Можно заметить наличие кристаллографической ориентации зерен *Al* и *TiN*, возникающей при осаждении алюминия.

- 4.10. Объясните условия, при которых дефекты решетки не дают дифрактограмму. Приведите примеры дефекта упаковки в металле с ГЦК решеткой (а) и винтовой дислокации с ОЦК решеткой (б).
- 4.11. В какой степени дифрактограмма решетки отражает атомные положения в элементарной ячейке?
- 4.12. Как расстояние от управляющей линзы до поверхности образца влияет на минимальный размер пучка в растровом электронном микроскопе?
- 4.13. В растровом микроскопе собирают сигнал неупруго рассеянных электронов и вторичные сигналы. Как влияет взаимодействие пучка с образцом на разрешение микроскопа. Рассмотрите *характеристический рентген и сигнал вторичных электронов*.
- 4.14. На контрастность изображения растрового электронного микроскопа влияют и поверхностная топология, и массовая плотность материала. Как напряжение пучка влияет на массовую контрастность изображения, если используются отраженные электроны?
- 4.15. Обычно изображение в растровом электронном микроскопе строится на основе вторичных электронов. Почему?
- 4.16. Обсудите способы изучения в растровом электронном микроскопе образцов, деградирующих в вакууме или под действием электронного пучка.
- 4.17. Каков должен быть угол наклона образца, чтобы разрешить две точки на стереоскопическом изображении, если расстояние между ними по вертикали равно h и δ в поперечном направлении?

Литература

1. D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Plenum, New York (1996).
2. P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring (eds), *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, Oxford University Press, Oxford (1998).
3. J.C.H. Spence, *Experimental High-Resolution Transmission Electron Microscope*, Clarendon Press, Oxford (1981).
4. J.I. Goldstein and H. Yakowitz (eds), *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum, New York (1975).
5. O.C. Wells, *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, New York (1974).
6. J.J. Hren, J.I. Goldstein and D.C. Joy (eds), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum, New York (1979).

ГЛАВА 5

МИКРОАНАЛИЗ В ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Как отмечалось ниже, спектр возбуждаемого электронным пучком рентгена характеризует химический состав материала. Интенсивность некоторой *характеристической* рентгеновской линии может быть приведена в виде линии, описывающей изменение концентрации выбранного химического элемента по поверхности образца.

В этой и следующей главе мы обсудим количественные методы описания химического состава. Сигнал обусловлен неупругим рассеянием пучка (электронного или рентгеновского). Возбуждаемый сигнал зависит от химического состава материала, и задача состоит в получении количественной информации. Чувствительность (минимальная обнаруживаемая концентрация элемента) и точность являются характеристиками методов. Будет обсуждаться также пространственное разрешение в поперечном направлении и по глубине образца.—

В настоящей главе рассмотрены методы анализа сигнала, получаемого при помощи детекторов, встроенных в микроскоп или поставляемых в виде приставок к нему. В следующей главе описаны дополнительные методы характеристики состава поверхности.

5.1. Рентгеновский микроанализ

В методе рентгеновского микроанализа используется характеристический рентген, излучаемый образцом в камере электронного микроскопа (обычно сканирующего, но иногда и просвечивающего). Сигнал анализируется как качественно, так и количественно, в результате чего определяется соотношение между химическим составом и морфологическими особенностями образца.

Возбуждения рентгеновского излучения при облучении материала высокоэнергетичными электронами обсуждалось в параграфе 4.3.2. Здесь будут рассмотрены факторы, влияющие на чувствительность и точность микроанализа. В них включены система детекции сигнала и программное обеспечение, преобразующее сигнал в количественную оценку состава, а также процедура подготовки образца, геометрическое положение образца относительно датчика, состав и микроструктура образца.

Для упрощения предположим, что поверхность образца является плоской, а единственными интересующими нас геометрическими параметрами являются угол падения электронного пучка по отношению к поверхности и угол между датчиком и поверхностью. Если размеры неровностей поверхности малы по сравнению с глубиной проникновения электронов в материал (обычно это несколько десятков микрон), поверхность можно считать плоской. С другой стороны, поверхности разрушения и поверхность химически корродированных образцов плоскими считать нельзя, и стандартное программное обеспечение для количественного микроанализа в этих случаях применять нельзя. Это относится также к порошкам и волокнам, и результаты анализа этих материалов следует считать качественными. Все имеющиеся компьютерные программы количественного микроанализа предполагают, что материал гомогенен, а исследуемая область далека от границы раздела фаз и отсутствует сильный градиент концентрации.

5.1.1. Возбуждение характеристического рентгена

Как отмечалось выше, характеристический рентгеновский сигнал представляет собой «отпечаток пальцев» химического состава образца. Продолжая эту аналогию, качественный анализ аналогичен определению, соответствует ли отпечаток указательному или большому пальцу, а количественный анализ аналогичен идентификации человека, оставившему этот отпечаток. Понятно, что это гораздо более трудная задача.

Характеристическое рентгеновское излучение возбуждается в области рассеяния первичных электронов, энергия которых превышает порог возбуждения. Размер этой области зависит от энергии пучка, атомного веса элемента и плотности образца. Массовая плотность и энергия пучка определяют размер области рассеяния и длину свободного пробега электронов. Например, при высокой энергии пучка в меди (рис. 5.1) возбуждаются К- и L-линии радиации, причем L-излучение возбуждается во всей области рассеяния, а К-радиация возбуждается лишь в ее части. При энергиях пучка ниже порога возбуждения К-излучения возбуждается лишь L-радиация. Так как длина свободного пробега электронов при этих энергиях невелика, область возбуждения L-радиации также мала, что улучшает разрешение прибора.

Увеличение энергии пучка приводит к возрастанию интенсивности рентгеновского сигнала и увеличению количества характеристических пиков. Однако при этом возрастает и уровень фона. Когда энергия пучка достигает приблизительно четырехкратного уровня порога возбуждения, отношение интенсивностей характеристической линии к фону (отношение «сигнал/шум») начинает уменьшаться. Кроме того, увеличивается объем области излучения и снижается разрешающая способность. По этой причине энергия электронного пучка не должна быть выше некоторого уровня.

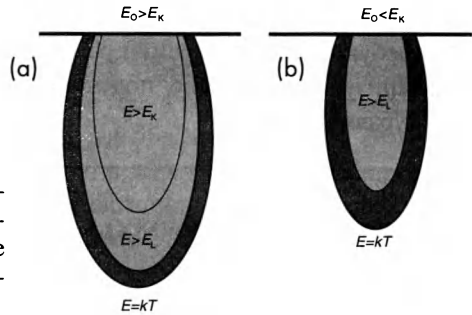


Рис. 5.1. Схематическое описание области возбуждения характеристического рентгена в меди выше (а) и ниже (б) энергетического порога возбуждения К-излучения.

Хотя уменьшение энергии пучка улучшает пространственное разрешение и ограничивает уровень фона, при приближении к пороговому значению интенсивность характеристического излучения резко уменьшается. Поэтому снижение энергии пучка ниже четырехкратной энергии порога возбуждения самой короткой характеристической волны (имеющей наибольшую энергию) нецелесообразно. Отметим, что анализ легких химических элементов (имеющих лишь длинноволновые характеристические линии) обычно проводят одновременно с анализом более тяжелых элементов, используя характеристические L или M-линии тяжелых атомов.

5.1.1.1. Отношение сигнал/шум

Из интенсивности характеристического сигнала нужно вычесть величину фонового шума. Ее находят как среднюю интенсивность шумового сигнала (рис. 5.2). Чтобы при определении величины фона исключить вклад «хвостов» пика, фоновый сигнал описывают «базовой» прямой линией, включающей обе стороны пика на достаточном удалении от него.

Вследствие перекрытия характеристических пиков и ограниченного энергетического разрешения спектрометра часто ширину энергетического окна устанавливают так, чтобы она была меньше полной ширины пика. Обычно ширину окна устанавливают таким образом, чтобы на краях окна интенсивность пика была равна половине максимальной высоты. Иными словами, ширину окна устанавливают равной полуширине пика.

Ошибки, связанные с фоном, могут быть уменьшены путем увеличения времени регистрации сигнала. Однако и в этом случае остаются ограничения, обусловленные временем работы оператора и стабильностью прибора. Ошибка подсчета (s) дается формулой:

$$s = \frac{\sqrt{N + N_B}}{N - N_B} = \frac{\sqrt{N/N_B + 1}}{N/N_B - 1}, \quad (5.1)$$

где N – количество зарегистрированных характеристических фотонов, $N + N_B$ – общее количество событий в выбранном энергетическом окне и N_B – фоновая поправка для этого окна. Ошибка сильно зависит от величины

$N - N_B$. Слабые пики, интенсивность которых находится на пределе детекции, требуют больших времен регистрации. Обычно в качестве параметра, характеризующего ошибку подсчета s , вводят отношение «сигнал к шуму» N/N_B (уравнение 5.1).

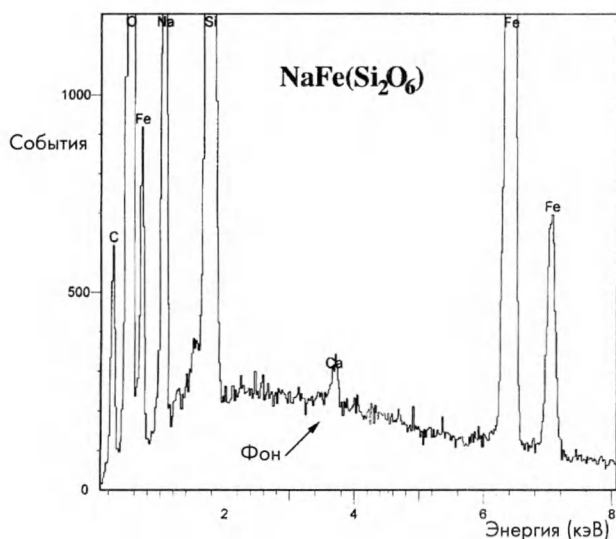


Рис. 5.2. Спектр $NaFe(Si_2O_6)$. Если определена фоновая поправка, интенсивность характеристического сигнала получают вычитанием величины фона.

5.1.1.2. Предел разрешения

При использовании рентгеновского сигнала разрешение растрового электронного микроскопа имеет порядок 1 мкм. Оно ограничено глубиной и шириной области диффузного рассеяния электронов. В электронном просвечивающем микроскопе (параграф 5.1.3.3) увеличение ширины пучка ограничено толщиной образца, и в этом случае разрешение может достигать 0,5 нм. Столь высокое разрешение легче всего получить, используя эмиссионно-полевой источник электронов, хотя при этом уменьшается интенсивность рентгеновского сигнала и теряется чувствительность метода.

Задачи повышения пространственного разрешения и концентрационной чувствительности прибора взаимно противоречивы. Если чувствительность прибора высока, разрешение может быть улучшено путем снижения ускоряющего напряжения, особенно при использовании эмиссионно-полевой пушки, позволяющей увеличить ток пучка примерно в сто раз и снизить ускоряющее напряжение до 1 кВ. Как следствие, рентген возбуждается в области, ограниченной начальным сечением пучка и толщиной пленки. Анализ длинноволновой радиации (1 кВ соответствует длине волны 1,24 нм) также позволяет количественно описать химические связи.

Предел детекции рентгеновского излучения при обычных энергиях пучка (5-20 кВ) равен примерно 0,5 атомных %, а ошибка измерения концентрации хорошо откалиброванной системы равна $\pm 2\%$, если концентрация выше нескольких процентов.

5.1.2. Регистрация рентгена

Регистрация характеристического рентгена лимитируется *энергетическим разрешением* и *эффективностью детекции*. Если эффективность детекции равна 100%, регистрируются все излучаемые образцом фотоны. Это невозможно по двум причинам. Во-первых, датчик имеет конечную апертуру, и в него попадает лишь часть излучаемых фотонов. Во-вторых, сам датчик имеет ограниченную эффективность, которая к тому же зависит от энергии (длины волны) фотона.

При идеальном энергетическом разрешении спектра длина волны характеристического фотона также определяется идеально точно, что позволяет различить фотоны различных характеристических линий. На практике это также невозможно из-за наличия фонового излучения (источник которого неизвестен) и из-за того, что датчик определяет энергию фотона с точностью не выше 50-100 эВ.

5.1.2.1. Разложение по длинам волн

Наилучшее разрешение рентгеновского спектра получают при помощи *дисперсионного спектрометра (ДС)*. Принцип его работы (рис. 5.3) аналогичен работе оптических спектрометров. Он представляет собой несколько изогнутых монокристаллов, каждый из которых работает в определенном диапазоне длин волн. Длина волны в каждом диапазоне изменяется путем изменения угла 2θ , что делается поворотом кристалла и перемещением датчика. При этой геометрической схеме прибора угол собирания рентгеновского сигнала фиксирован, а угол 2θ изменяется.

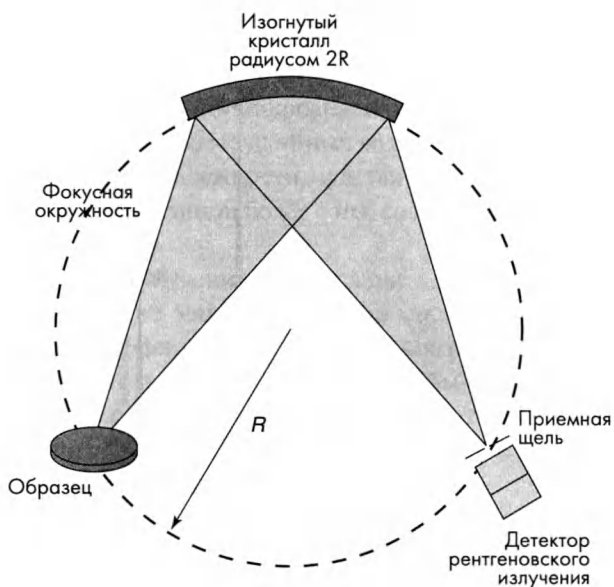


Рис. 5.3. В дисперсионном спектрометре изогнутый кристалл принимает излучение, испускаемое поверхностью образца в определенном телесном угле. Расстояние от источника до кристалла D , средний угол приема рентгена и дифракционный угол 2θ регулируются. Приведенная схема соответствует полностью сфокусированной системе.

Важным следствием геометрического способа разложения сигнала в дисперсионном спектрометре является то, что все пики должны сканироваться последовательно и нельзя регистрировать одновременно более чем одну характеристическую линию. На практике ДС систему можно программировать для одновременного сканирования нескольких максимумов с целью увеличения эффективности сборки данных. Тем не менее, за высокую разрешающую способность ДС системы приходится платить необходимостью последовательного сканирования пиков.

5.1.2.2. Разложение по энергии

В дисперсионно-энергетическом спектрометре (ДЭС) длина регистрируемого датчиком импульса характеризуется энергией фотона. Первые такие датчики, а именно пропорциональные газовые датчики, были впоследствии вытеснены твердотельными датчиками, но принцип их работы остался тем же. После поглощения фотона активным слоем датчика образуется ряд электронов, заряд которых регистрируется в виде импульса тока. В качестве твердотельных датчиков обычно используют кремний, хотя можно использовать и другие материалы. Хорошие кристаллы кремния, должным образом допированные и охлажденные до криогенных температур, позволяют определить энергию фотона с точностью 130 эВ.

ДЭС имеют два недостатка, которых лишены ДС системы. Первым является недостаточно высокое разрешение по энергии. Этот недостаток особенно важен в длинноволновой области и при наложении характеристических линий различных элементов. Кроме того, ДЭС системы, в отличие от ДС, не разрешают структуру линий L - и M -спектров, что снижает точность анализа (рис. 5.4).

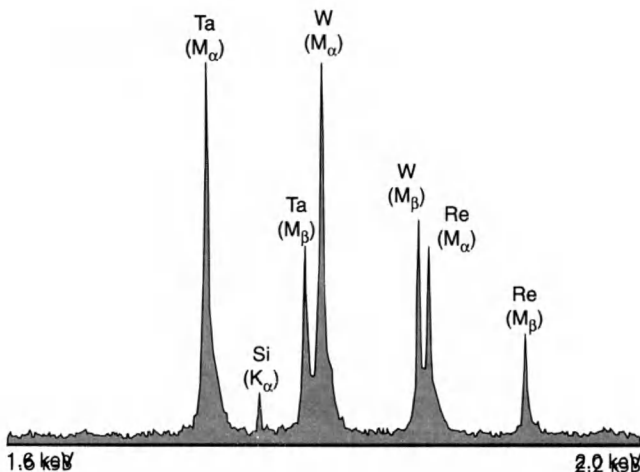


Рис. 5.4. Разрешение M -линий суперсплава при помощи ДС (Oxford Instruments).

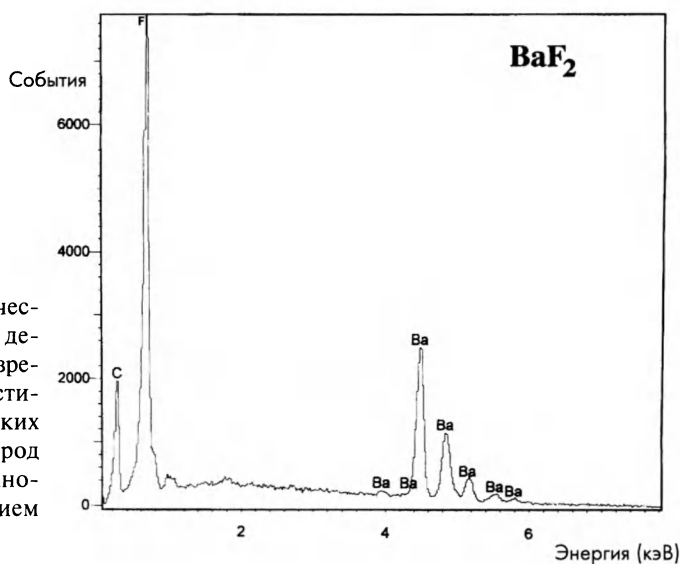


Рис. 5.5. Энергетический спектр BaF_2 , демонстрирующий разрешенные характеристические линии легких элементов. Углерод обусловлен поверхностным загрязнением образца.

Вторая проблема связана с детекцией низкоэнергетических (длинноволновых) фотонов (рис. 5.5), когда нельзя использовать энергетические окна, или же датчик защищен лишь тонким и хрупким окном. При этом необходимо заботиться, чтобы датчик сохранял способность регистрировать длинноволновое излучение и не был поврежден или загрязнен. Все твердотельные датчики охлаждают до температуры жидкого азота, и конденсация газов на его поверхность серьезно ограничивает время работы.

5.1.2.3. Регистрация длинноволнового рентгена

Длина волны используемого для кристаллографического анализа рентгена обычно не превышает 0,2 нм, и до появления микроанализа в конце 1950-ых годов не было необходимости детекции более длинных волн. Последующие два десятилетия привели к улучшению надежности, чувствительности и разрешения длинноволнового излучения длиной более 1 нм, соответствующего энергии пучка 1 кэВ или менее.

При анализе длинноволнового излучения имеются две основные проблемы. Первой является поглощение мягкого рентгена образцом. Даже при низкой плотности образца коэффициент поглощения мягкого рентгена довольно велик. То же относится и к датчику, и поэтому обычно для детекции длинноволнового рентгена используют беззаконные датчики. Детекция сигнала значительно улучшается, если образец наклонить к датчику для уменьшения длины пробега рентгена.

Вторая проблема связана с ухудшением разрешающей способности при больших длинах волны. В ДС системах используют кристаллы с большой длиной периодичности. Такие кристаллы получают путем последовательного

осаждения слоев органических молекул на поверхность Лэнгмюровской жидкости. Молекулы осаждаются на поверхность жидкости и образуют ориентированный материал, который затем может быть перемещен на изогнутую подложку. Последующие слои осаждаются ряд за рядом. Такие кристаллы очень хрупки и легко повреждаются, даже если при осаждении в них не образовались дефекты. Их разрешение обычно хуже, чем у более совершенных ионных кристаллов, используемых для детекции коротковолновой радиации.

Несмотря на эти проблемы, как ЭДС, так и ДС-системы позволяют обнаруживать и *количественно* анализировать легкие элементы, начиная с бора ($Z = 5$), если образец не имеет пленки поверхностного загрязнения. Стоит заметить, что еще 10 лет назад проблемой являлся количественный анализ элементов легче магния ($Z = 12$), а элементы легче углерода ($Z = 6$) вообще не детектировались. Повторим, что сегодня количественный анализ легких элементов ограничивается загрязнением («подгоранием») образцов под электронным пучком, а не разрешающей способностью оборудования.

5.1.3. Количественный анализ состава

Целью количественного анализа является определение химического состава образца исходя из его спектра. Вычисление состава является итеративным процессом, состоящим из нескольких этапов. Сначала из спектра вычитают величину фона, а затем его сравнивают с табличными или расчетными спектрами известных материалов, а также учитывают поправки на флюоресценцию и поглощение.

При расчетах относительную интенсивность характеристических пиков (за вычетом фона) используют как «первое приближение» для определения концентрации элементов. Полученные значения концентрации используют для вычисления поправок, а затем и «второго приближения» концентрации. После этого снова определяют величину поправок и процесс повторяют. На практике достаточно сделать лишь несколько итераций, поскольку разность между последовательными приближениями концентрации довольно быстро становится малой, и процесс прекращают.

Для вычисления поправок имеется несколько программ, но все они имеют одинаковую логическую схему. В программу нужно ввести геометрические параметры прибора, например, угол между образцом и пучком и угол поворота датчика по отношению к образцу (угол съема сигнала). Кроме того, необходимо ввести ускоряющее напряжение (энергию пучка), поскольку расчетная величина фона и стандартные спектры интенсивности зависят от напряжения. После этого программа запрашивает, нужно ли нормировать результаты расчетов, чтобы расчетные концентрации в сумме были равны 100%. Обычно этого делать не следует. Если сумма расчетных концентраций не равна 100%, это указывает на ошибку в работе процедуры коррекции.

Обычно это связано с тем, что были обнаружены не все химические элементы, плотность образца значительно отличается от ожидаемой из-за пористости, неверно были введены в программу угол приема сигнала, ускоряющее напряжение или другой параметр.

Программное обеспечение позволяет опустить данные для одного из элементов (который тем не менее должен быть идентифицирован), а концентрацию этого элемента можно определить, предполагая, что сумма концентраций равна 100%. Этот прием применяют для легких элементов, концентрацию которых точно определить не удастся, особенно в случае нестехиометрического состава, как для лития в сплаве $Al-Li$.

Еще один прием используют при работе с материалами стехиометрического состава типа керамики. В этом случае предполагают, что состав является стехиометрическим. Это позволяет улучшить точность определения концентрации, хотя иногда может привести к ошибкам, особенно если имеются две фазы с различной валентностью. Например, если имеются две фазы $TiN (Ti^{3+})$ и $TiO_2 (Ti^{4+})$, или если состав не является стехиометрическим, примером чего является $Fe_{1-x}O$.

Ниже мы опишем различные способы введения поправок при количественном анализе, причем эти поправки связаны не с особенностями итерационного процесса, а с явлениями физической природы, приводящими к изменению интенсивности пиков рентгеновского сигнала. Рассмотрим элемент объема, в котором возбуждается рентгеновский сигнал, и учтем поглощение рентгена при его распространении через образец. Кроме того, учтем возможность флуоресцентного возбуждения рентгеновских линий фотонами высокой энергии. После этого мы коротко обсудим особенности рентгеновского микроанализа пленок при помощи электронного просвечивающего микроскопа.

5.1.3.1. Поправки на атомный номер и поглощение

Мы ограничимся рассмотрением K -линий в двухкомпонентном сплаве, и пренебрежем более сложными случаями (которые в принципе не отличаются). Обсудим влияние атомного веса на *эффективность возбуждения* и рассмотрим последующее поглощение рентгена образцом.

Поправки на атомный номер

В простейшем случае количество случаев ионизации K -электронов в элементе объема длиной dx равно:

$$dn_K = \frac{Q_K N_o \rho C_A dx}{A}, \quad (5.2)$$

где Q_K – поперечное сечение ионизации K -электронов, N_o – число Авогадро, ρ – плотность, C_A – массовая концентрация элемента и A – его атомный вес.

Возбуждение возможно, если энергия электронов превышает порог ионизации E_k . Предполагая, что отражением электронов можно пренебречь, общее количество актов ионизации в расчете на один первичный электрон равно:

$$n_k = \frac{N_o C_A}{A} \int_{E_k}^{E_o} \frac{\rho Q_k}{dE/dx} dE, \quad (5.3)$$

Энергопотери электронов равны $S = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}$, и отношение количества актов ионизации к числу событий в химически чистом материале дается уравнением:

$$k_A = \frac{(n_k)_{AB}}{(n_k)_A} = C_A = \frac{R_{AB} \int_{E_k}^{E_o} Q_k / S_{AB} dE}{R_A \int_{E_k}^{E_o} Q_k / S_A dE}, \quad (5.4)$$

где индекс A относится к чистому материалу, а AB – к сплаву. Коэффициент отражения R учитывает долю электронов, отраженных прежде, чем их энергия упадет до порогового значения E_k . Очевидно, должна иметься корреляция между величиной R и эффективностью энергопотерь S , причем при высоких энергопотерях должен быть высоким и коэффициент отражения. Тем не менее, в первом приближении можно считать $k_A \approx C_A$.

Величина энергопотерь увеличивается с ростом атомного номера:

$$S = D \langle Z/A \rangle \frac{1}{E} \ln \left(\frac{2E}{11,5 \langle Z \rangle} \right), \quad (5.5)$$

где D – константа и

$$\langle Z \rangle = \sum_i (C_i Z_i / A_i), \quad (5.6a)$$

$$\langle Z \rangle = \sum_i (C_i Z_i). \quad (5.6a)$$

Поперечное сечение возбуждения К-линии Q_k зависит от отношения ускоряющего напряжения к порогу возбуждения $U = E/E_k$. Коэффициенты отражения были рассчитаны из экспериментально измеренных распределений энергии отраженных электронов для различных материалов. Обратим внимание на следующие особенности процесса отражения:

- (а) по мере уменьшения энергии пучка E_o до порога возбуждения E_k коэффициент отражения приближается к единице;
- (б) при увеличении энергии пучка E_o величина R снижается сильнее для материалов с большими значениями Z в соответствии с зависимостью отношения глубины свободного пробега к глубине проникновения, оцениваемой по формуле $x_d/x_r \approx 12/(Z + 8)$;
- (в) если E_o значительно выше порога возбуждения для всех химических компонентов материала (примерно втрое), отношение R_{AB}/R_A почти не зависит от величины ускоряющего напряжения.

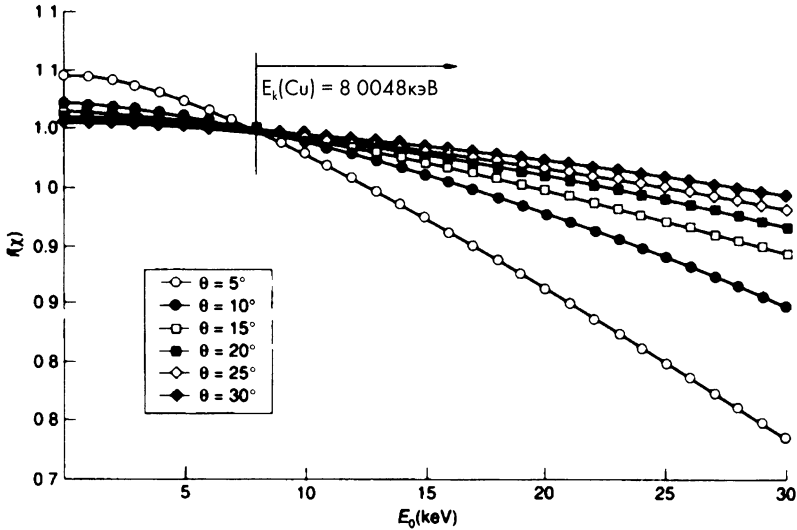


Рис. 5.6. Зависимость учитывающего поглощение поправочного коэффициента $f(\chi)$ от разницы $E_0 - E_K$, где $\chi = (\mu/r)\cos\theta$.

Учет поглощения

В чистом материале A полная интенсивность излучения в направлении спектрометра дается отношением:

$$I = \int_0^{\infty} \phi_A(\rho Z) d(\rho Z), \quad (5.7)$$

где произведение ρZ — *массовая толщина* вдоль нормали к поверхности. Если угол приема сигнала равен θ , а коэффициент поглощения характеристического излучения равен μ/ρ , то *уменьшение* интенсивности излучения I' описывается формулой:

$$I = \int_0^{\infty} \phi_A(\rho Z) \exp[-(\mu/\rho)\rho Z \theta] d(\rho Z). \quad (5.8)$$

Это выражение может быть переписано в виде $I = F(0)$ и $I' = F(\chi)$, где χ — образ преобразования Лапласа функции $\phi(\rho Z)$, а *нормированный поправочный коэффициент на поглощение* $f(\chi) = F(\chi)/F(0)$ определен в виде функции от разницы $E_0 - E_K$ (рис. 5.6).

Рис. 5.7 иллюстрирует зависимость учитывающего поглощение поправочного коэффициента от концентрации компонентов для бинарного сплава *Cu-Au*. Поправочный коэффициент больше единицы для меди, имеющей небольшой атомный вес и меньше единицы для тяжелого золота. *Величина* поправки обратно пропорциональна *концентрации*.

Различные поправочные программы отличаются как «стандартными» данными, используемыми при вычислении поправочных коэффициентов, так и алгоритмами вычислений. В большинстве случаев разработчик

программного пакета чрезвычайно заинтересован в обсуждении предположений и приближений, используемых в программе. Все программы преобразовывают *относительные интенсивности* характеристических пиков в значения концентрации, причем при не слишком низком содержании элемента точность определения концентрации должна быть не ниже 2%, и должны быть обнаружены все составляющие элементы. Этого можно достичь *только* при хорошей *подготовке образца*, оптимальных значениях *установочных параметров* прибора и *статистически достаточном* количестве событий.

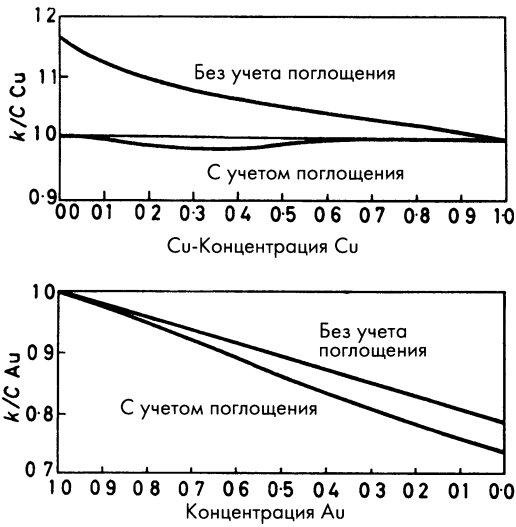


Рис. 5.7. Отношение k/C для бинарного сплава $Cu-Au$, вычисленное с учетом и без учета поправки на поглощение: (а) – медь; (б) – золото.

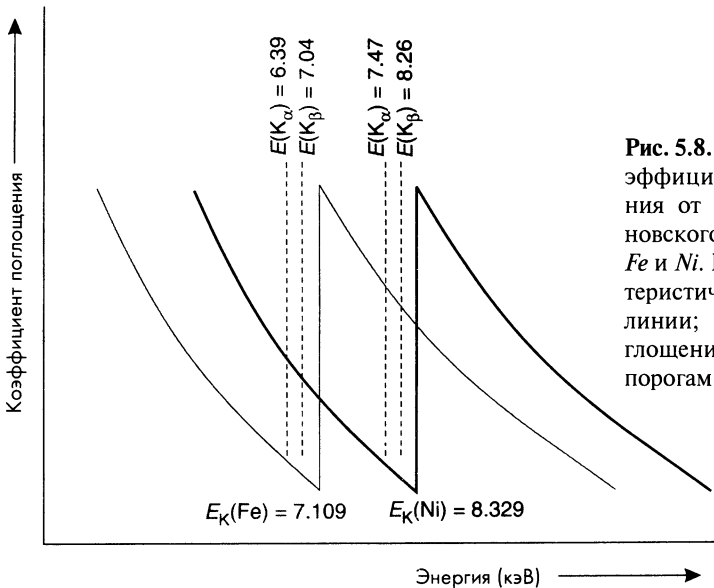


Рис. 5.8. Зависимость коэффициента поглощения от энергии рентгеновского излучения для Fe и Ni . Показаны характеристические K_{α} и K_{β} линии; края линий поглощения соответствуют порогам возбуждения.

5.1.3.2. Учет флуоресценции

Явление *флуоресценции* в некотором смысле обратное поглощению. Поглощение рентгена приводит к возбуждению материала, в результате которого появляется *вторичное рентгеновское излучение* меньшей энергии. Рассмотрим никель и железо. На рис. 5.8 приведена зависимость *коэффициента поглощения* для обоих элементов от энергии фотона. Так как никель имеет больший атомный вес, он в принципе поглощает рентген сильнее, чем железо. Однако и *энергетический порог* возбуждения К-электронов никеля выше. В результате, в полосе между порогами возбуждения железа и никеля коэффициент поглощения у железа намного выше, чем у никеля. Характеристические К-линии любого элемента находятся слева (*ниже* по энергии) по отношению к краю поглощения (рис 5.8). Как следствие, К-линии никеля *сильно поглощаются* железом, что приводит к его *флуоресцентному* возбуждению, и интенсивность пиков излучения железа возрастает. В никелевых сплавах возрастание интенсивности пиков железа вследствие его флуоресцентного возбуждения может достигать 30%.

Основная проблема при микроанализе материалов с сильной *флуоресценцией* связана с большим объемом переизлучающей области. Глубина проникновения рентгена зависит от длины волны и плотности образца, но обычно она по крайней мере в десять раз выше, чем у электронов. Таким образом, если *первичный* рентген возбуждается в объеме диаметром порядка 1 мкм, то размер области *вторичного флуоресцентного излучения* превышает 10 мкм. Области возбуждения *первичного* и *флуоресцентного* рентгена схематически показаны на рис. 5.9.

Рассмотрим границу раздела никеля и железа, предполагая, что детектор рентгеновского излучения перпендикулярен границе. Вид спектра зависит от того, где находится детектор излучения (рис. 5.10):

(а) Если датчик *перпендикулярен* границе раздела и находится на стороне *никеля*, не поглощаются ни сигнал железа, ни сигнал никеля. При этом если *первичный* пучок направлен на никель, возбуждаемый рентген может проникать в железо (на 10 мкм от границы раздела) и вызывать его флуоресценцию.

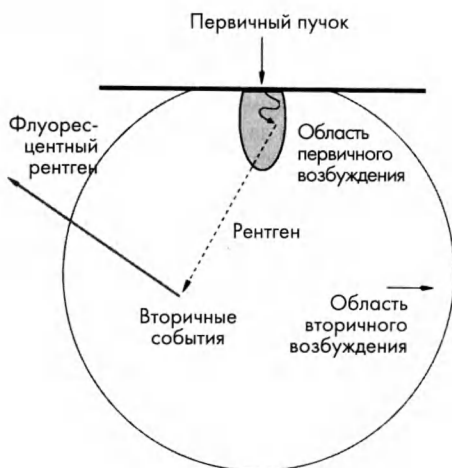


Рис. 5.9. Схематическое изображение областей возбуждения первичного и вторичного флуоресцентного рентгена. Размер возбуждения флуоресценции значительно превосходит зону возбуждения первичного рентгена.

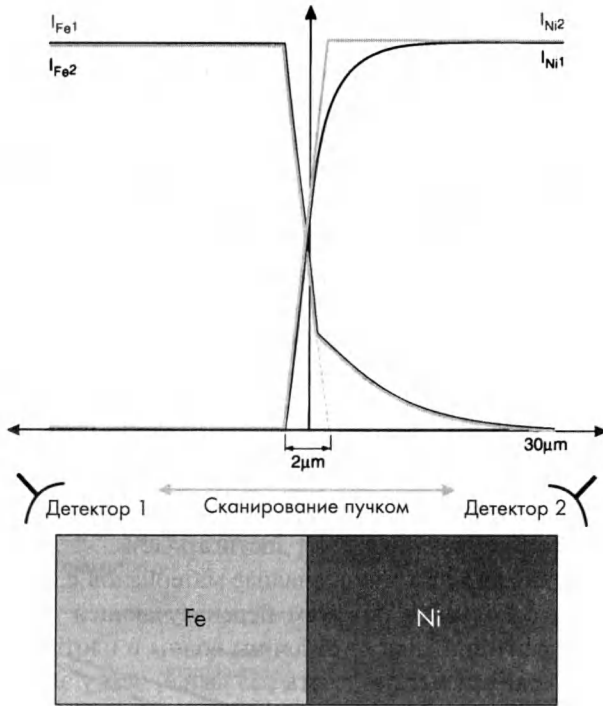


Рис. 5.10. Интенсивности Fe и Ni при сканировании пучка перпендикулярно границе раздела $Fe-Ni$. Используются два датчика, один из которых (1) расположен на левой стороне образца, а второй – на правой (2). При диаметре пучка $1\ \mu\text{м}$ в отсутствии флуоресценции сигнал Fe затухает при удалении от границы на расстоянии $2\ \mu\text{м}$. Флуоресценция приводит к сохранению сигнала Fe , когда пучок направлен на Ni (независимо из того, какой датчик используется). Вычисленная концентрация Fe снижается с 6% вблизи границы до нуля на расстоянии $30\ \mu\text{м}$. Регистрируемая датчиком 1 интенсивность сигнала Ni быстро уменьшается из-за его поглощения железом. Напротив, при регистрации датчиком 2 интенсивность сигнала Ni снижается медленно.

Рис. 5.11. Распределение электронов в сфокусированном первичном пучке. Значительная доля электронов находится в «хвосте» распределения.



(б) Если образец повернут на угол π и детектор находится на стороне железа, а пучок направлен на никель, происходит сильное флуоресцентное возбуждение железа. И поскольку до достижения датчика сигнал никеля должен пройти через железо, сигнал сильно поглощается.

Эта проблема решается путем вращения образца, чтобы датчик был с обеих сторон границы. После этого проверяется, сильно ли различаются результаты. В этом случае результаты носят полуколичественный характер, причем концентрацию определяют в виде зависимости от угла между образцом и датчиком, экстраполируя ее к углу $\pi/2$. Поскольку флуоресценция существенна при расстоянии до 30 мкм от границы раздела, к полученным результатам нужно подходить с большой осторожностью.

5.1.3.3. Микроанализ тонких пленок

Толщина образца в просвечивающем электронном микроскопе всегда должна быть малой в связи с неупругим рассеянием пучка. Но даже и в этом случае обязательно возбуждается *характеристический рентгеновский сигнал*. Так как образцы тонкие, а энергия электронов высокая, интенсивность рентгена мала. В результате, обнаружить элементы с концентрацией менее 5% не удастся, если только не используется высокоинтенсивный эмиссионно-полевой источник электронов.

Тем не менее, высокое *пространственное разрешение* просвечивающего электронного микроскопа и *малое поперечное рассеяние* электронного пучка инициировали развитие систем детекции рентгеновского излучения и разработку программ *количественного микроанализа*, учитывающих особенности просвечивающего микроскопа.

При рентгеновском *микроанализе тонких пленок* следует принимать во внимание следующие факторы:

- (а) шум, обусловленный фоновыми электронами в колонне микроскопа. Эти электроны возбуждают как белое излучение, так и паразитный характеристический рентген (особенно меди, из которой сделан предметный столик);
- (б) необходимость увеличить *эффективность сбора* сигнала, помещая датчик возможно более близко к образцу;
- (в) влияние *толщины* образца на интенсивность сигнала и возможность использования зависимости интенсивности от толщины вместо стандартных процедур корректировки;
- (г) желательность *уменьшения* ускоряющегося напряжения для увеличения вероятности возбуждения рентгена и улучшения статистики подсчета.

Возбуждение рентгена материалом колонны *просвечивающего микроскопа* связано с неидеальной фокусировкой пучка. Получение тонкого пучка (диаметром 10 нм) стандартным конденсором представляет проблему. К сожалению, часть электронов в пучке остается в «хвосте» распределения, и рентген возбуждается вне области фокусировки пучка (рис. 5.11).

Эту проблему удается частично решить, если предметный столик сделать из проводящего материала с низким атомным номером или поместить образец на сетку из такого материала. Примером таких материалов являются углерод или бериллий. Желательно также использовать образцы, не требующие поддерживающей сетки.

В просвечивающей электронной микроскопии используют *твердотельные рентгеновские датчики*, которые помещают на расстоянии примерно 10 см от образца. При этом *угол приема* сигнала можно варьировать в достаточно широких пределах, не изменяя при этом результаты измерений.

Дополнительную *выгоду* можно извлечь из непостоянства толщины образца. Предполагая, что образец имеет клинообразную форму, можно получить зависимость относительной интенсивности сигнала от расстояния до края образца, а после этого экстраполировать ее к нулевой толщине. В этом случае *не требуется* корректировка, так как отсутствует поглощение рентгена. В просвечивающем электронном микроскопе всегда можно пренебречь флуоресценцией вследствие малой толщины образца.

При уменьшении ускоряющего напряжения вероятность *неупругого* взаимодействия (и возбуждения характеристического рентгеновского излучения) увеличивается. В этом случае в связи с уменьшением диаметра пучка улучшается и пространственное разрешение. Однако при уменьшении ускоряющего напряжения одновременно уменьшается и плотность тока пучка, и поэтому лучшие спектры получают при *высоких* ускоряющих напряжениях.

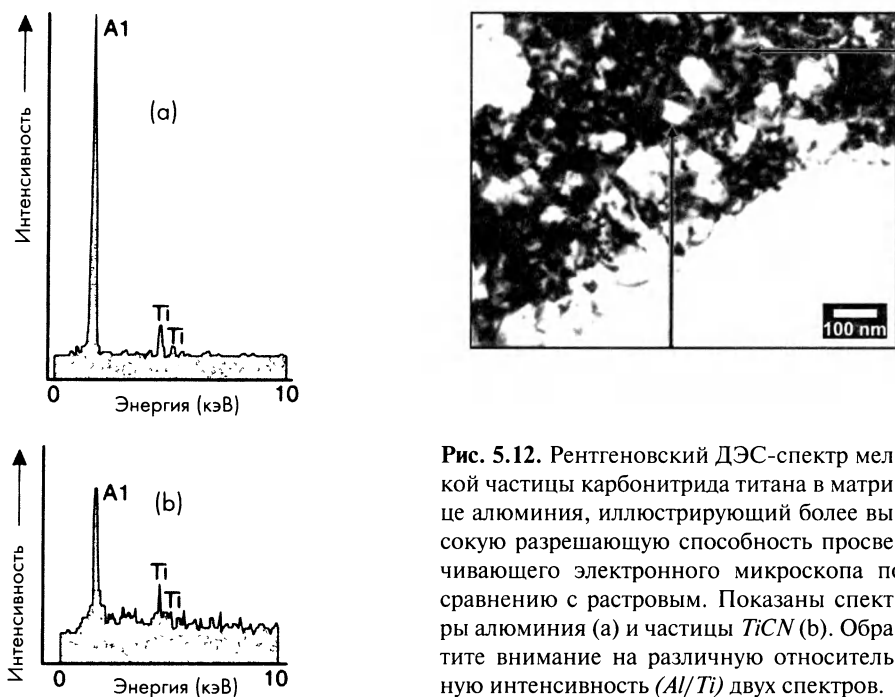


Рис. 5.12. Рентгеновский ДЭС-спектр мелкой частицы карбонитрида титана в матрице алюминия, иллюстрирующий более высокую разрешающую способность просвечивающего электронного микроскопа по сравнению с растровым. Показаны спектры алюминия (а) и частицы $TiCN$ (b). Обратите внимание на различную относительную интенсивность (Al/Ti) двух спектров.

Повторим, что *основным* преимуществом рентгеновского ДЭС-микроскопа в просвечивающей микроскопии является повышенное *пространственное разрешение*. Пример ДЭС-спектра приведен на рис. 5.12. Тонкие пленки можно изучать и при помощи растрового электронного микроскопа, причем в этом случае разрешение также выше, чем в случае толстых образцов. Растровый микроскоп можно использовать для определения качества подготовки образца для просвечивающего электронного микроскопа, и для поиска областей, представляющих наибольший интерес.

5.2. Анализ энергетических потерь электронов

Использование характеристического рентгеновского сигнала для микроанализа имеет два недостатка. Первый состоит в *низкой эффективности регистрации* рентгена (не лучше 10^{-3} для ДС систем и примерно 10^{-2} для ДЭС). Второй недостаток состоит в малой вероятности возбуждения рентгена легкими элементами. Хотя характеристические пики легких элементов (по крайней мере, до бора, $Z = 5$) теперь уже легко детектируются, проводить количественный анализ этих элементов крайне трудно. Это связано с *поверхностным загрязнением* и поверхностной окисной пленкой, влияющей на результаты количественного анализа. Кроме того, только малая доля первичных возбужденных легких атомов излучает характеристический рентген (остальные приводят к появлению *Оже-электронов*, что подробно описано в параграфе 6.2). Например, вероятность излучения рентгеновского фотона возбужденной К-оболочкой углерода ($Z = 6$) оценивается как 1:400. Эта вероятность увеличивается с ростом атомного номера и для натрия ($Z = 11$) она равна 1:40.

Решением этих проблем является анализ *энергетического спектра* неупруго рассеянных электронов. Детекторы электронов имеют очень *высокую эффективность регистрации* (выше 50%), причем максимальную *чувствительность* они имеют именно при низких энергопотерях, характерных для легких элементов. Более того, спектры энергетических потерь электронов получают при использовании тонких пленок, когда рентгеновский микроанализ малоэффективен из-за статистически малого количества событий (параграф 5.1.3.3). В обычном просвечивающем электронном микроскопе область исследования выбирают или при помощи диафрагмы, помещенной в плоскость первого изображения (как при дифрактографии), или фокусировкой пучка на определенную область при помощи конденсорных линз. Вторая возможность использована в *сканирующем просвечивающем электронном микроскопе*, преимуществом которого является меньший диаметр пучка. Изображение в этом микроскопе формируется в виде растра (как в растровом электронном микроскопе), направляя пучек на интересующую область.

В настоящее время приборные возможности позволяют разрешать спектр энергетических потерь электронов с точностью до 1 эВ (сравните со 130 эВ для лучших рентгеновских ДЭС-систем). Видимо, уже в ближайшее время

появятся системы количественного микроанализа химического состава с параллельной регистрацией спектров потерь (параграф 5.2.3.1), пространственным разрешением порядка 0,5 нм и пределом детекции менее 100 атомов.

Этот метод имеет перспективу дальнейшего развития. В тонких пленках упругое рассеяние гораздо вероятнее, чем неупругое, и значительная доля спектра потерь связана с электронами, которые до неупругого рассеяния испытали упругое рассеяние. Однако сейчас обычно анализируют энергетический спектр первичного прошедшего пучка, а дифракционные рефлексы в систему не проходят, поскольку их останавливает диафрагма. Энергетические спектры прямо прошедшего пучка (соответствующие светло-полевому освещению) и спектры рефлексов (темно-полевое освещение) сравнивают крайне редко, но развитие специальных фильтров обещает исправить это упущение. Это может облегчить, например, изучение процесса образования зародышей фаз вблизи дефектов решетки.

5.2.1. Спектры энергетических потерь электронов

Энергетические потери пучка электронов обусловлены четырьмя процессами, хотя лишь два из них могут быть разрешены при помощи стандартного электромагнитного спектрометра:

- *Возбуждением фононов*, приводящим к очень малым потерям энергии величиной менее kT . Пики фононных потерь находятся в пределах нулевого максимума спектра, и при современном развитии техники пока не разрешимы.
- *Электронными переходами* как в пределах одной электронной оболочки, так и между различными оболочками. Величина потерь при этих переходах находится в интервале 1-50 эВ. Эти пики могут быть разрешены, что использовалось путем сравнения со стандартными спектрами для определения фазы, содержащей некоторый химический элемент. Анализ низкоэнергетической области спектра потерь (в диапазоне до 10 эВ) можно использовать для исследования диэлектрических свойств материала.
- *Возбуждением плазмонов* в зоне проводимости металлов, приводящим к появлению пиков в области 5-50 эВ. Плазмонные пики использовали для определения химического состава (они чувствительны к концентрации), но надежность такой интерпретации спорна. Если длина свободного пробега плазмонов известна, интенсивность соответствующих пиков можно использовать для определения *толщины образца*. Интенсивность плазмонных пиков пропорциональна толщине образца, что использовали для проверки результатов анализа образцов переменной толщины.
- *Высокоэнергетической областью спектра* ($\Delta E > 50$ эВ) содержит *края поглощения*, связанные с ионизацией атомов. Это позволяет анализировать химический состав. Ниже будут рассматриваться лишь эти четыре механизма энергетических потерь.

5.2.2. Предел обнаружения и разрешающая способность

Разрешающая способность магнитных спектрометров, используемых для определения спектра энергетических потерь, сейчас не ниже 1 эВ, а при использовании эмиссионно-полевой пушки она достигает 0,5 эВ. Эта величина имеет порядок тепловой энергии при использовании обычного нагреваемого источника электронов (приблизительно 0,1 эВ). В большинстве случаев именно дисперсия энергии электронов в пучке, а не характеристики электромагнитного спектрометра ограничивает разрешение спектра. Поэтому принято прописывать *нулевой максимум*, соответствующий гауссовскому распределению первичного пучка. Нулевой пик используют для калибровки спектра энергетических потерь и для оценки разрешения.

Относительная интенсивность *первого плазмонного пика* по сравнению с *нулевым максимумом* позволяет оценить пригодность тонкой пленки для получения спектра. Если интенсивность первого плазмонного пика не превышает *одной десятой* части нулевого максимума, образец достаточно тонкий и вполне пригоден для работы. Неупругое рассеяние слишком тонких образцов очень мало, что затрудняет анализ. Напротив, в толстых образцах *многократное рассеяние электронов* (от 1 до 20 событий на электрон) приводит к сглаживанию краев, что снижает надежность результатов. По этим причинам существует оптимальная толщина образца, при которой анализ является *статистически достоверным*, а вероятность *многократного рассеяния* невелика.

Чувствительность системы можно охарактеризовать или *минимальной детектируемой массой* элемента (определяемой минимальной амплитудой сигнала, позволяющей идентифицировать данный элемент), или *минимально обнаруживаемой массовой долей* (концентрацией) элемента. Анализ энергетических потерь имеет чрезвычайно высокую чувствительность, и иногда для регистрации достаточно лишь нескольких тысяч атомов. Отметим, что предел детекции зависит от атомного номера элемента.

Во многих случаях предельно высокое *пространственное разрешение* не требуется и можно работать при достаточно высоких токах пучка. В этом случае чувствительность прибора ограничена не *количеством сигналов*, а *ошибками экстраполяции* при определении относительных вкладов различных краев поглощения. К сожалению, даже для К-краев эти ошибки обычно не меньше 10%. Для L-краев ошибки еще больше (края намного шире), а результаты анализа М-краев пригодны лишь для *детекции* элемента, но не для определения его *концентрации*. В различных *энергетических диапазонах* спектры можно анализировать при различных *степенях увеличения* как на рис. 5.13. Изменять увеличение приходится в связи с экспоненциальным затуханием интенсивности сигнала при увеличении энергии.

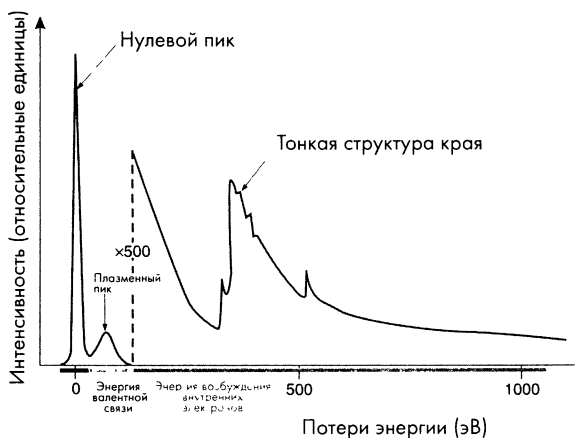


Рис. 5.13. Схематический спектр энергетических потерь, демонстрирующий нулевой пик, область «малых потерь» и край линии поглощения.

Надежность определения элементов, ответственных за появление края в спектре потерь, зависит от точности калибровки магнитного спектрометра. Положение *нулевого пика* используют в качестве нуля системы координат, а его *ширину* — для определения *энергетического разрешения*. К-край углерода (рис. 5.14) обычно используют для калибровки по энергии, поскольку он присутствует почти всегда из-за поверхностного загрязнения образца. Положение края определяют как точку максимального наклона линии.

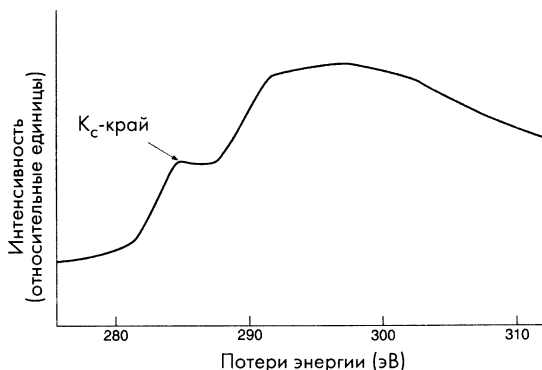


Рис. 5.14. Тонкая структура К-края углерода при 284 эВ.

Интенсивность поглощения выше края поглощения оценивают путем определения подгоночной функции, описывающей *фоновую* интенсивность поглощения ниже края, а затем экстраполируют эту функцию в область более высоких энергий и вычитают ее из спектра, как показано на рис. 5.15. Типичные подгоночные функции имеют экспоненциальный вид $I = A \exp(-r)$, где A и r — эмпирические константы. Так как амплитуда сигнала быстро уменьшается по мере увеличения энергии, при определении интенсивности пика не нужно учитывать все пики с более низкой энергией, тем более что ошибка экстраполяции возрастает с увеличением расстояния от края. Однако в *одном энергетическом интервале* данные для всех краев *должны суммироваться*.

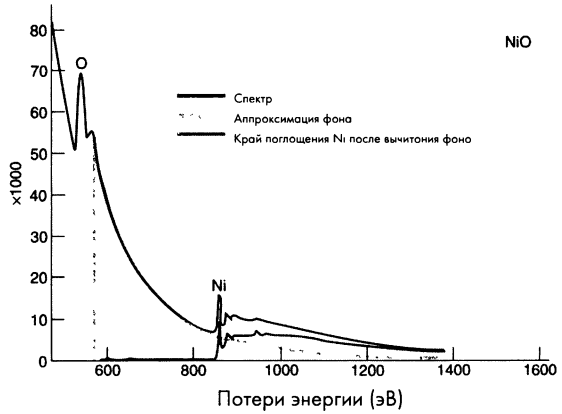


Рис. 5.15. Определение интенсивности пика поглощения Ni в NiO. Фон определяют слева от края Ni, а затем экстраполируют в область выше края и вычитают из спектра.

Ширина «энергетического окна» Δ обычно равна 50–100эВ. Если энергетическое окно перекрывает область нулевого пика и известно поперечное сечение неупругого рассеяния, можно определить *абсолютные значения масс*. Для этого предполагают, что телесный угол сбора сигнала (обычно он определяется диафрагмой спектрометра β) постоянен. *Абсолютное количество возбужденных атомов* дается уравнением:

$$N_K = \frac{I_K(\beta\Delta)}{I_o(\beta\Delta)} \frac{1}{\sigma_K(\beta\Delta)}. \quad (5.9)$$

где I_K – интенсивность К-края некоторого элемента, и I_o – интенсивность нулевого пика и низкоэнергетической плазмонной области, $\sigma(\beta\Delta)$ – поперечное сечение рассеяния.

5.2.3. Количественный анализ энергетических потерь электронов

Простейший метод получения относительной концентрации элемента состоит в определении отношений интенсивности для каждого края. Используя соотношение (5.11), интенсивность нулевого пика исключают и используют лишь для определения начала системы координат:

$$N_i = \frac{I_i(\beta\Delta)}{I_o(\beta\Delta)} \frac{1}{\sigma_i(\beta\Delta)} \quad (5.10)$$

и

$$C_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i} = \frac{[I_A(\beta\Delta)]/\sigma_A(\beta\Delta)}{\sum_i [I_i(\beta\Delta)]/\sigma_i(\beta\Delta)}. \quad (5.11)$$

Конечно, это требует знания всех *поперечных сечений неупругого рассеяния* σ . Если в энергетическом окне Δ имеется два *различных* края, то сначала из спектра нужно вычесть фон для *высокоэнергетического* края, а затем для края с меньшей энергией (элемента с меньшим атомным номером).

Главной проблемой при анализе спектра энергетических потерь является выбор оптимальной толщины клинообразного образца. Рис. 5.16 демонстрирует расчетное отношение интенсивности для трех материалов (B/N , Al/O и Al/Ni) в зависимости от отношения интенсивностей первого плазмонного (низкоэнергетического) и нулевого пиков. Относительная интенсивность плазмонного пика пропорциональна толщине образца. При этом желательно использовать область образца, одновременно достаточно тонкую, и в то же время позволяющую получить достаточно интенсивный сигнал.

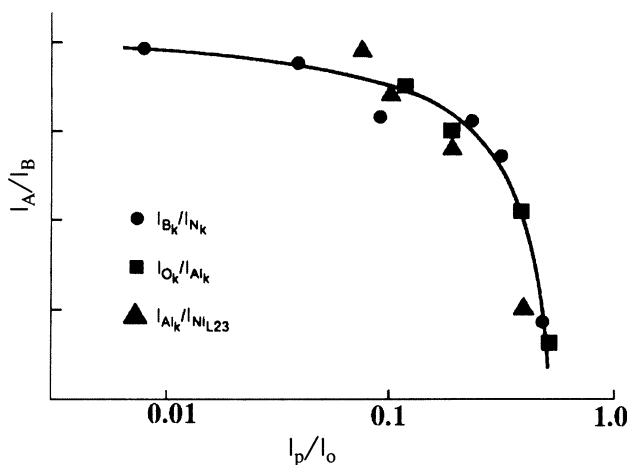


Рис. 5.16. Зависимость отношения интенсивности двух краев ионизации для трех материалов от отношения интенсивностей плазмонного и нулевого пиков I_p/I_0 . Отношение I_p/I_0 варьировали путем изменения толщины образца (Philips Electronic Instruments).

5.2.3.1. Параллельный анализ энергетических потерь

Вместо *последовательной* регистрации спектров для ряда энергетических окон спектры можно снимать *параллельно* в нескольких энергетических интервалах. К примеру, мультисканальный анализатор с сотней каналов ускоряет время работы в сто раз. Разработка спектрометра с *параллельной работой в нескольких энергетических окнах* радикально повысила эффективность прибора, не только повысив статистическую достоверность данных, но и уменьшив *радиационное повреждение* и *загрязнение* образца электронным пучком. В результате, появилась возможность изучения *чувствительных к повреждению* органических и полимерных материалов и улучшилась статистическая достоверность данных для К-краев тяжелых атомов несмотря на слабую интенсивность сигнала.

Для *тяжелых атомов* рентгеновский ДЭС все еще остается более точным по сравнению с методом анализа энергетических потерь электронов, однако последний предпочтительнее для *легких элементов*. Оба метода перекрывают практически всю периодическую таблицу. Рентгеновский ДЭС имеет большую аналитическую *точность*, а метод энергетических потерь электронов — лучшее *пространственное разрешение* и *предел детекции*.

5.2.4. Тонкая структура края поглощения

Повышение разрешения энергетических электронных датчиков до 1 эВ выявило тонкую структуру края поглощения, природа которой до конца не выяснена. Тем не менее, общие физические причины появления тонкой структуры ясны. *Тонкая структура края энергетических потерь* отражает характер химической связи и координационное число. Изменение связи приводит к сдвигу положения края и максимумов тонкой структуры, а *расщепление пика* связано с уменьшением координационной симметрии. В окиси алюминия катионный беспорядок в переходных структурах (имеющих более высокую симметрию) приводит к появлению нескольких широких сравнительно простых максимумов, в то время как спектр устойчивого, но менее симметричного корунда имеет несколько острых пиков (рис. 5.17). Вычисление энергетических сдвигов, обусловленных взаимодействием ближайших соседей, выявило связь тонкой структуры с различиями координационной симметрии, что демонстрируется $L_{2,3}$ -краем алюминия в окиси алюминия (рис. 5.18).

Получаемая этим методом информация позволяет определить не только *состав*, но и *характер химической связи*. Возможность определения характера связи и координационной симметрии является основной причиной дальнейшего развития метода энергетических потерь электронов.

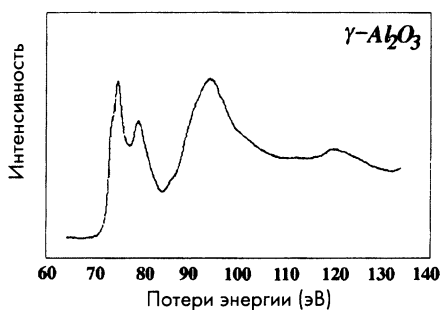


Рис. 5.17. $L_{2,3}$ – край (а) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (мета-стабильная фаза с кубической решеткой) и (б) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (устойчивая фаза с ромбоэдрической структурой) (I. Levin).

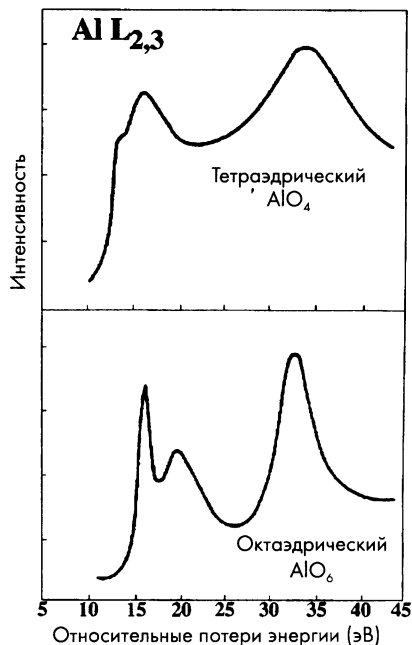


Рис. 5.18. Тонкая структура края $Al L_{2,3}$ для (а) тетраэдрически и (б) октаэдрически координированных катионов Al (R. Brydson)

5.2.5. Тонкая структура полос

Колебания интенсивности в спектрах энергетических потерь наблюдаются не только вблизи края, но и на значительном удалении от него. Период этих колебаний имеет порядок 20–50 эВ, а амплитуда составляет приблизительно 5% от высоты сигнала. Аналогичные колебания наблюдаются и в спектрах поглощения рентгена. Колебания интенсивности энергетических потерь обусловлены вторичным *упругим рассеянием* потерявших часть своей энергии электронов благодаря их взаимодействию с периодической атомной решеткой. Эти колебания наблюдаются выше края поглощения в полосе шириной в несколько сотен электронвольт.

Из этого сигнала можно получить информацию о локальной плотности атомов. Иногда ее можно использовать для определения *радиального распределения* элементов, описывающего вероятность нахождения атомов в определенной координационной сфере в зависимости от расстояния до центрального атома. Для определения радиального распределения из спектра сначала вычитают средний фоновый сигнал, а затем применяют Фурье-преобразование. Этот метод дает информацию об атомах *второй координационной сферы*, что резко расширяет границы информации, получаемой микроаналитическими методами.

5.3. Заключение

В последнее время продолжалось интенсивное развитие методов *микроанализа*, направленных на описание микроструктуры. Помимо *качественного* анализа, целью которого является идентификация элементов, развивался *количественный* микроанализ, состоящий в определении концентрации элементов. Двумя основными характеристиками количественных методов являются *пространственное разрешение* и *спектральная чувствительность*. В растровом электронном микроскопе микроанализ, как правило, основан на сигнале характеристического рентгеновского излучения. Рентгеновский сигнал возбуждается в приповерхностном объеме $\sim 1 \text{ мкм}^3$, и пространственное разрешение микроанализа имеет порядок 1 мкм. Более высокое разрешение имеет метод анализа *энергетических потерь электронов* в просвечивающем микроскопе. Рентгеновский микроанализ имеет ограниченную спектральную чувствительность, связанную с «белым» фоном, наложенным на характеристические линии. Ошибка *количественного рентгеновского микроанализа* обычно имеет порядок 1–2 %, а предел детекции элементов обычно не лучше 0,5 %.

При рентгеновском микроанализе используют характеристические K-, L- или M- линии в зависимости от атомного веса элемента. Энергию пучка нужно выбрать таким образом, чтобы оптимизировать *пространственное разрешение* (которое выше при *пониженных* энергиях пучка) и *статистическую достоверность* сигнала (растущую при увеличении энергии). Спектр характеристического рентгена обычно определяют или при помощи *дис-*

персионного спектрометра, разлагающего сигнал по *длинам волн* как в оптике, или при помощи дисперсионно-энергетического спектрометра, разлагающего сигнал по энергии. В первом случае рентген падает на изогнутый кристалл, и фотоны с длиной волны, удовлетворяющей брэгговскому условию, принимаются датчиком. Поворачивая кристалл и датчик, можно варьировать длину волны и получить интенсивность возбуждаемого рентгеновского сигнала в зависимости от длины волны.

Энергетический спектр получают при помощи твердотельного датчика, который поглощает фотон и выдает импульс тока, пропорциональный энергии фотона. Импульсы подсчитывают и получают гистограмму, описывающую количество импульсов в зависимости от энергии фотона. Дисперсионный спектрометр имеет более высокое *пространственное разрешение*. Преимуществом дисперсионно-энергетического спектрометра является лучшая *статистическая достоверность*, поскольку он регистрирует все попавшие в него фотоны. Спектрометр выбирают в зависимости от требований, причем обе системы имеют ограниченную эффективность в случае длинноволновой радиации, излучаемой *легкими элементами*. Тем не менее, сейчас удастся детектировать все элементы вплоть до бора ($Z = 5$), причем точность микроанализа легких элементов ограничивается *поверхностным загрязнением* образца, а не разрешением спектрометра.

Чтобы на основании спектра характеристического излучения определить количественный *химический состав*, из спектра необходимо вычесть *фоновое излучение*. Во многих случаях не удастся провести анализ *всех* элементов, и некоторые программы предполагают, что состав является *стехиометрическим*. Размер области генерации характеристического рентгеновского излучения зависит от *атомного номера* элемента, причем на его интенсивность влияет доля *упруго отраженных* первичных электронов. Поэтому анализ принимает во внимание поправки, учитывающие *атомный номер* и долю *отраженных электронов*. Тяжелые атомы (*большие Z*) в окружении более легких атомов (*с небольшим Z*) имеют более *высокую* вероятность возбуждения рентгена. Напротив, легкие атомы в окружении тяжелых имеют *пониженную* вероятность возбуждения рентгена.

Детектируемые спектрометром рентгеновские фотоны излучаются ниже поверхности образца, и могут потерять часть своей энергии до выхода из него. *Количественный* микроанализ учитывает *поглощение* путем введения поправочных коэффициентов. Поправки можно вычислить, если известны коэффициенты поглощения характеристического рентгена для *всех* составляющих элементов. Концентрацию элементов вычисляют итерационным методом, причем в нулевом приближении *у* считают равной *относительной интенсивности* соответствующих характеристических линий (за вычетом *фоновой радиации*). После этого вычисляют поправки на *атомный номер, отражение и поглощение*, и определяют более точные значения относительной концентрации. Процесс повторяют до тех пор, пока значения концентрации не

перестанут изменяться. *Ошибки микроанализа* можно оценить, суммируя вычисленные концентрации и определяя отклонение этой величины от 100%. Иногда *рассчитанные концентрации* нормируют, чтобы в сумме они были равны 100%, и эти величины представляют в качестве «лучшей оценки» состава.

При количественном микроанализе вводят поправку, учитывающую *флуоресцентное* возбуждение рентгена. Если часть возбуждаемого электронным пучком рентгена поглощается образцом, появляется вторичный флуоресцентный рентген. Его учитывают, вводя поправки на флуоресценцию, хотя происхождение флуоресцентной радиации удается установить далеко не всегда. Первичный рентген возбуждается в небольшом объеме материала, непосредственно облучаемом *электронным пучком*. Длина свободного пробега рентгена в образце превышает 10 мкм, и поэтому объем возбуждения флуоресцентного рентгена значительно больше объема излучения первичного рентгена.

Как правило, рентгеновский микроанализ проводят для определения химического состава образца в *растровом электронном микроскопе*, но иногда его применяют и для тонких пленок в *просвечивающем электронном микроскопе*. В этом случае сигнал намного слабее из-за малости облучаемого объема материала и пониженной вероятности ионизации при высоких энергиях пучка. В тонких пленках *флуоресценция* незначительна, и, кроме того, можно не учитывать поглощение. По этой же причине мала вероятность рассеяния электронов, и *пространственное разрешение* рентгеновского микроанализа в просвечивающем микроскопе очень высокое. Оно ограничено *статистикой подсчета*.

По сравнению с рентгеновским микроанализом, анализ спектров потерь энергии электронов в *просвечивающем микроскопе* имеет гораздо лучшую статистическую достоверность. В этом случае наиболее хорошо детектируются самые *легкие элементы*, так как их края поглощения граничат с нулевым максимумом. Однако края обнаруживаются и в хвосте энергетических спектров, и L-, M- и N-края позволяют определить наличие *тяжелых элементов*. Помимо рентгена, неупругое рассеяние электронов приводит к возбуждению *фононов* (на уровне кТ), *электронных переходов* между внутренними оболочками атомов (1-150 эВ) и *плазмонов*, связанных с резонансом в полосе проводимости металлов (5-50 эВ).

В последнее время совершенствовалась и приборная база микроаналитических систем, и компьютерные программы обработки спектров. Наиболее значительный прогресс достигнут в развитии *дисперсионно-энергетических спектрометров*. Энергетическое разрешение этих приборов столь высоко, что их точность стала соответствовать точности рентгеновского микроанализа в растровом электронном микроскопе, а пространственное разрешение достигло приблизительно 2 нм. Значительным достижением явилась разработка спектрометра, в котором энергетический спектр потерь снимается *параллельно в нескольких энергетических окнах*.

Улучшение энергетического разрешения ДЭС выявило тонкую структуру краев поглощения. Тонкая структура спектра *вблизи края поглощения* связана с различным характером химической связи и вариацией координационного числа (количеством соседних атомов и локальной симметрией связи). Тонкая структура спектра вдали от края связана с изменениями состава во второй и последующих координационных сферах атома, ответственного за край. Таким образом, она отражает степень регулярности укладки атомов. Микроанализ в этом случае позволяет определить уже не просто локальный химический состав, но и характер химической связи, ее симметрию и степень регулярности укладки атомов.

5.4. Примеры

В этом разделе мы продемонстрируем применение рентгеновского дисперсионно-энергетического спектрометра и метода энергетических потерь электронов для исследования поликристаллической окиси алюминия и конструкционной стали 1040.

5.4.1. Поликристаллическая керамика Al_2O_3

Будет использован рентгеновский дисперсионно-энергетического спектрометр (ДЭС), встроенный в растровый электронный микроскоп. Рассмотрим образец поликристаллической окиси алюминия. Окись алюминия обычно спекают (уплотняют) при помощи специальных добавок, предотвращающих чрезмерный рост зерен и увеличивающих скорость спекания частиц. Напротив, примеси (*Ca*, *Fe* или *Si*) в окиси алюминия увеличивают скорость роста зерен, и поэтому важно их обнаружить. Рис. 5.19 демонстрирует изображение полированной и термически травленной окиси алюминия в растровом электронном микроскопе, а также ее энергетический спектр. Образец был спечен из частиц окиси алюминия, допированной добавками *Mg*, *Si* и *Ca*. Энергетическая калибровка и идентификация пиков выполнялась автоматически компьютером. На ДЭС-спектре обнаруживаются лишь пики основных компонентов – алюминия и кислорода. Рентгеновский ДЭС датчик вполне позволяет обнаруживать легкие элементы типа *O*. Отсутствие пиков *Mg*, *Si* и *Ca* на спектре объясняется тем, что их концентрация ниже предела детекции. Локальный спектр в точке, расположенной на границе зерен, ясно обнаруживает присутствие атомов *Mg* и *Si* (рис. 5.20), а атомы *Ca* все еще не видны.

Эти результаты показывают, что атомы *Mg* и *Si* концентрируются между зернами окиси алюминия. Внутри зерен их обнаружить не удалось, поскольку предел растворимости катионов значительно ниже предела детекции ДЭС-системы. Присутствие атомов *Si* и *Mg* между зернами окиси алюминия является важным результатом, свидетельствующим, что зерна насыщены этими примесями.

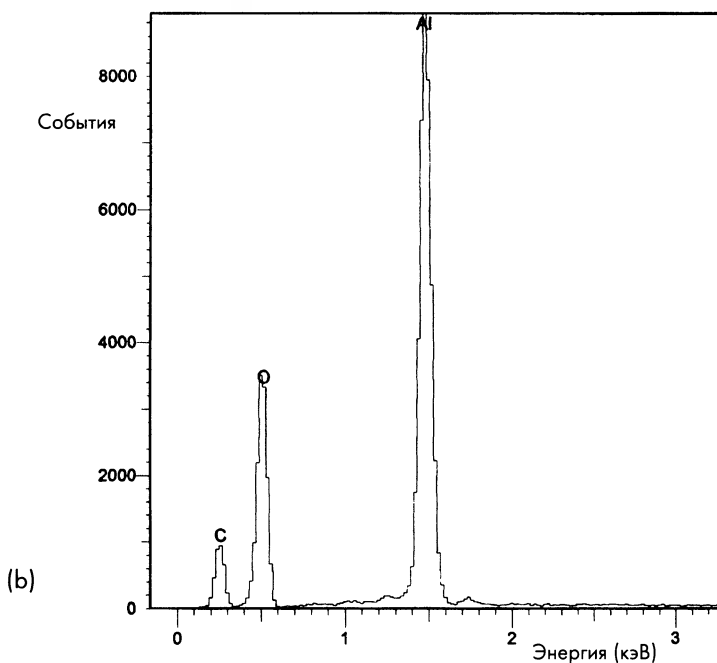
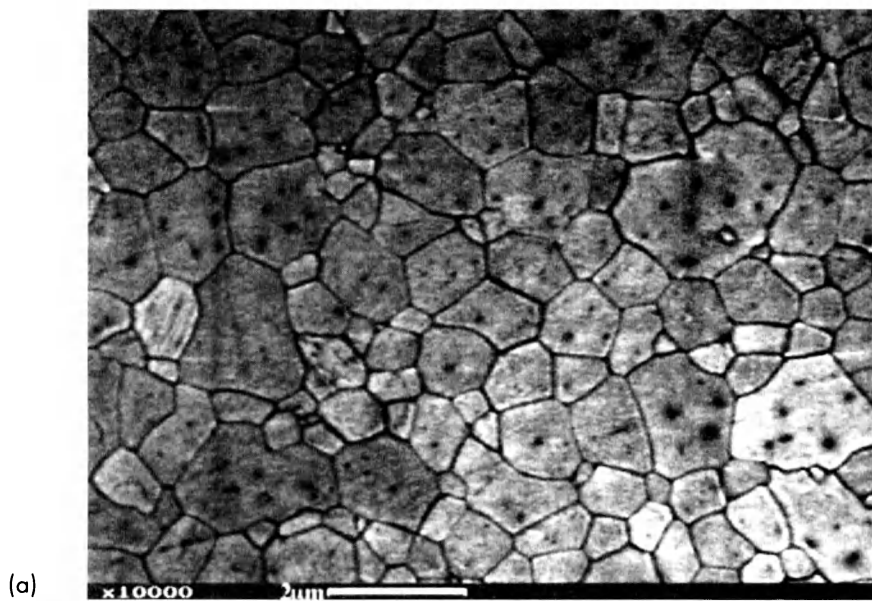


Рис. 5.19. Изображение термически отожженной окиси алюминия в растровом электронном микроскопе, полученное на основе сигнала вторичных электронов (а). Рентгеновский ДЭС-спектр (b) всей приведенной выше области обнаруживает алюминий, кислород и углерод (поверхностное загрязнение).

Рис. 5.21 демонстрирует изображение *того же образца* окиси алюминия в просвечивающем электронном микроскопе. Границы зерен отмечены стрелками. Метод ДЭС можно использовать для определения, имеются ли атомы *Si* и *Ca* в межзеренных областях керамики. Рис. 5.22 демонстрирует рентгеновский ДЭС-спектр тройной границы, отмеченной на рис.5.21 как «стекло». Ясно видны пики *Si* и *Ca*, а также *Mg*. Вероятно, пик *Al* соответствует одному из смежных зерен окиси алюминия, а атомы аргона внедрились в образец в процессе ионного травления при подготовке образца.

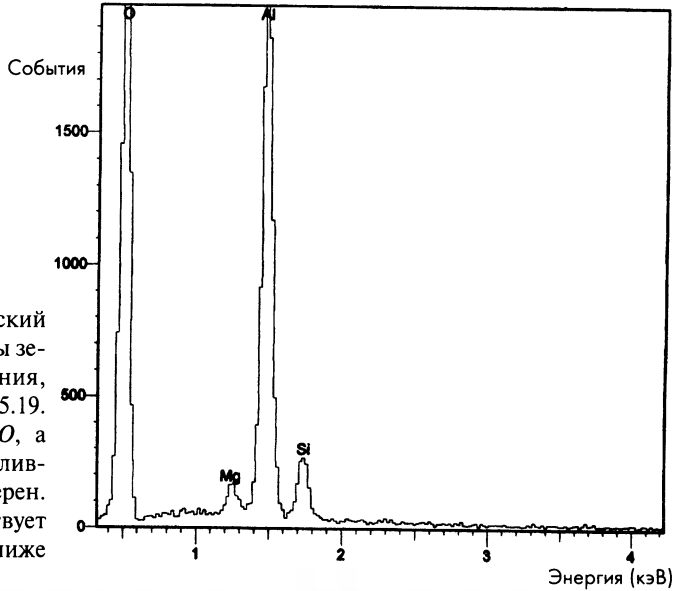


Рис. 5.21. Изображение показанной на рис.5.19 окиси алюминия в просвечивающем электронном микроскопе. На границе трех зерен обнаруживается аморфная фаза (отмеченная как «стекло»).

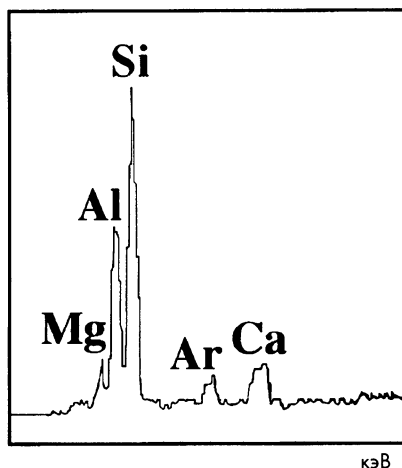


Рис. 5.22. Рентгеновский ДЭС-спектр тройной границы, показанной на рис.5.2 («стекло»). Детектируются как *Mg* и *Si*, так и *Ca*. Сигнал *Al*, вероятно, соответствует зерну окиси алюминия, а сигнал аргона – артефакт, обусловленный ионным травлением; кислород не обнаруживается.

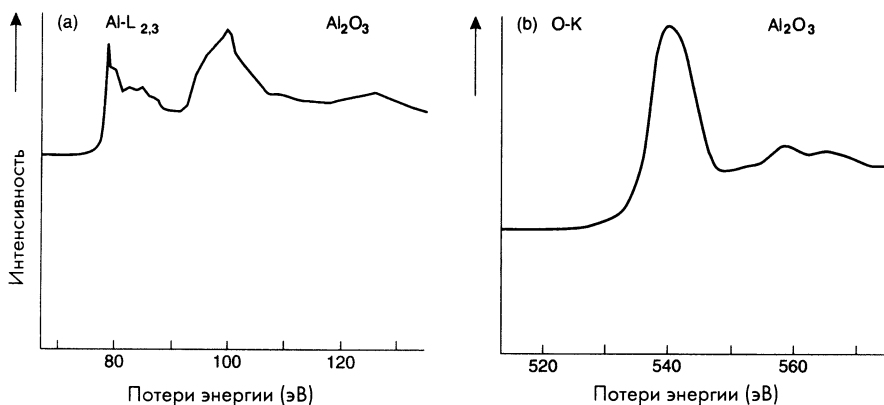


Рис. 5.23. Спектры энергетических потерь электронов $L_{2,3}$ -края алюминия (73 эВ) (a) и K-края кислорода (532 эВ) (b) в окиси алюминия.

Мы можем использовать метод параллельной регистрации спектра энергетических потерь электронов для микроанализа того же образца. Рис. 5.23 демонстрирует области спектра, соответствующие K-краю кислорода (532 эВ) и $L_{2,3}$ -краю алюминия (73 эВ). Количественный анализ спектров показывает, что состав окиси алюминия является стехиометрическим (Al_2O_3). Поэтому можно сравнить спектры потерь края поглощения атомов *Al* для окиси алюминия и металлического алюминия (рис. 5.24). Спектры отражают различный характер химической связи атомов алюминия в керамике и металле.

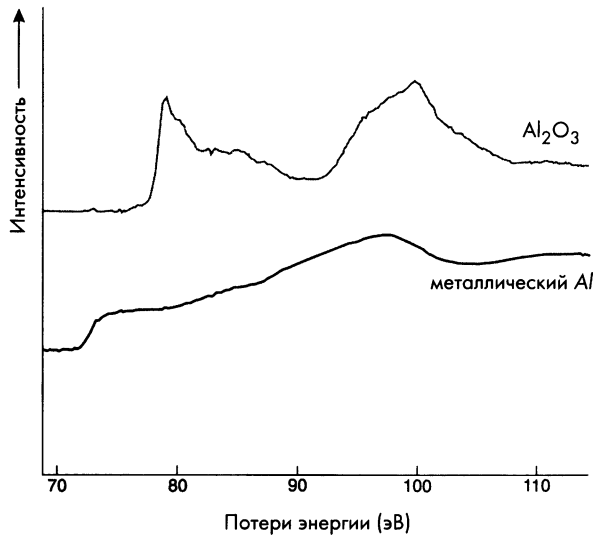


Рис. 5.24. $L_{2,3}$ -края атомов Al в окиси алюминия и металлическом алюминии. Обратите внимание на сдвиг положения пиков и на различие их формы.

5.4.2. Конструкционная сталь 1040.

Исследуем сталь 1040 при помощи растрового электронного микроскопа, используя встроенный рентгеновский ДЭС. Обнаружить углерод при помощи ДЭС в стали практически невозможно, поскольку его концентрация находится на пределе детекции. Рис. 5.25 демонстрирует ДЭС-спектр стали 1040. Высота углеродного пика намного выше, чем ожидается. Очевидно, пик соответствует *углеродному загрязнению* поверхности, вызванному химическими реакциями неустойчивых гидрокарбонатов под действием пучка.

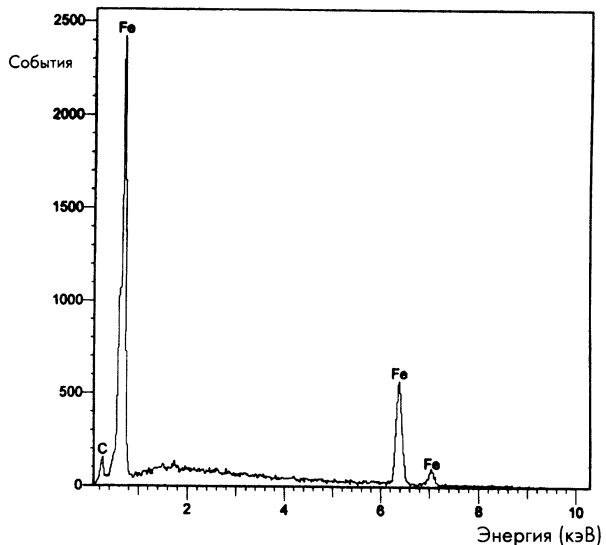


Рис. 5.25. Рентгеновский ДЭС-спектр стали 1040 (зерно α - Fe). Сигнал углерода слишком силен и его нельзя объяснить наличием 0,4 вес. % в стали. Очевидно, он обусловлен поверхностным загрязнением.

Это является общей проблемой электронной микроскопии, и фактически обнаруженный сигнал углерода не имеет отношения к его содержанию в металле. Однако в образце присутствует фаза Fe_3C , и концентрация углерода в ней намного превышает предел детекции ДЭС-датчика. Как следствие, карбид ясно виден в пластинчатых областях перлита на рис. 5.26. Более высокое содержание углерода в перлите подтверждается энергетическими спектрами (сравните рис. 5.27 и 5.25).

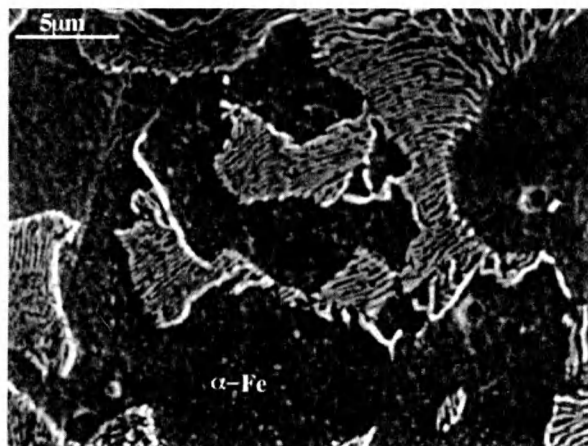


Рис. 5.26. Изображение стали 1040 в растровом электронном микроскопе, полученное на основе сигнала вторичных электронов.

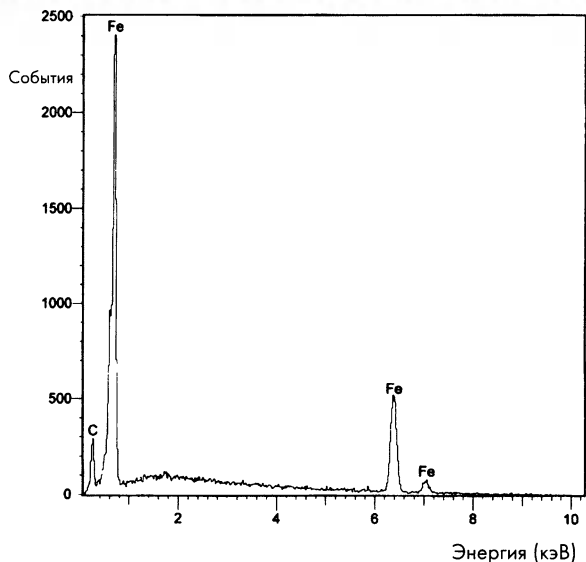


Рис. 5.27. Рентгеновский ДЭС-спектр перлитных областей на рис.5.26. Обращает на себя внимание более высокая амплитуда углеродных пиков по сравнению с рис. 5.25.

В зернах α -Fe и в перлитных структурах наблюдаются мелкие темные области (рис. 5.28). Некоторые такие области крупнее областей Fe_3C , сформировавшихся при термообработке. Это подтверждается представленными на рис. 5.28 результатами ДЭС-сканирования. В верхней части рисунка показана интенсивность рентгеновского сигнала атомов углерода.

При сканировании луч пересек две темные области, одна из которых расположена в пределах пирлитной области, а другая – на границе между пирлитом и зерном α -Fe. Темная область на границе пирлита и α -Fe имеет повышенное содержание углерода, и мы заключаем, что она представляет собой частицу карбида. Напротив, в темной области в пирлите сигнал углерода соответствует *фону*, и, вероятно, эта область является порой. Сканирование также выявило присутствие второй частицы карбида в левой части рисунка, которая на изображении не очевидна. Таким образом, частицы Fe_3C могут быть обнаружены линейным ДЭС-сканированием. Для корректной интерпретации изображения, однако, необходимо провести сравнение результатов сканирования с изображением той же области, полученным при помощи сигнала вторичных электронов. Количественный анализ частиц карбида затруднен присутствием поверхностного углеродного загрязнения.

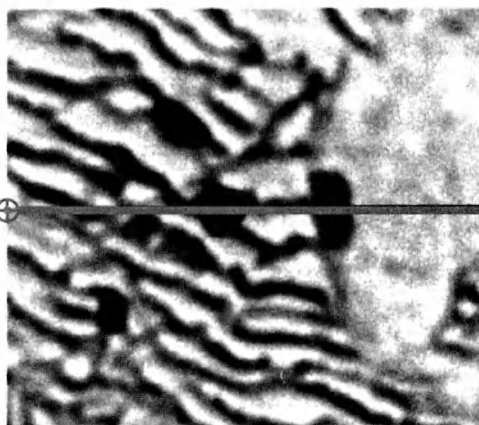
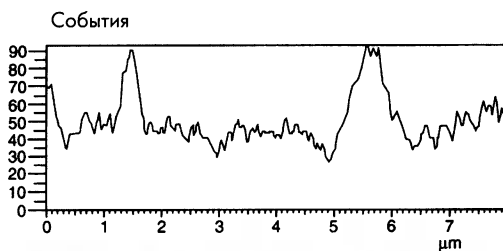


Рис. 5.28. Изображение границы раздела пирлита и α -Fe, полученное при помощи вторичных электронов в растровом электронном микроскопе и линия ДЭС-сканирования (сигнал углерода).

5.5. Задачи

- 5.1. Почему важно знать химический состав деталей микроструктуры? Дайте три примера.
- 5.2. Почему затруднен микроанализ поверхности разрушения в растровом электронном микроскопе? Зачем нужно проводить сравнение микроаналитических данных поверхности разрушения и поверхности полированного и травленного образца того же материала?

- 5.3. Как величина оптимальной энергии электронного пучка при микроанализе зависит от плотности образца? Каковы недостатки использования слишком высокой и слишком низкой энергии пучка?
- 5.4. Какие факторы определяют ширину характеристической линии при количественном микроанализе и как оптимизировать статистику подсчета для получения максимального отношения сигнала к шуму?
- 5.5. Опишите отличия чувствительности и точности при микроанализе.
- 5.6. Как статистика подсчета ограничивает пространственное разрешение при микроанализе?
- 5.7. Попытки микроанализа областей размером менее 1 мкм при помощи растрового электронного микроскопа не имеют смысла. Почему?
- 5.8. В каком порядке следует вводить поправки при количественном микроанализе сигнала характеристического рентгеновского спектра. Рассмотрите фон, влияние атомного номера, отраженных электронов, поглощения рентгена и флуоресценции.
- 5.9. Сплав алюминия и меди содержит 3,5% меди. Приведет ли введение поправок на атомный номер и отражение к увеличению или уменьшению интенсивности K_{α} линии *Cu*? Объясните Ваши выводы.
- 5.10. Нужно провести микроанализ ряда сплавов железа с никелем. Обсудите, как относительная поправка на поглощение и флуоресценцию для железа и никеля зависит от состава сплава.
- 5.11. Проводится микроанализ линии сварки бронзового сплава. Как следует ориентировать линию сварки – параллельно или перпендикулярно к датчику рентгеновского сигнала? (Может быть, это не имеет значение?)
- 5.12. Почему метод анализа энергетических потерь электронов постепенно вытесняет микроанализ тонких пленок в просвечивающей электронной микроскопии?
- 5.13. Почему предел детекции в методе энергетических потерь электронов зависит от атомного номера элемента?
- 5.14. Каковы преимущества метода параллельной регистрации энергетических потерь электронов в просвечивающей электронной микроскопии?

Литература

1. D.B. Williams and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Plenum, New York (1996).
2. P. Buseck, J. Cowley and L. Eyring (eds), *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, Oxford University Press, Oxford (1998).
3. J.I. Goldstein and H. Yakowitz (eds), *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum, New York (1975).
4. J.J. Hren, J.I. Goldstein and D.C. Joy (eds), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum, New York (1979).
5. R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum, New York (1986).

ГЛАВА 6

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ

Определение химического состава является важной частью характеристики материала как сразу после изготовления детали, так и в процессе ее службы. В главе 5 описаны связанные с электронной микроскопией методы химического анализа. Эти методы применимы и к блочным образцам, если используется сканирующий электронный микроскоп, и к образцам в виде тонких пленок в просвечивающем электронном микроскопе. В главе 5 обсуждались рентгеновский микроанализ и спектры энергетических потерь электронов.

В настоящей главе будут рассмотрены три дополнительных аналитических метода, которые особенно важны при изучении поверхностных свойств оптоэлектронных и сверхпроводящих устройств. Отметим методы, которые не рассматриваются в настоящей книге:

- Оптическую спектроскопию, основанную на изучении спектров атомного поглощения. Пучок атомов обычно создают путем нагревания образца лазером, а спектры поглощения изучают с помощью источника белого света.
- Оптическую спектроскопию, основанную на изучении спектров атомного излучения. Этот метод использует характеристические линии излучения атомов. В нем часто используют излучение газового разряда.
- Инфракрасную (ИК) спектроскопию, основанную на спектрах поглощения в инфракрасном диапазоне. Материал облучают источником ИК излучения. Этот метод позволяет получить информацию о химической.
- Оптическую рамановскую спектроскопию (обычно в инфракрасной области), приводящую к эмиссии света на другой частоте. Это явление связано с процессами неупругого фононного рассеяния, и линии рамановского излучения могут отражать релаксацию возбужденного состояния атомов.
- Электронный спиновый резонанс, наблюдаемый в парамагнитных материалах под действием электромагнитного возбуждения. Наблюдаемые резонансы соответствуют определенным электронным состояниям атомов, связанным с их валентностью.

- Ядерный магнитный резонанс (ЯМР), наблюдаемый в диапазоне радиочастот и соответствующий резонансу магнитного момента ядра некоторых изотопов. Построение изображения с помощью ЯМР инициировало развитие методов томографической медицинской диагностики. В частности, этот метод значительно расширил разрешение и чувствительность рентгеновской и ультразвуковой томографии.
- Флуоресцентную спектроскопию, основанную на возбуждении характеристического рентгена пучком белого рентгеновского излучения высокой энергии. В отличие от рентгеновских спектров, получаемых при облучении электронным пучком, в этом методе отсутствует фоновая радиация, и могут детектироваться характеристические линии элементов, имеющих очень низкую концентрацию.
- Резерфордское рассеяние (отражение), использующее законы передачи момента импульса при взаимодействии ионов (обычно ядер гелия) энергией порядка МэВ с атомами мишени. Спектр энергии рассеянных ионов описывает их распределение по импульсу. Этот спектр может быть определен с очень хорошим разрешением.

Существует также множество методов общего химического анализа. Однако все они, за исключением растровой масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) и метода возбуждения пучком вторичного рамановского излучения, микроаналитическими методами не являются, и поэтому здесь не обсуждаются. В таблице 6.1 описаны различные способы возбуждения мишени.

6.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Фотоны монохроматического характеристического рентгена поглощаются поверхностными атомами мишени, в результате чего появляются вторичные электроны, кинетическая энергия (E_s) которых равна разнице между энергией падающего фотона ($h\nu$) и энергией выхода электрона. Последняя состоит из суммы двух слагаемых, а именно энергии связи E_b , необходимой, чтобы энергия электрона достигла уровня Ферми, и работы выхода ϕ , идущей на удаление электрона из твердого тела с уровня Ферми. Таким образом, $E_s = h\nu - (E_b + \phi)$, и энергия фотоэлектрона определяется формулой $E_b = h\nu - (E_p + \phi)$. Эта величина увеличивается при уменьшении энергии фотоэлектрона. Схематическое изображение процесса эмиссии вторичного фотоэлектрона из меди приведено на рис. 6.1. Рис. 6.2 демонстрирует энергетический спектр вторичных электронов, появляющихся при облучении меди. Помимо линий, соответствующих эмиссии электронов с внутренних оболочек, спектр включает Оже-электроны, связанные с переходами внутри атома после его возбуждения рентгеновским фотоном. Оже-пики определяются путем регистрации двух фотоэлектронных спектров, используя

Таблица 6.1. Стандартные методы химического анализа

Метод	Способ возбуждения	Детектируемый сигнал
Оптическая спектроскопия	Видимый свет	Поглощение и излучение в видимом диапазоне
Инфракрасная спектроскопия	Тепловое возбуждение	ИК излучение
Рамановская спектроскопия	Тепловое возбуждение	ИК излучение
Электронный парамагнитный резонанс	Микроволновое возбуждение	Состояние химической связи
Ядерный магнитный резонанс	Электромагнитное возбуждение в радиодиапазоне	Резонанс изотопов
Флуоресцентная рентгеновская спектроскопия	Белое рентгеновское излучение	Характеристический рентген
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	Рентген	Эмиссия вторичных электронов
Спектрометрия Оже-электронов ^а	Пучок электронов ^б	Эмиссия вторичных электронов
Рентгеновский микроанализ ^а	Пучок электронов	Характеристический рентген
Спектрометрия энергетических потерь электронов	Пучок электронов	Края поглощения
Масс-спектрометрия вторичных ионов	Ионный пучок (кэВ)	Атомы и ионы материала мишени
Резерфордское рассеяние	Ионный пучок (МэВ)	

^а Методы, описываемые в настоящей книге

^б Используемые наиболее часто

для возбуждения фотоны с двумя длинами волны (энергиями). Оже-пики на этих спектрах остаются на том же месте, а линии фотоэмиссии сдвигаются на разницу энергии рентгеновских фотонов.

Энергия вторичного электрона может превышать 1 кэВ. Энергия и длина волны фотона связаны соотношением $\lambda = hc/E = 1,24/V$ (нм), где c – скорость света, E – энергия фотона, а V измеряется в кВ. Типичная длина волны используемых для возбуждения рентгеновских фотонов равна 0,1 – 1 нм.

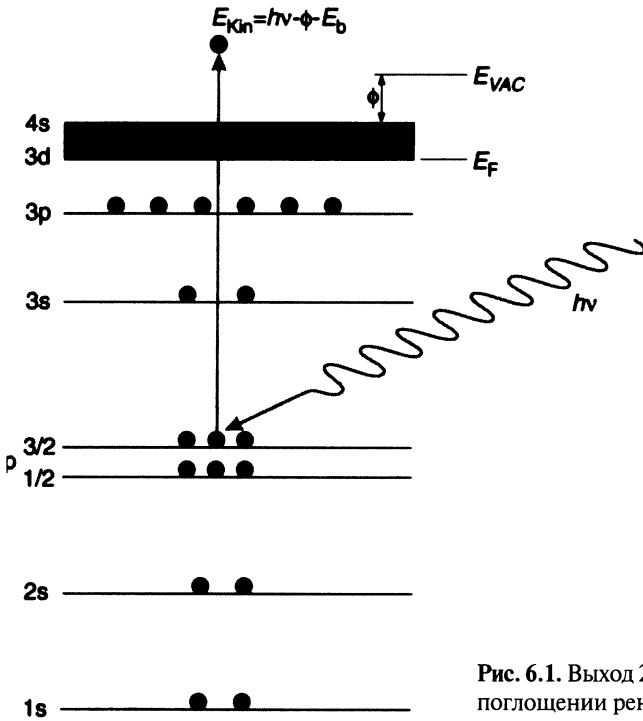


Рис. 6.1. Выход 2p-электрона из меди при поглощении рентгеновского фотона.

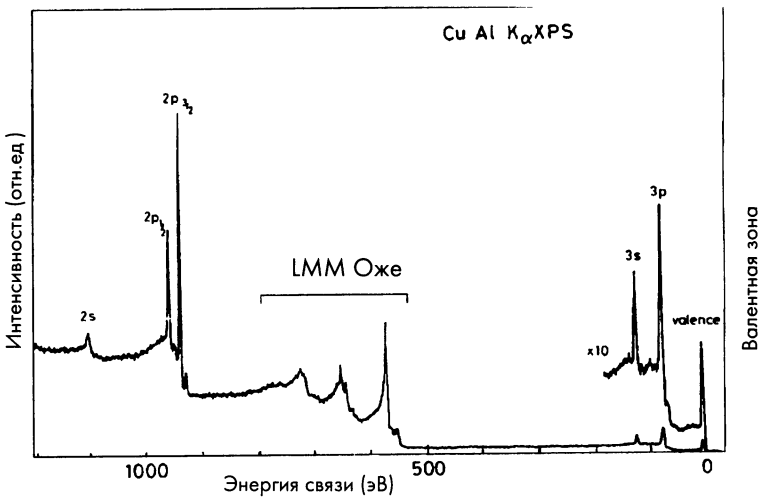


Рис. 6.2. Фотоэлектронный спектр меди соответствует как фотоэлектронам, так и Оже-электронам, связанным с энергетическими переходами внутри атома (параграф 6.2) (печатается по: *Materials Characterization*, Vol. 25, G.C. Smith, qualitative surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, pp. 37-71, Copyright 1990, с разрешения Elsevier Science).

6.1.1. Влияние глубины

Фоновый сигнал фотоэлектронного спектра обусловлен многократным рассеянием вторичных электронов, возбуждаемых на значительной глубине от поверхности образца. Если вторичные электроны успевают потерять часть энергии до выхода из образца, они вносят вклад в фон, а не в характеристические пики. Как следствие, характеристические пики обусловлены фотоэлектронами, родившимися лишь в поверхностных слоях, на глубине, меньшей длины свободного пробега вторичных электронов. Фоновый сигнал справа от максимума (имеющий меньшую энергию) связан с неупруго рассеянными электронами, возбуждаемыми в более глубоких слоях материала.

На практике наблюдается и упругое, и неупругое рассеяние. *Длина затухания* характеризует снижение интенсивности электронного сигнала, падающего нормально поверхности, в зависимости от толщины образца (рис. 6.3). Широкий минимум энергий электронов между 10 и 500 эВ соответствует глубине эмиссии от 2 до 5 атомных слоев, что демонстрирует мощь этого метода для анализа поверхностного состава и химической связи.

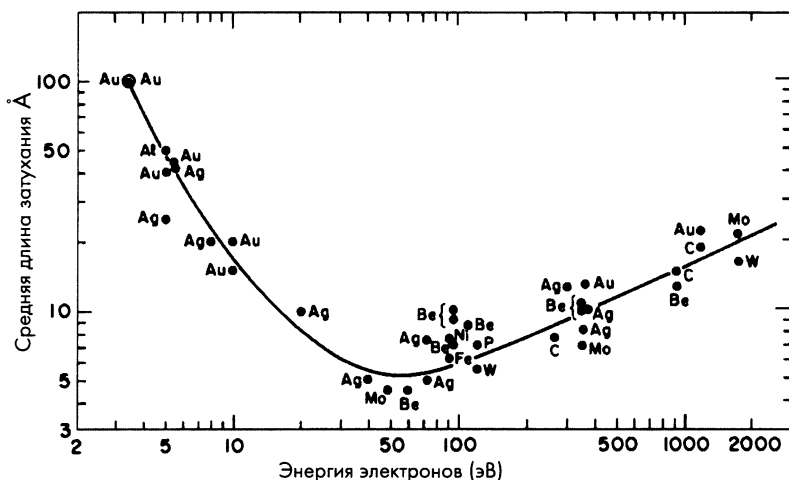


Рис. 6.3. Длина затухания электронов, падающих нормально поверхности, в зависимости от их энергии; в интервале 10-500 эВ наблюдается широкий минимум, соответствующий нескольким атомным слоям. (Печатается по: Feldman and Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Copyright 1986, с разрешения Elsevier Science).

Спектроскопия рентгеновских фотоэлектронов (XPS)¹ чрезвычайно чувствительна к химическим изменениям поверхности и имеет разрешение по глубине порядка атомного размера. Однако, в отличие из других обсуждаемых выше методов микроструктурного анализа, она не позволяет строить изображения.

¹ XPS иногда называют электронной спектроскопией химического анализа (ESCA)

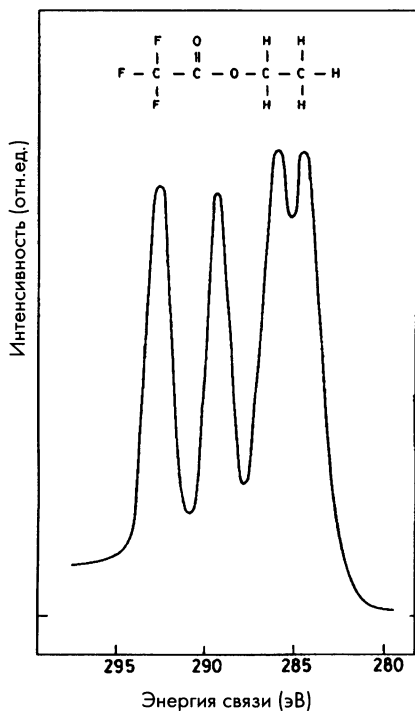


Рис. 6.4. Энергия связи 1s-электронов в углероде зависят состояние химической связи. Наблюдаются хорошо разрешенные максимумы для каждого из четырех атомов углерода в молекуле этилтрифтороацетата (Печатается по: *Materials Characterization*, Vol. 25, G.C. Smith, qualitative surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, pp. 37-71, Copyright 1990, с разрешения Elsevier Science).

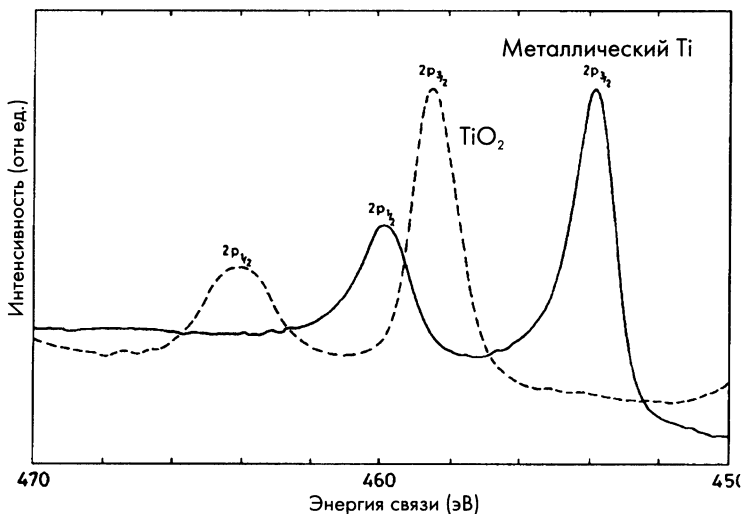


Рис. 6.5. Состояние окисла на поверхности металла может быть определено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Рост окисной пленки TiO₂ на поверхности металла сопровождается сдвигом 2p-пика на 4-5 эВ (печатается по: *Materials Characterization*, Vol. 25, G.C. Smith, qualitative surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, pp. 37-71, Copyright 1990, с разрешения Elsevier Science).

6.1.2. Состояние химической связи

Энергия выхода электрона со внешних оболочек атома зависит от типа его химической связи. Поэтому на спектрах фотоэмиссии при различных координационных числах и состояниях связи появляются несколько максимумов. На рис. 6.4 показан пример пика, демонстрирующего тонкую структуру 1s-орбитали углерода в органической молекуле. Расщепление пика имеет порядок нескольких электронвольт.

Подобные эффекты замечены в окисях металлов, пример которых приведен на рис. 6.5. Повышение энергии связи в окиси приводит к сдвигу 2p-уровня титана на 4–5 эВ.

6.1.3. Требования к оборудованию

Так как сигнал вторичных электронов обусловлен несколькими первыми атомными слоями, поверхность образца не должна загрязняться в течение работы приборы. Анализ требует сверхвысокого вакуума, и слои поверхностного загрязнения обычно удаляют ионами аргона энергией несколько киловольт. Скорость поступления газа из окружающей среды зависит от его молекулярного веса, температуры и давления. Для воздуха при комнатной температуре монослой поступит (но не обязательно «прилипнет») за одну секунду при давлении приблизительно 10^{-6} торр. Время, требуемое для образования на поверхности монослоя, обратно пропорционально давлению. Поэтому, чтобы при получении спектра не увеличивалась толщина поверхностного загрязнения, необходим вакуум с остаточным давлением не выше 10^{-8} торр. Обычно в камере требуется более низкий уровень вакуума.

В принципе, фотоэлектроны могут возбуждаться не только рентгеном. Можно приобрести сверхвысоковакуумную камеру, объединяющую различные источники возбуждения с анализатором и вращаемым предметным столиком. Такая установка схематически приведена на рис. 6.6. Образец очищают пучком ионов (обычно ионами аргона). Сигнал возбуждают рентгеном или электронным пучком. Последний можно фокусировать и сканировать по поверхности, а также создавать изображение, собирая вторичные электроны.

Электронный сигнал обычно анализируют электростатическим методом, а разрешение анализатора по энергии имеет величину, типичную для ширины максимума (обычно 1 эВ). Вторичные электроны фокусируют на входную щель анализатора, а электростатическое поле в нем собирает электроны определенной энергии на выходную щель, после чего сигнал усиливают. Изменяя напряжения анализатора, определяют распределение электронов по энергии. Разрешение анализатора определяется шириной щели.

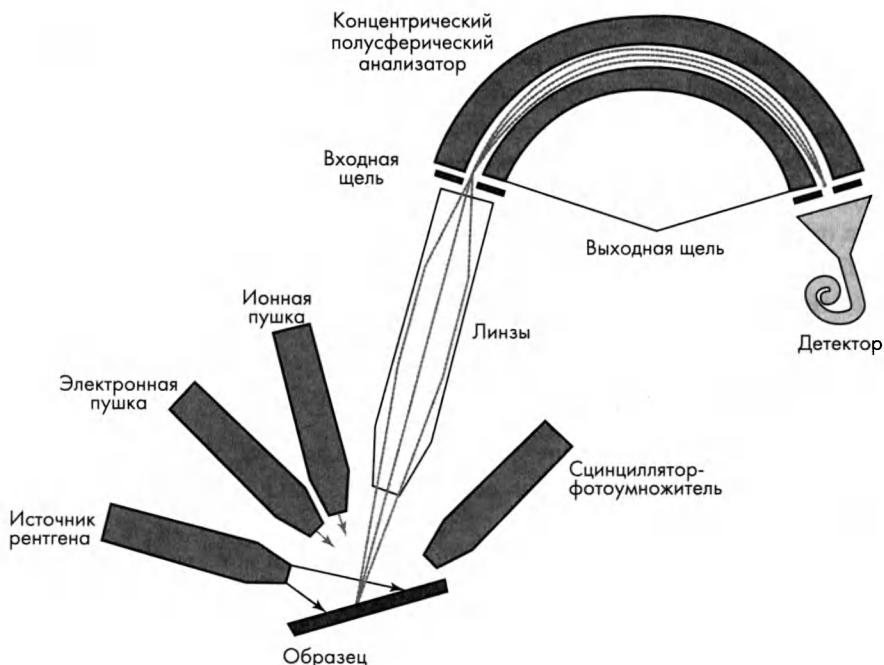


Рис. 6.6. Схема установки сверхвысоковакуумного электронного спектрометра, в котором можно использовать различные способы возбуждения. Такая установка позволяет проводить Оже-анализ и определять спектры рентгеновских фотоэлектронов (печатается по: *Materials Characterization*, Vol. 25, G.C. Smith, qualitative surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, pp. 37-71, Copyright 1990, с разрешения Elsevier Science).

Использование вращаемого предметного столика позволяет разместить сразу несколько образцов, что значительно уменьшает время, требуемое для замены образцов. В комбинации с высоковакуумным тамбуром, включающим средства предварительного вакуумирования для дегазации образца, это сокращает время замены образца до нескольких часов. Предметный столик имеет несколько степеней свободы, что позволяет наклонять образец и относительно источника излучения, и относительно спектрометра. Это важно, так как углы приема сигнала и падения пучка влияют на спектр. Например, вследствие анизотропии кристалла и зависимости длины пути электронов в образце от угла приема.

6.1.4. Применение

Информация, получаемая рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, играет важную роль при определении структуры и химического состава поверхности. Реакции в твердых телах протекают главным образом на поверхности и границах раздела, а чувствительность этого метода

расширила его использование при изучении газофазной адсорбции и катализа в пленках толщиной менее монослоя. Например, она позволяет разрешать энергетические пики, обусловленные поверхностными атомами одного типа, но имеющими различные координационные числа (поверхностные атомы, плотноупакованные краевые атомы и атомы в кинках).

Быстрое развитие электронной техники, например, тонкопленочных датчиков, компьютерных устройств и оптоэлектронных систем, сделало актуальным развитие рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, которая оказалась мощным количественным методом описания химических изменений поверхности. Недостатками этого метода является невозможность анализа поверхностного состава образцов сложной структуры и не слишком высокое поперечное разрешение. Для этой цели нужно использовать Оже-спектроскопию.

6.2. Анализ энергии Оже-электронов

Схема безизлучательной (когда не излучаются фотоны) эмиссии Оже-электронов приведена на рис. 6.7. Атом может возбуждаться рентгеном (в этом случае на рентгеновских фотоэлектронных спектрах имеются Оже-максимумы), но обычно возбуждение проводят пучком высокоэнергетич-

ных электронов. Сканируя пучком по поверхности образца, при помощи сигнала вторичных электронов получают изображение поверхности как в растровом электронном микроскопе. После этого на поверхности выбирают область для последующего Оже-анализа. Если интенсивность сигнала достаточно высока, может быть получено Оже-изображение с достаточно высоким поперечным разрешением. Энергия Оже-электронов ${}^A E_{L_3 M_1 M_{2,3}}$ определяется тремя энергетическими характеристиками атома, а именно энергией возбужденного состояния E_{L_3} (рис. 6.7), энергией E_{M_1} , выделяемой при переходе электрона с M- на L-уровень, и энергией $E_{M_{2,3}}$, поглощаемой при выходе Оже-электрона из материала с M-уровня. Таким образом, ${}^A E_{L_3 M_1 M_{2,3}} = E_{L_3} - E_{M_1} - E_{M_{2,3}}$.

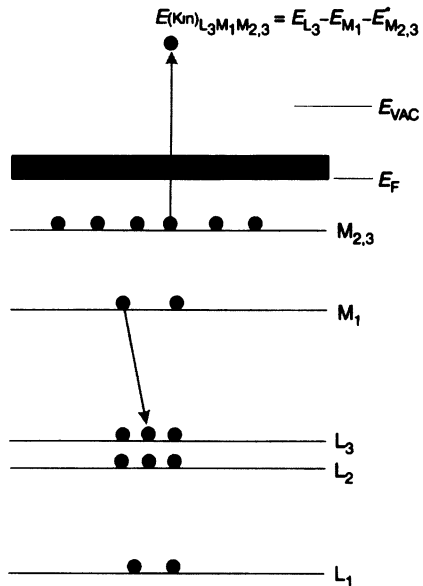


Рис. 6.7. Возбуждение Оже-электрона с M-уровня атома меди в результате возбуждения L-оболочки и перехода на нее M-электрона.

Выше мы сознательно упростили анализ поглощательных и излучательных спектров, поскольку большинство методов микроанализа не разрешает их тонкой структуры. Однако это не относится к Оже-спектроскопии, в которой разрешение тонкой структуры является дополнительным инструментом анализа химической связи. Энергетические К-, L- и M- уровни не перекрываются, и хотя не все возможные переходы наблюдаются экспериментально, они (а также относительные вероятности переходов) хорошо известны. Поэтому вероятность ошибок невелика, особенно если оператор понимает необходимость обращения к соответствующей литературе и важность аккуратной калибровки прибора.

Оже-спектры весьма сложны, поскольку вклад в энергию Оже-электронов вносят три различных состояния энергии. Как следствие, энергии Оже-электронов имеют гораздо более широкий диапазон по сравнению со спектрами рентгеновских фотоэлектронов или спектрами характеристического рентгена. Возбуждение Оже-электронов происходит параллельно с возбуждением характеристического рентгена, и поэтому энергетические края поглощения наблюдаются и в Оже-спектрах. Как отмечалось выше, для легких атомов характеристический рентгеновский сигнал имеет малую интенсивность, а края поглощения очень резкие. Поэтому не вызывает удивления, что Оже-сигнал легких атомов очень сильный. Основным преимуществом Оже-спектроскопии является высокая чувствительность к изменениям концентрации и характеру связи элементов с низкими атомными номерами.

6.2.1. Разрешающая способность

Энергетический диапазон Оже-электронов такой же, как и у фотоэлектронов, и поэтому они возбуждаются лишь в поверхностном слое образца толщиной от двух до пяти атомных слоев. Для возбуждения Оже-сигнала можно использовать тонкий сфокусированный пучок электронов, что ограничивает область анализа малым приповерхностным объемом, непосредственно облучаемым пучком. Как и в растровом электронном микроскопе, полный ток первичного пучка пропорционален *третьей степени* диаметра пучка, и при уменьшении размера пучка ток быстро падает. Предельный размер пучка определяется длиной волны (энергией) электронов и абберацией линз.

Так как сигнал возбуждается в нескольких приповерхностных слоях атомов, он в большой степени определяется качеством вакуума и скоростью загрязнения поверхности пучком. Загрязнение влияет на работу Оже-спектрометра гораздо сильнее, чем любого другого метода микроструктурного анализа. Это относится даже к электронному просвечивающему микроскопу при получении изображения атомной решетки, когда образцы имеют вид тонких пленок и также весьма чувствительны к загрязнению. Сверхвысоковакуумные камеры в этих приборах играют очень большую роль,

и остаточное давление в них должно иметь порядок 10^{-9} торр. Это условие требует периодической дегазации образца и окружающих поверхностей путем нагревания. Оптимальный размер электронного пучка определяется компромиссом между ограничениями, налагаемыми необходимостью создания сверхвысокого вакуума и статистическими ограничениями, определяемыми вероятностью возбуждения Оже-электронов, а также качеством формирующей пучок электронно-оптической системы.

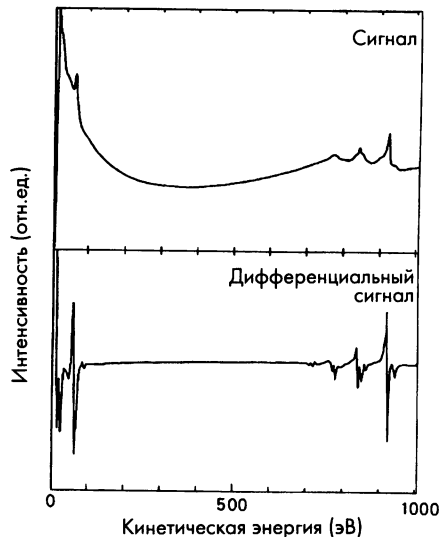
За исключением требований к вакууму, все эти требования аналогичны тем, что обсуждались выше при описании спектроскопии энергетических потерь электронов и рентгеновского микроанализа тонких пленок. В случае Оже-спектрометра обычно используют пучки энергией порядка нескольких кэВ диаметром 50-100 нм, хотя сообщалось и о достижении разрешения лучше 10 нм при использовании эмиссионно-полевой LaB_6 электронной пушки и высококачественной электронной оптики.

Что касается растровой электронной микроскопии, полный сигнал вторичных электронов (включающий Оже-электроны) обычно превышает ток первичного пучка по крайней мере в сто раз, а создаваемое вторичными электронами изображение может иметь пространственное разрешение, превышающее достижимое при Оже-анализе (обычно не выше 20 нм).

6.2.2. Оже-спектры

Обычно Оже-сигнал представляют в *дифференциальном* виде, представляющем собой производную *амплитуды сигнала*. Рис. 6.8 сравнивает эти два способа представления данных. В дифференциальной форме отсутствует фоновый сигнал, и каждый Оже-пик определяется максимумом и минимумом, соответствующими максимальному и минимальному наклону Оже-пика. Положение пика определяется нулевым значением между максимумом и минимумом, а расстояние между максимумом и минимумом характеризует ширину пика.

Рис. 6.8. Оже-спектр меди может быть представлен в виде зависимости интенсивности сигнала от энергии (прямой сигнал) или в виде производной; в литературе наиболее часто приводится дифференциальная форма (печатается по: *Materials Characterization*, Vol. 25, G.C. Smith, qualitative surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, pp. 37-71, Copyright 1990, с разрешения Elsevier Science).



Эти два параметра, а именно положение пика и его ширина достаточны для определения типа ответственного за сигнал атома, хотя обычно это делают путем визуального сравнения с табличными спектрами.

В отличие от простой идентификации элемента, количественный Оже-анализ требует использования процедуры коррекции, как рентгеновский микроанализ. Для этого сигнал должен быть представлен в прямой, а не дифференциальной форме (параграф 6.2.4).

6.2.3. Влияние химической связи

Подобно фотоэлектронам, Оже-электроны выбиваются из внешних оболочек атомов, и поэтому они чувствительны к состоянию химической связи. Химическая связь может влиять на величину сдвига положения Оже-пика, что непосредственно отражает энергию связи, или на структуру энергетического спектра слева от максимума. Пример представлен на рис. 6.9, на котором приведен Оже-пик металлического алюминия и окиси алюминия. Структура «низкоэнергетического пика» аналогична структуре пиков энергетических потерь электронов (параграф 5.2.4).

Трудность анализа тонкой структуры Оже-пиков состоит в разделении кристаллографических и химических эффектов. Например, облегченное распространение первичного электронного пучка вдоль направлений с низкими кристаллографическими индексами ведет к влиянию ориентации кристалла на интенсивность и структуру Оже-сигнала.

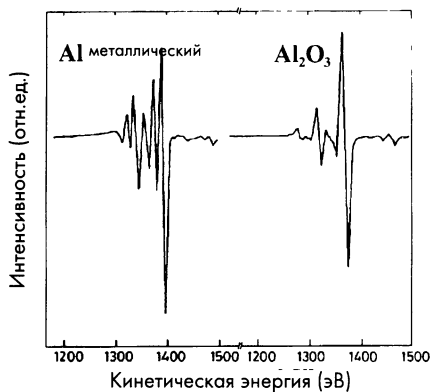


Рис. 6.9. Дифференциальный Оже-сигнал металлического алюминия и окиси алюминия. Наблюдается сдвиг положения на 18 эВ и различия тонкой структуры пика (печатается по: *Materials Characterization*, Vol. 25, G.C. Smith, qualitative surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, pp. 37-71, Copyright 1990, с разрешения Elsevier Science).

6.2.4. Количественный Оже-анализ

Как и в случае *количественного рентгеновского микроанализа*, цель количественного анализа спектров Оже-электронов состоит в определении *химического состава* исходя из интенсивности определенных спектральных линий путем их сравнения со стандартными спектрами, полученными при тех же экспериментальных условиях. Предполагая линейную связь интенсивности пика с относительной долей атомов $A(X_A)$, для двойных систем получаем:

$$X_A = \frac{I_A / I_A^0}{I_A / I_A^0 + I_B / I_B^0}. \quad (6.1)$$

На практике атомы характеризуют калибровочными коэффициентами чувствительности S , с помощью которых доля атомов в многокомпонентной системе определяется по формуле:

$$X_A = \frac{I_A / S_A}{\sum_{i=1}^N I_i / S}. \quad (6.2)$$

Это уравнение позволяет получить грубую оценку концентрации, однако оно пренебрегает влиянием состава на *вероятность излучения* и на коэффициент отражения электронов (сравните с рентгеновским микроанализом, параграф 5.1.3.1).

Для двухкомпонентного сплава вводят коэффициент F_{AB} , учитывающий роль окружения, и концентрацию описывают формулой:

$$X_A = F_{AB} \frac{I_A / S_A}{I_B / S_B}, \quad (6.3)$$

где F_{AB} описывается уравнением:

$$F_{AB}^A (X_A \rightarrow 0) = \left(\frac{1 + R_A E_A}{1 + R_B E_A} \right) \left(\frac{a_B}{a_A} \right)^{3/2} \quad (6.3a)$$

или

$$F_{AB}^A (X_A \rightarrow 1) = \left(\frac{1 + R_A E_B}{1 + R_B E_B} \right) \left(\frac{a_B}{a_A} \right)^{3/2}. \quad (6.3b)$$

где a_A и a_B — диаметры атомов, а R_A и R_B — коэффициенты отражения. Как и в случае количественного рентгеновского микроанализа, для *многокомпонентных систем* используют итеративную процедуру определения концентрации. Коэффициенты F_{AB} оценивают из начальных отношений интенсивности (предполагая, что отношение интенсивностей приблизительно равно отношению концентраций), а затем их пересчитывают. Как и в случае рентгеновского микроанализа, при публикации полученных этим методом концентраций часто опускают детали процедуры коррекции, что не позволяет читателю оценить надежность полученных значений концентраций.

6.2.5. Определение профиля по глубине

Поскольку Оже-электроны возбуждаются лишь в поверхностном слое толщиной несколько атомных слоев, это делает его идеальным инструментом для исследования тонких пленок, мультислоистых структур и фазовых границ.

Концентрационные профили изучают ионным травлением. Скорость травления зависит от массы ионов, угла падения, энергии и интенсивности пучка. Ньютоновская модель бильярдных шаров успешно описывает основные особенности процесса травления. Максимальная энергия E_{max} , которую может передать ион с кинетической энергией E_0 атому поверхности, дается формулой:

$$\frac{E_{max}}{E_0} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2}, \quad (6.4)$$

где m_1 и m_2 – массы атома мишени и иона соответственно. При выводе этой формулы предполагается, что окружение мишени не влияет на процесс удара. Это оправдано при высоких значениях величины E_0 . В случае $m_1 = m_2$ получаем $E_{max} = E_0$. Чем больше разница массы иона и выбиваемого атома, тем меньше величина E_{max} . Выбор аргона для травления поверхности диктуется его химической инертностью и атомной массой, которая не слишком отличается от массы основных элементов многих технических материалов. Максимальная величина передаваемой энергии соответствует прямому лобовому столкновению, однако процесс травления усложнен многократными столкновениями, которые приводят к удалению и соседних атомов. Аккуратную калибровку скорости травления проводят, например, при помощи многослойного образца с известным составом слоев и известной толщиной. Образцы для калибровки готовят несколькими стандартными методами, например, напылением. Если после этого разрезать образец под углом к плоскости слоя, толщина напыленного слоя будет изменяться, что позволяет провести надежную калибровку травления.

Оже-спектры обычно снимают по мере травления, например, после удаления одного атомного слоя. Этот метод оказался исключительно успешным при изучении процесса охрупчивания межзеренных границ в стали и сплавах, в которых выпадение фаз, приводящих к охрупчиванию материала, ограничено пределами нескольких поверхностных атомных слоев. Хрупкий материал ломают внутри сверхвысоковакуумной системы, а затем перемещают в камеру Оже-спектрометра (вследствие выделения растворенного газа разрушение образца непосредственно в Оже-камере нежелательно).

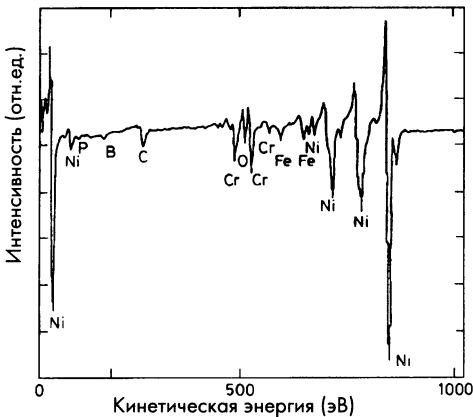


Рис. 6.10. Оже-спектр поверхности хрупкого разрушения по границам зерен в никелевом сплаве. Концентрация углерода, бора и фосфора повышена на границе раздела, что указывает на выпадение этих элементов (печатается по: *Materials Characterization*, Vol. 25, G.C. Smith, qualitative surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, pp. 37-71, Copyright 1990, с разрешения Elsevier Science).



Даже если сплав не охрупчивается, выпадение фаз на межзеренных границах можно изучать, обработав помещенный на катод образец водородом, чтобы вызвать его водородное охрупчивание, а затем разрушив его в вакуумной камере. Примером может служить приведенный на рис. 6.10 никелевый сплав. На спектре ясно видны Оже-пики фосфора, бора и углерода, которые быстро исчезают по мере удаления поверхностных слоев. Это дает количественную информацию о степени сегрегации этих элементов несмотря на отсутствие надежных морфологических свидетельств об их пространственном распределении.

6.2.6. Оже-изображение

Как и при получении рентгеновской «точечной карты» (параграф 4.3.2.1), основной проблемой при получении Оже-изображений является малое количество излучаемых Оже-электронов. Те же самые соотношения связывают количество событий, необходимых для получения одной точки (пикселя), и такое же количество точек требуется для построения изображения особенности. Такую же роль играет и человеческий фактор. 100 секунд – это интервал времени, в течение которого обычно оператор готов ждать построения изображения.

Как и в случае рентгеновского микроанализа, имеется возможность дальнейшего улучшения пространственного разрешения Оже-спектрометра, поскольку спектр может быть снят с очень малой области поверхности. Микроанализ тонких пленок может обеспечить разрешение порядка 20 нм. Поскольку можно пренебречь рассеянием пучка электронов в материале, предел разрешения лимитируется диаметром электронного пучка.

Оже-сигнал соответствует нескольким первым поверхностным слоям атомов. Он может возбуждаться либо первичным пучком, либо отраженными назад электронами. При энергии первичного пучка 10-20 кэВ диаметр области эмиссии для отраженных электронов имеет порядок 50-100 нм, причем коэффициент отражения R быстро увеличивается с ростом атомного номера (параграф 5.1.3.1). Следовательно, основной Оже-сигнал легких атомов возбуждается в области, ограниченной диаметром сфокусированного пучка, а в случае тяжелых атомов ее размер определяется диаметром отраженного пучка. Такое поведение схематически иллюстрируется рис. 6.11.

Если диаметр сфокусированного пучка электронов не превышает нескольких нанометров, а его интенсивность не слишком мала за счет использования эмиссионно-полевого источника LaB_6 , хорошее разрешение легче получить, используя вместо характеристического рентгена Оже-сигнал, особенно в случае материалов с низкими атомными номерами. Если мы в качестве верхнего предела положим $Z = 15$, это будет включать кремний, алюминиевые сплавы и все полимеры! Пример хорошо разрешенного

Оже-изображения приведен на рис. 6.12. Некоторую осторожность требуется проявлять, чтобы избежать ошибок при интерпретации изображения, связанных с топографией поверхности образца. Как показано на рис. 6.13, край ступени может затенять нижележащую область подложки, а электроны, проникающие через край ступени, могут содержать сигнал подложки. Эти эффекты можно сравнить с эффектами, описанными выше при интерпретации изображения в растровом электронном микроскопе (параграфы 4.3.3.1 и 4.3.4.2).

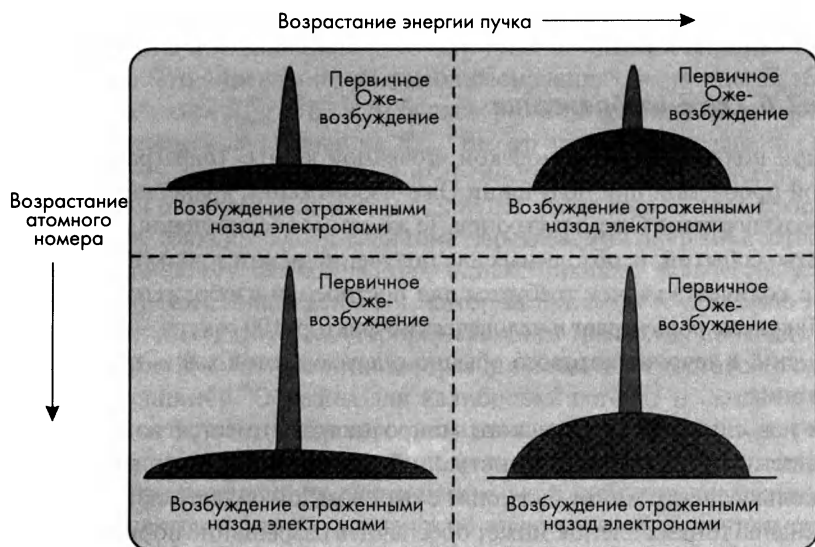


Рис. 6.11. Схематическое представление влияния атомного номера и энергии первичного пучка на Оже-сигнал и сигнал отраженных электронов.

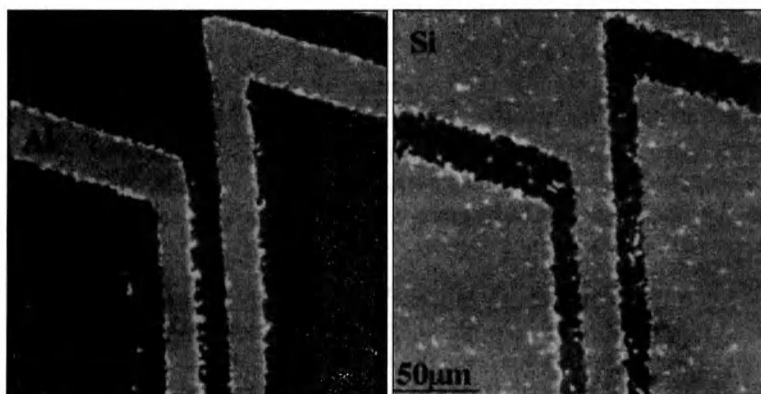


Рис. 6.12. Оже-изображение электропроводящих полос алюминия на подложке кремния (Wachtinan, *Characterization of Materials*, печатается с разрешения Butterworth Heinemann, отделение Reed Educational & Professional Publishing Ltd., 1993).

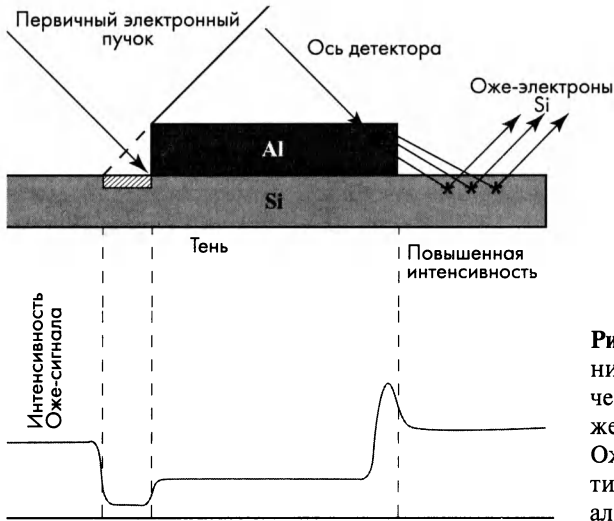


Рис. 6.13. Влияние затенения, проникновения пучка через край ступени и отражения на интенсивность Оже-сигнала кремния, частично покрытого слоем алюминия.

6.3. Ионная масс-спектрометрия

Высокоэнергетичными ионами можно выбивать атомы с поверхности материала. Поэтому ионный пучок используют для подготовки образцов для просвечивающей электронной микроскопии (параграф 4.2.1.3), а также для очистки поверхности и удаления последовательных атомных слоев в камере Оже-спектрометра. Следующий шаг состоит в анализе сигнала выбитых ионов, и этим занимается сверхвысоковакуумная масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS).

При подготовке образцов для просвечивающего микроскопа скорость удаления поверхностных атомов имеет порядок нескольких микрон в час, что соответствует 50 атомным слоям в минуту. При очистке Оже-образцов или при изучении распределения состава по глубине скорость травления должна быть гораздо ниже, не выше нескольких слоев в минуту. Скорость травления в методе SIMS еще ниже и составляет доли слоя в минуту, что связано с чрезвычайно высокой чувствительностью системы детекции, которая способна измерять концентрации в диапазоне промилей (миллионных долей) или даже меньше.

В ионном масс-спектрометре обычно используют положительные ионы инертных газов, хотя иногда используют и другие атомы. Для некоторых целей желательно использовать химически активные ионы. Например, ионы Cs^+ используют для удаления электроотрицательных элементов, а O_2^+ облегчает удаление электроположительных элементов. Чтобы гарантировать максимальную степень ионизации выбитых нейтральных атомов, на образец направляют поток низкоэнергетичных электронов, движущихся в цилиндрически симметричном магнитном поле. Выход вторичных ионов в масс-спектрометре зависит от целого ряда факторов, например, массы первичных ионов, химической активности атомов мишени, угла падения пучка на поверхность, угла приема выбитых ионов и состава мишени.

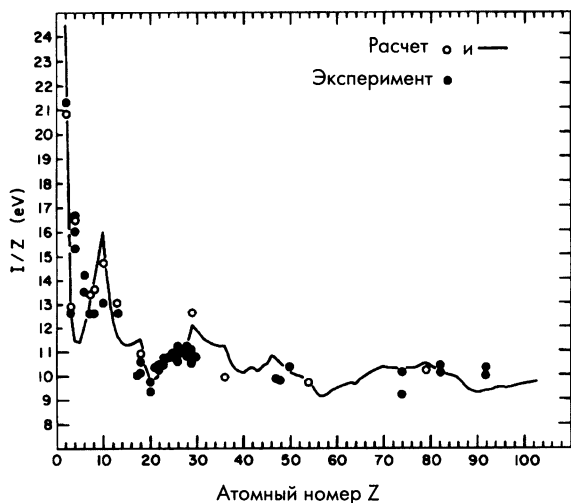


Рис. 6.14. Зависимость выхода ионов от атомного номера: (o) эксперимент; (o, ss) расчет (Feldman and Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, 1986, публикуется с разрешения Elsevier Science).

Зависимость *коэффициента выхода* вторичных ионов от состава мишени приводит к тому, что количественный анализ невозможен без определения калибровочных кривых. Например, при одинаковых условиях выход ионов меди из алюминиевого сплава, содержащего 2 % меди, превышает их выход из чистой меди. Зависимость коэффициента выхода для чистых мишеней от атомного номера, очевидно, связана с изменениями энергии ионизации различных материалов Периодической таблицы элементов (рис. 6.14).

6.3.1. Чувствительность и разрешение

Выбитые с поверхности ионы имеют низкую кинетическую энергию и их ускоряют, чтобы определить массу. Существуют электростатические масс-анализаторы трех типов.

Четырехполюсный анализатор имеет хорошее массовое разрешение, но не позволяет анализировать частицы массой более 10^3 атомных единиц. Чувствительность его невысока. Магнитные анализаторы имеют более низкое массовое разрешение, но применимы для частиц с любой массой и имеют гораздо более высокую чувствительность. Оба анализатора являются последовательными, и нужно последовательно прописывать каждый массовый пик.

Анализаторы третьего типа основаны на измерении времени пролета (ВП) ионов, за которое выбитый ион достигает датчика. Их разрешение может быть столь же хорошим, как и четырехполюсника, но при этом они не имеют ограничений на массу частиц. Они имеют превосходную чувствительность и фактически могут обнаружить любую частицу, входящую в ВП спектрометр. Кроме того, они работают в параллельном режиме, и одновременно регистрируются ионы всех масс. Главным недостатком ВП-спектрометра является необходимость использовать импульсный характер

сигнала ионов. Импульсы получают или циклическим выключением магнитного поля в трубе спектрометра, или циклическим отклонением пучка выбитых ионов, в результате чего они не попадают в датчик. Так как время пролета в спектрометре должно определяться с наносекундной точностью, необходимо снижать до минимума емкостные эффекты. Поэтому предпочтительнее циклически отклонять выбиваемые ионы, хотя при этом и теряется значительная доля сигнала.

На рис. 6.15 приведен ВП-спектр кремниевой пластины до и после ионной чистки. Пик $m/e = 18$ в спектре неочищенного образца, очевидно, обусловлен ионами H_2O^+ . При подходящих условиях, высокая чувствительность масс-спектрометра позволяет обнаружить поверхностные примеси концентрацией менее 1 промили. При должной калибровке прибора можно применять количественный анализ, начиная с концентраций порядка 10 промилей.

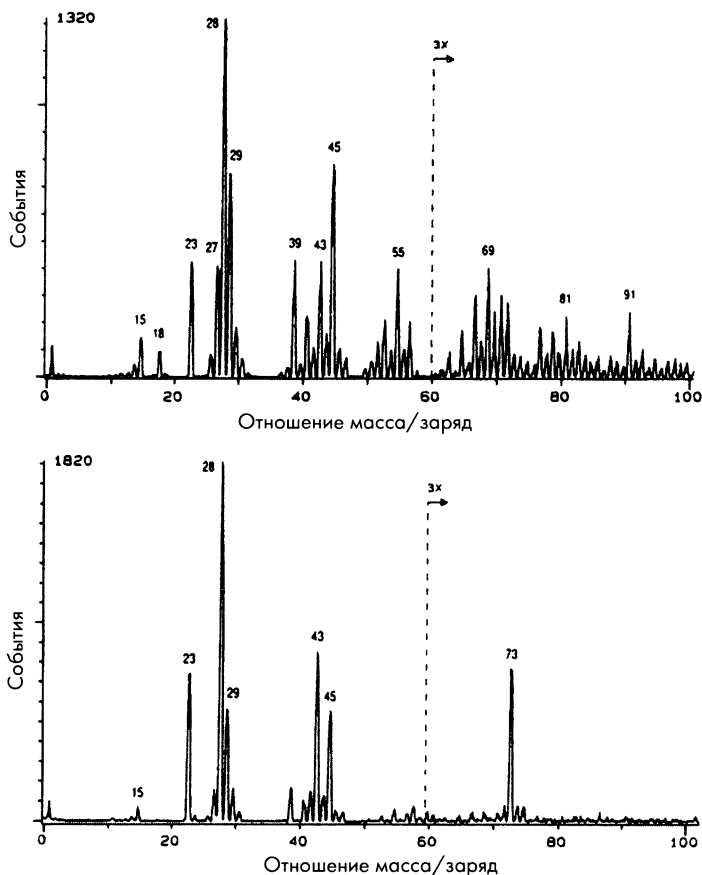


Рис. 6.15. Масс-спектр кремния до (а) и после удаления органики с поверхности образца. (Воспроизводится с разрешения ASM International from Carmia, *Advanced Materials and Processes*, 12, 18 (1992))

Второй недостаток является общим для всей используемой техники. Так как все ионы проходят одинаковое ускоряющее напряжение, ионы с большим зарядом имеют более короткое время пролета, и спектр регистрируется в виде зависимости от отношения заряда к массе (e/m), а не от массы. Неизбежно появляются наложения различных пиков с одинаковым отношением e/m , что затрудняет количественный анализ. Однако эти проблемы, как правило, относятся к элементам, имеющим несколько изотопов. ВП-спектрометры имеют разрешение до 0,1 атомных единиц, и знание изотопного состава обычно позволяет однозначно интерпретировать спектр.

6.3.2 Калибровка и количественный анализ

Как отмечалось выше, для определения концентрации исходя из относительной интенсивности массовых пиков необходимо определить спектры калибровочных образцов. Это можно сделать довольно аккуратно инъекцией примесных ионов высокой энергии в чистую матрицу. Приповерхностное распределение примеси может быть рассчитано методом моделирования Монте-Карло исходя из массы и энергии примесных ионов, а также плотности матрицы. После этого рассчитанные спектры сравнивают с экспериментальными масс-спектрами при различных временах ионного травления образца.

Если концентрация примесных или допирующих атомов не превышает нескольких процентов, количественный анализ спектров с помощью калибровочных стандартов не представляет проблемы. К сожалению, при более высоких концентрациях, когда изменяется коэффициент выхода ионов, количественный анализ сталкивается с проблемами. Однако, при больших концентрациях смеси для получения точных и вполне однозначных результатов можно использовать описанные выше методы (в частности, Оже-спектроскопию).

6.3.3 SIMS-изображение

Выбиваемые из мишени ионы можно ускорить и с помощью электромагнитной линзы сфокусировать на датчик, чтобы в него попали лишь ионы определенной массы. Для этого в заднюю фокальную плоскость линзы помещают диафрагму. После этого при помощи электромагнитной проекционной линзы формируют изображение.

Эта методика имеет несколько недостатков, основным из которых является радиационное повреждение детектора высокоэнергетичными ионами, а также неважная *электронная оптика*, плохо приспособленная для фокусировки тяжелых частиц.

Второй метод состоит в сканировании сфокусированным пучком ионов по поверхности образца, ускорении и сборе выбиваемых ионов определенной массы. Как и в растровом электронном микроскопе, изображение получают на мониторе с той же схемой сканирования, что и в управляющей

катушке первичного пучка. Поперечное разрешение такого прибора невысоко (порядка 10 мкм), а достоинством является очень высокая чувствительность. Последовательные циклы сканирования могут выявить изменения состава образца с разрешением по глубине выше одного монослоя.

Возможен компромисс между *статической* масс-спектрометрией, когда спектр соответствует целой области, и плохой статистикой *динамического* SIMS-изображения. Этот компромисс состоит в линейном сканировании. Как и в рентгеновском микроанализе (параграф 4.3.2.1), линейная ионная масс-спектрометрия имеет гораздо лучшую статистику подсчета и часто позволяет установить соотношения между *химическим составом* и *морфологией микроструктуры*. Особенно эффективен такой способ в комбинации с некоторым дополнительным методом, позволяющим получить изображение образца! Диапазон концентраций, детектируемых методом ионной спектрометрии (SIMS), перекрывает более четырех десятичных порядков величины при разрешении по глубине лучше 10 нм. В настоящее время не существует методов, которые могли бы конкурировать с ним при такой комбинации разрешения и чувствительности.

Наконец, недавно появился метод масс-спектрометрии высокого разрешения. В этом методе формируется пучок ионов Ga^+ , испаряемых с поверхности жидкого Ga. Система фокусировки формирует пучок ионов Ga^+ , которые позволяют разрешить детали изображения размером 50 нм!

6.4. Заключение

Определение химического состава завершает процедуру определения микроструктуры материала после того, как описаны его кристаллическая структура и морфология. Зависимость некоторых свойств материала от состояния поверхности обусловила необходимость определения химического состава первых приповерхностных атомных слоев.

Примерами таких структур являются выделившиеся на поверхности хрупкого разрушения примеси, поверхностные каталитически активные слои и полупроводниковые тонкие пленки для оптоэлектронных устройств. Химический анализ таких поверхностей выходит за пределы описанных в главе 5 микроаналитических методов. Пучок высокоэнергетичных электронов возбуждает характеристическое рентгеновское излучение в приповерхностной области толщиной порядка 1 мкм. Для получения спектра энергетических потерь электронов в просвечивающем микроскопе требуется образец толщиной порядка длины затухания (10 нм).

Из широкого диапазона физических явлений, позволяющих определить химический состав образца, только три ограничены поверхностной областью образца. Эти явления являются основой рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной Оже-спектроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов.

В рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии сигнал вторичных электронов возбуждается пучком рентгена. Так как низкоэнергетичные вторичные электроны могут выйти из образца, только если они родились в нескольких первых слоях атомов, фотоэлектроны несут информацию о поверхностном слое атомов, а их энергия зависит от локальной работы выхода и энергии связи. Этот метод позволяет отличить различные состояния химической связи, например, различные валентные состояния поливалентных катионов. Хотя рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия имеет неважное поперечное разрешение, ее чувствительность к химическому составу поверхности и способность изучать ранние стадии адсорбции (при толщине адсорбата менее одного атомного слоя) делают этот метод чрезвычайно полезным инструментом изучения поверхности.

Оже-спектроскопия вторичных электронов основана на релаксации возбужденного состояния атома, проявляющейся в виде эмиссии электрона. Кинетическая энергия вторичного электрона определяется разностью двух энергетических уровней возбужденного атома. В отличие от фотоэлектронов, энергия Оже-электронов не зависит от энергии первичного пучка (электронов или рентгена). Поскольку глубины области возбуждения Оже- и фотоэлектронов практически совпадают (от двух до пяти поверхностных слоев атомов), поперечное разрешение Оже-спектроскопии ограничено лишь статистикой возбуждения сигнала. Как и в рентгеновском микроанализе, поперечное сечение возбуждения Оже-электронов мало. Поэтому для получения достаточной интенсивности сигнала требуются сравнительно большие токи первичного электронного пучка. Для обычного теплового источника электронов минимальный диаметр пучка, необходимый для получения статистически достоверного сигнала, равен примерно 1 мкм. Используя источник LaB_6 или эмиссионно-полевую пушку, можно повысить разрешение до приблизительно 10 нм.

Оже-спектры традиционно представляют в виде дифференциального сигнала, в котором положение пика определяют по пересечению линии сигнала с осью ординат. Форма дифференциального сигнала зависит от химического состояния поверхности, и поэтому Оже-спектры являются важным инструментом исследования характера химической связи. Количественный Оже-анализ основан на сравнении интенсивности получаемого пика со стандартными спектрами, причем при этом применяют процедуры коррекции. Количественный Оже-анализ не очень точен, частично из-за проблем калибровки, но также и из-за того, что сигнал обычно возбуждается в сравнительно тонкой, но большой области, вследствие чего состав может быть непостоянным внутри нее.

Оже-спектрометры часто бывают снабжены устройствами ионного травления поверхности, и Оже-спектры получают в виде зависимости от глубины или времени травления. Использование профилей состава по глубине является принятым способом характеристики тонких пленок.



Количественные результаты получить нелегко, прежде всего из-за трудности создать одинаковую скорость травления по всей анализируемой области. Получение профилей состава по глубине является стандартной процедурой изучения электронных и оптоэлектронных устройств. Они оказались чрезвычайно полезными также и для изучения причин хрупкого разрушения конструкционных материалов, обусловленного выпадением примесей на межзеренных границах.

При использовании мощных источников электронов размер анализируемой области может быть уменьшен до 100 нм или даже менее. В этом случае можно получить Оже-изображение поверхности, сканируя первичным пучком по поверхности и детектируя сигнал характеристических Оже-электронов. К сожалению, получение статистически достоверного изображения требует большого количества Оже-электронов, что ограничивает разрешение метода.

Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS) имеет гораздо большую чувствительность по сравнению с рентгеновским микроанализом или Оже-спектросметрией, и обычно она позволяет обнаружить примеси или допирующие добавки концентрацией порядка 10 промилей. Однако, этот метод является разрушающим, поскольку с поверхности последовательно удаляются атомные слои. Имеется проблема калибровки SIMS-спектрометра, так как выход определенного иона ощутимо зависит от концентрации других элементов. Кроме того, поскольку измеряется отношение массы к заряду иона, а большинство элементов имеет несколько изотопов и часто несколько валентностей, для расшифровки спектра иногда требуются знать изотопный состав и заряд ионов. Так как обычно регистрируется не очень большое количество ионов, разрешение спектрометра не превышает 10 мкм. Хотя при помощи сигнала вторичных ионов вполне можно получить изображение, в стандартном методе масс-спектрометрии (SIMS) это достигается за счет потери разрешения по глубине и ухудшения поперечного разрешения. Недавно был развит метод SIMS высокого разрешения, достигающий разрешения приблизительно 50 нм.

Важно понимать принципиальное отличие описываемых в настоящей главе методов поверхностного анализа от методов, обсужденных в главе 5. Ни рентгеновский микроанализ, ни спектроскопия энергетических потерь не позволяют получить аналитическую информацию непосредственно о свойствах нескольких первых приповерхностных атомных слоев. Хотя на результаты, получаемые описанными в главе 5 методами микроанализа, влияет присутствие тонких поверхностных пленок и загрязнений (которых желательно избегать), цель микроанализа состоит в определении концентрации на микроуровне. Представленные в настоящей главе методы анализа направлены на определение состава непосредственно вблизи поверхности, т.е. на нануровне.

6.5. Примеры

Чтобы продемонстрировать описанные в этой главе методы, рассмотрим образцы, полученные химическим осаждением алюминия из газовой фазы на подложку $TiN/Ti/SiO_2/Si$. Начнем с Оже-спектроскопии, часто используемой для исследования свойств поверхности алюминия и определения толщины различных слоев.

На рис. 6.16 приведены некалиброванные Оже-профили травления образца, состоящего из последовательных слоев алюминия, TiN и титана. Спектр был получен после осаждения на образец тонкой пленки алюминия, которая не была непрерывной и представляла собой отдельные островки. Относительно сильный сигнал кислорода наблюдается лишь в течение начального времени травления (< 2 мин). Это окисный слой алюминия, образующийся при контакте с кислородом воздуха. Кроме того, виден поверхностный слой углерода, обусловленный взаимодействием с атмосферой. Сигналы кислорода и углерода в процессе травления постепенно снижаются до уровня фона, хотя сигнал кислорода сохраняется дольше, возможно, из-за адсорбции кислорода областями TiN , которые не были покрыты алюминием.

Сигналы титана и азота очевидны, но разделить сигналы TiN и Ti не удалось вследствие наложения Ожэ-пиков и малой толщины пленок TiN и Ti . Рис. 6.17 представляет собой калиброванный Оже-профиль того же образца. Интенсивность сигналов Ti и N возрастает, сигнал Al уменьшается.

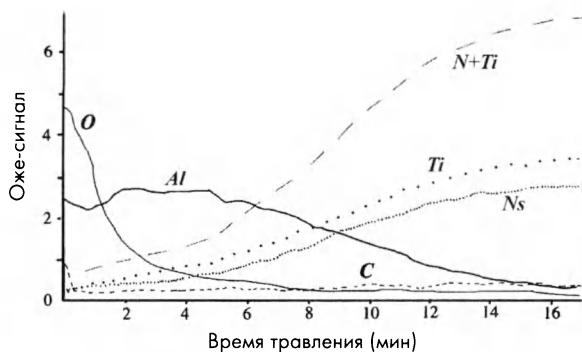


Рис. 6.16. Оже-профиль ионного травления многослойного образца, состоящего из слоев алюминия, TiN и титана. Спектр был получен после осаждения тонкой пленки алюминия, которая не была непрерывной и представляла собой островки алюминия.

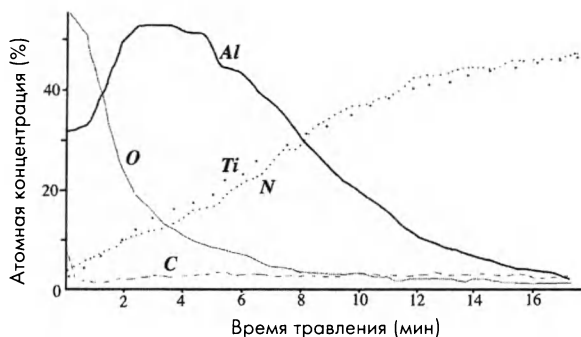


Рис. 6.17. Оже-профили представленного на рис. 6.16 образца после калибровки.

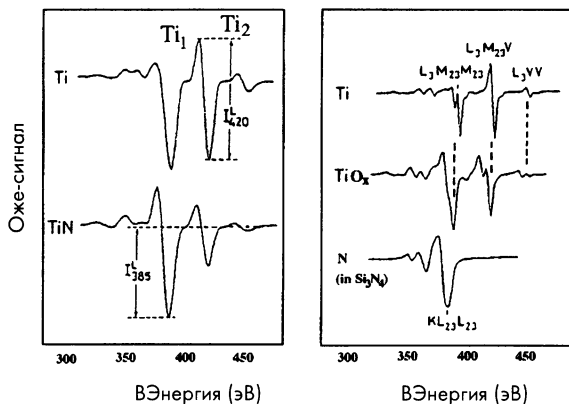


Рис. 6.18. Стандартные Оже-сигналы различных атомов в многослойном образце.

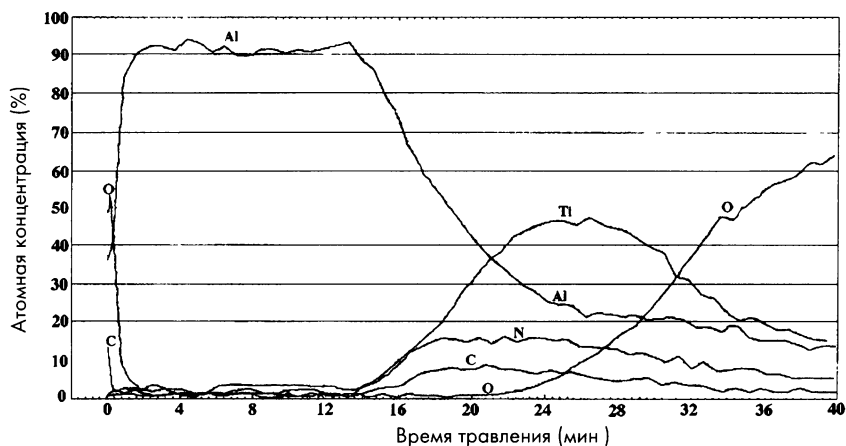


Рис. 6.19. Оже-профили такого же образца, что и на рис.6.16, но покрытого более толстой непрерывной пленкой алюминия.

Оже-спектроскопия позволяет различить металлический титан и катионы титана в TiN . На рис. 6.18 приведены стандартные Оже-спектры атомов, присутствующих в нашем образце. Очевидно различие как в положении, так и в форме пиков,

На рис. 6.19 приведены Оже-профили такого же образца, но покрытого более толстой непрерывной пленкой алюминия. Интенсивность сигнала кислорода резко падает после удаления первых приповерхностных слоев атомов (увеличение сигнала кислорода после 24 минут травления соответствует обнажению подложки SiO_2 , находящейся под слоями $Al/TiN/Ti$). Помимо проверки степени чистоты и определения концентрационных профилей по глубине пленок, можно измерить толщину отдельных слоев путем калибровки скорости травления. Сделать это довольно легко, поскольку мы уже имеем изображения этих материалов в просвечивающем электронном микроскопе (глава 4), и нужно лишь сравнить рис. 6.19 с изображением того же образца в просвечивающем электронном микроскопе (рис. 6.20).

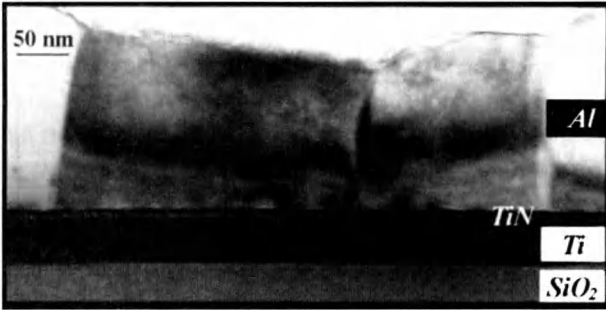


Рис. 6.20. Поперечное сечение того же образца, что и на рис. 6.19. Эта фотография может использоваться для калибровки скорости травления.

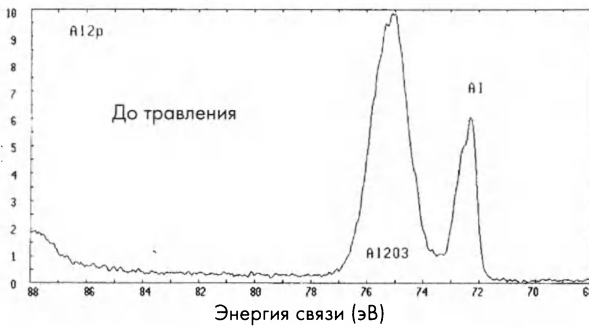


Рис. 6.21. Рентгеновский фотоэлектронный спектр образца алюминия перед травлением, демонстрирующий присутствие Al_2O_3 на поверхности металла.

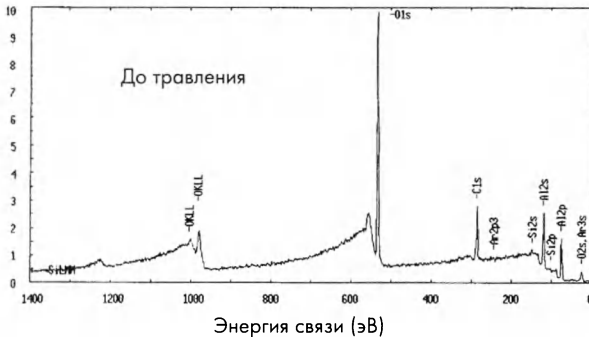


Рис. 6.22. Рентгеновский фотоэлектронный спектр образца алюминия в более широком, чем на рис. 6.21, интервале энергий, демонстрирующий присутствие углерода на поверхности образца.

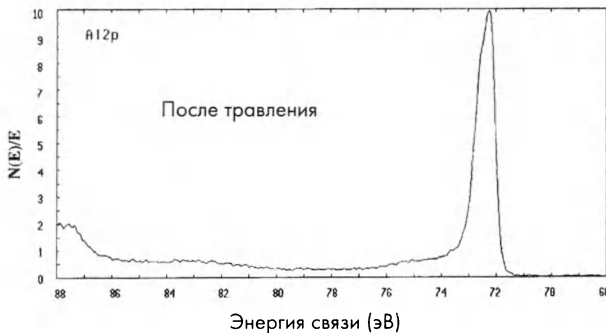


Рис. 6.23. Рентгеновский фотоэлектронный спектр образца алюминия после ионного травления в течение 5 минут; сигнал Al_2O_3 не наблюдается.

Наконец, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия подтверждает наличие на поверхности образца окисной пленки. На рис. 6.21 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр образца, полученный перед его травлением. На спектре наблюдается сильный сигнал Al_2O_3 (74–75 эВ), а также $2p$ -пик металлического алюминия (72 эВ). В более широком диапазоне энергий на спектре (рис. 6.22) видны пики поверхностного углеродного загрязнения. Наличие $1s$ -пика углерода (285 эВ) подтверждает результаты Оже-анализа. После травления в течение 5 минут пленка Al_2O_3 полностью удаляется (рис. 6.23).

6.6. Задачи

- 6.1. Какова «толщина» свободной поверхности? Обоснуйте Ваш ответ. Имеется ли разница между *физической* толщиной, соответствующей электронной структуре, и *химической* толщиной, соответствующей составу?
- 6.2. Приведите три примера, в которых поверхностный анализ существенно отличается от результатов микроанализа полированной поверхности.
- 6.3. Аналитическую информацию содержат сигналы различной природы. Какие свойства фотоэлектронов, Оже-электронов и вторичных ионов являются их преимуществами для поверхностного анализа?
- 6.4. Сравните пределы детекции химических элементов при использовании фотоэлектронов, Оже-электронов и вторичных ионов. Какие факторы ограничивают надежность количественного анализа в каждом случае?
- 6.5. Спектры рентгеновских фотоэлектронов несут информацию о состоянии химической связи. Опишите, как эту информацию можно использовать для изучения разрушения металлов.
- 6.6. Анализ Оже-электронов часто используют для получения профилей распределения элементов по глубине тонких покрытий. Обсудите ошибки, возникающие при определении распределения концентрации по глубине в Оже-спектроскопии. Рассмотрите влияние топографии травимой поверхности, повреждений, появляющиеся при ударе, и калибровки Оже-сигнала.
- 6.7. Аргон (атомный вес 40) обычно используют для ионного травления и для последовательного удаления атомных слоев с поверхности образца при Оже-анализе. Сравните ожидаемую эффективность травления аргоном алюминия, железа и вольфрама (атомные веса 27, 56 и 184 соответственно) и предложите пути увеличения скорости травления.
- 6.8. Масс-спектрометрия вторичных ионов часто дает больший сигнал атомов меди в медных сплавах (2,8 % *Cu*) по сравнению с калибровочной чистой медью. Предложите возможные объяснения физических причин такого поведения.

- 6.9. Каковы достоинства и недостатки времяпролетных масс-спектрометров вторичных ионов по сравнению с квадрупольными и магнитными анализаторами.
- 6.10. Пространственное разрешение в обычном масс-спектрометре вторичных ионов ограничено приблизительно 10 мкм, однако его можно улучшить, проводя линейное сканирование вместо получения двусерного изображения. Предположив, что разрешение ограничивается статистикой подсчета, оцените ожидаемое разрешение при линейном сканировании.
- 6.11. Многослойные пленки перед проведением Оже-анализа часто режут под углом к поверхности. Каковы преимущества использования клинообразного образца?

Литература

- 1 J. M. Chabala, K. K. Soni, J. Li, K. L. Gavrilov and R. Levi-Setti, *High-Resolution Chemical Imaging with Scanning Ion Probe SIMS*, *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 143, 191 (1995)
- 2 L. C. Feldman and J. W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Elsevier, London (1986).
- 3 J. B. Wachtman, *Characterization of Materials*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1993)
- 4 J. M. Walls and R. S. Smith (eds), *Surface Science Techniques*, Elsevier, Oxford (1994)

ГЛАВА 7

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ

В главах 5 и 6 описаны методы определения *количественного химического состава* материала исходя из *спектрометрических данных*. Однако методы определения *количественных характеристик* микроструктуры (вроде размера зерен) исходя из *изображения поверхности* мы не обсуждали.

Следует отметить различное отношение исследователей к *химическому составу и морфологии материала*. Получение изображения во многих случаях является конечной целью работы на микроскопе. По Конфуцию, изображение «стоит тысячи слов». Пирлит, эвтектика или дендрит являются примерами терминов, которыми описывают как детали изображения, так и элементы микроструктуры. Совершенно иначе обстоит дело со спектроскопическими данными. Как правило, спектр используют не только для идентификации элемента (пик является его «отпечатком пальцев»), но и для определения его концентрации.

Кристаллографические данные также часто используют для определения присутствия некоторой фазы, не ставя вопрос о ее *концентрации* или *распределении* в пространстве. Любые соотношения между ориентацией кристалла и осями детали, отражающие существование *преимущественной ориентации*, обычно считают вопросом, требующим специального исследования. Однако кристаллографические данные могут быть использованы и для количественного определения *размера* кристаллических зерен или величины микронапряжений путем измерения *ширины рентгеновских рефлексов* или сдвига их положения. Как правило, такую информацию считают дополнительной к основной цели дифракционных исследований, которой является *идентификация фазы и определение структуры*.

В этой главе мы опишем *количественные характеристики морфологии микроструктуры*. Изучение пространственных соотношений между объектами представляет собой предмет *стереологии*. Основные представления этой науки известны (и оценены) в течение уже более чем столетия в медицине (анатомии на макроуровне и гистологии на микроуровне) и в геологии (на макроуровне в структуре земной коры, а на микроуровне – в минералогии). Растущая мощь вычислительной техники привела к появлению различных программ, посвященных двум ключевым вопросам количественной *интерпретации изображений*. А именно, обработке изображений и их анализу. Обработка изображения заключается в преобразовании сырых

цифровых данных в более «полезную» форму путем удаления фона, увеличения или уменьшения контрастности, а иногда и «сглаживания» данных (усреднением для соседних точек). Анализ изображения состоит в получении количественных характеристик, что и является основным предметом данной главы. Мы предполагаем, что изображение уже «обработано», и переходим к анализу изображения.

7.1. Основные понятия стереологии

Количественный анализ изображения основан на принципе «шаг назад, два шага вперед». *Трехмерный* объект сначала сводится к *двумерному изображению* («шаг назад»). После этого анализируется двумерное изображение (возможно, в зависимости от времени). В результате этого появляется *количественная оценка* микроструктурных параметров, характеризующих *трехмерный* объект («два шага вперед»). В некоторых случаях количественные характеристики получают *непосредственно* из изображения. В других же случаях для оценки параметра структуры необходима некоторая *модель* микроструктуры.

Прежде чем обсуждать эти вопросы, рассмотрим некоторые факторы, влияющие на *стереологический анализ*.

7.1.1. Изотропия и анизотропия

Анизотропия микроструктуры может иметь две формы, поскольку термин «анизотропия» применяют и к *морфологии*, и к кристаллографической *ориентации* фаз. В обоих случаях ориентация системы координат определяется *геометрией детали*. Если микроструктура *изотропна* и морфологически, и кристаллографически, то *дифракционные спектры* и *изображение* не зависят от направления плоскости сечения образца.

Кристаллографическую анизотропию называют также *преимущественной ориентацией*, чтобы не путать ее с *морфологической анизотропией* с одной стороны, и с *анизотропией кристаллической структуры* с другой. Анизотропия кристаллической структуры ответственна за зависимость физических свойств от ориентации кристаллической решетки. Например, *модуль упругости* монокристалла зависит от направления растяжения. Направление *преимущественной ориентации* обычно определяют по зависимости интенсивности дифракционных максимумов от ориентации образца (параграф 2.4).

Морфологическая анизотропия подразумевает, что один или несколько параметров микроструктуры зависит от направления, вдоль которого этот параметр измеряется. Примером является *удлинение* зерен в пластичном металле (рис. 7.1). В этом случае *отношение длины к ширине* зерна зависит от величины удлинения образца и ориентации плоскости сечения. Если направление удлинения лежит в изучаемой плоскости, то отношение длины

к ширине зерен максимально, а *распределение* отношения длины к ширине зерен связано с изменениями степени удлинения и *взаимной связью деформации* соседних зерен. Таким образом, морфологическая анизотропия характеризует материал на макро- или мезоуровнях: анизотропия кристаллической структуры относится к микроуровню.

Отношение длины к ширине зерен в металлическом листе зависит от способа его обработки. Если металлическую полосу прокатали в одном направлении, то зерна *удлинены*, а если ее прокатали в двух перпендикулярных направлениях (*двуосная прокатка*), то они имеют уменьшенную толщину в *плоскости* листа, но не удлинены. Для характеристики степени анизотропии требуется сделать *по меньшей мере* два сечения образца, например, *перпендикулярно и параллельно* плоскости листа.

Рис. 7.1. Анизотропия формы зерен в прокатанном медном листе выявляется путем травления образца в плоскости, параллельной направлению прокатки. (*Metals Handbook*, Eighth Edition, Vol. 7, *Atlas of Microstructures of Industrial Alloys*, (1972), ASM International, Materials Park, OH 44073-0002).

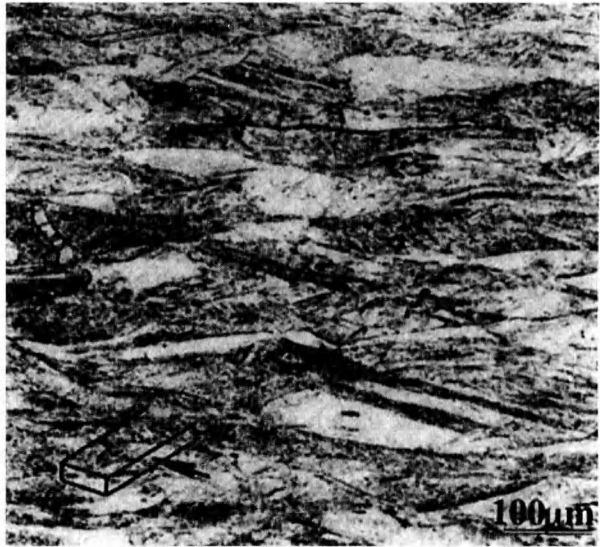
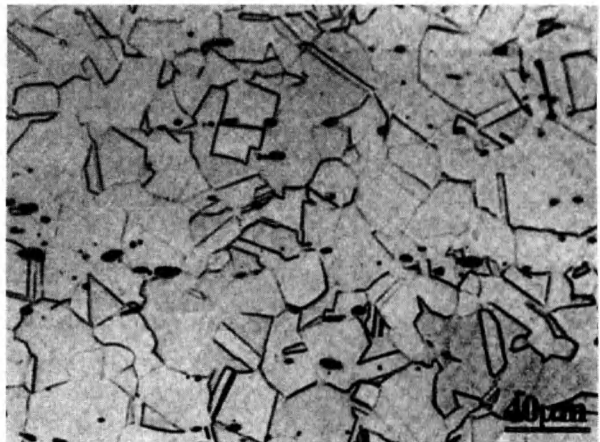


Рис. 7.2. Тот же медный лист, что и на рис. 7.1, после отжига. Частицы окиси ориентированы вдоль направления прокатки, что демонстрирует анизотропию материала (*Metals Handbook*, Eighth Edition, Vol. 7, *Atlas of Microstructures of Industrial Alloys*, (1972), ASM International, Materials Park, OH 44073-0002).



Об анизотропии свидетельствует и распределение неметаллических частиц в медном листе (рис. 7.2). В этом случае анизотропна не только форма, но и *распределение* частиц.

В композиционных материалах используется анизотропия материала на *мезоуровне* для оптимизации свойств и уменьшения веса или размеров деталей. Слои волокон *последовательно укладываются* в определенных направлениях, чтобы получить требуемые механические свойства (обычно прочность и жесткость). В армированных короткими волокнами композитах волокна лежат в плоскости пластины, но ориентированы они в этой плоскости случайно.

Наконец, обратим внимание на то, что *отдельные* частицы могут быть анизотропными *как по форме*, так и по *кристаллической структуре* (часто встречаются обе формы анизотропии), но при этом они могут быть случайно распределенными по объему образца. Если *морфология* материала не зависит от плоскости сечения, то на макроуровне он *изотропен* несмотря на анизотропию формы частиц на микроуровне.

7.1.2. Гомогенность и гетерогенность

Технологи обычно стремятся к тому, чтобы материал был *гомогенным* и образцы, вырезанные из одной детали, имели *одинаковую* структуру и свойства. Однако это удается далеко не всегда. Отливки из стали и других сплавов нужно прокатывать несколько раз, чтобы лист, прут или профиль стал достаточно гомогенным. На ранних же стадиях обработки поверхностные и центральные области отливки могут сильно различаться. Например, из-за того, что тяжелые неметаллические частицы в отливке *осаждаются*, а более легкие — *всплывают*. Кроме того, отвердевшая последней *центральной частью* отливки обычно имеет более высокую концентрацию примесей и добавок. По этим причинам конечный продукт неоднороден и по содержанию частиц, и по концентрации добавок.

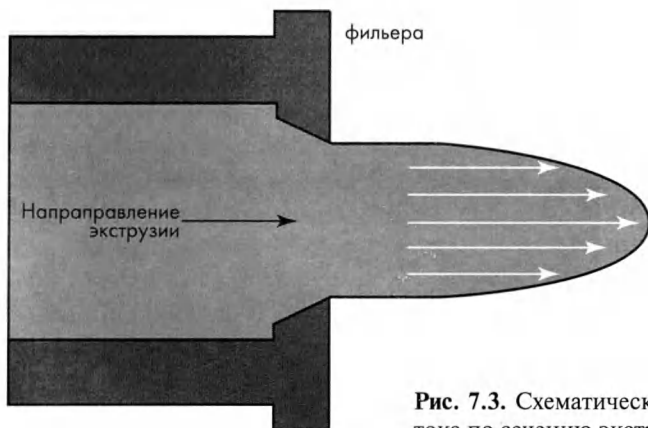


Рис. 7.3. Схематическое изображение линий тока по сечению экструдруемого прута.

Отличают несколько типов *неоднородностей*, причем, например, в случае отливки *количество частиц и состав сплава* могут изменяться независимо. Первые являются морфологическими неоднородностями, а вторые — неоднородностями *химического состава*. Возможны и *кристаллографические* неоднородности. Часто они состоят в преимущественной ориентации, как в экструдированном металлическом стержне (рис. 7.3). Величина *сдвиговой деформации* стержня при экструзии зависит от расстояния до оси симметрии, и поэтому *степень ориентации* изменяют исходя из толщины образца. Очевидно, она максимальна в его внешних слоях. Эта неоднородность сохраняется и после отжига, проявляясь в виде текстуры.

Аналогичные эффекты могут наблюдаться и при других технологических способах формования деталей. Например, послековки деталь может иметь макронеоднородности, которые могут повышать прочность детали, особенно в условиях циклического нагружения. Рис. 7.4 демонстрирует линии течения кованого стального вала, имеющего повышенную стойкость к усталостным нагрузкам.

Как следствие, во многих случаях один образец или одно сечение детали не дают полного представления *микроструктуры* детали. Примером может быть *полупроводниковое устройство*, состоящее из большого количества деталей, полученных *последовательным напылением* слоев и расположенных на одной подложке. В таком случае для изучения структуры могут потребоваться несколько сечений образца (параграф 4.2.1.6), каждое из которых будет содержать несколько различных границ. Это относится и к многослойным образцам, особенно если изменяется структура или состав слоев в различных областях детали.

7.1.3. Подготовка и разрезание образца

Часто возникает вопрос о том, насколько сильно *различается* микроструктура различных областей образца. Кроме того, ситуация может осложняться различием микроструктуры различных образцов. Микроструктурные особенности могут иметь различный *характерный размер*, соответствующий

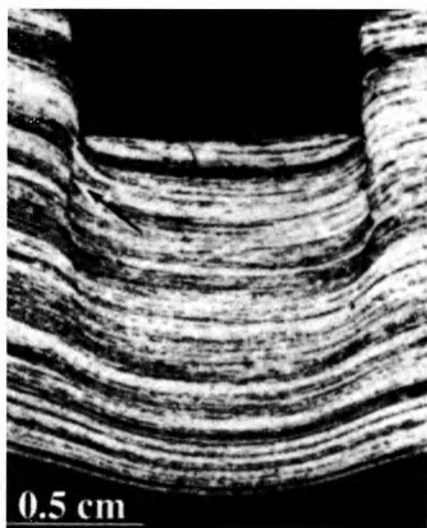


Рис. 7.4. Макроскопические «линии тока», появляющиеся при ковке (Samuels и Lamborn, *Metallography and Failure Analysis*, McCall and French (eds.), Plenum Press).

размеру частиц, расстоянию между ними и т.д.. Например, структуру *эвтектики* (рис. 7.5) можно охарактеризовать *размером массива* эвтектик, *расстоянием* между ними, *формой*, *расстоянием* и *размером ламелл* внутри массива, а также *объемной долей* каждой фазы (в сплавах металлов встречаются *трехфазные* эвтектики).

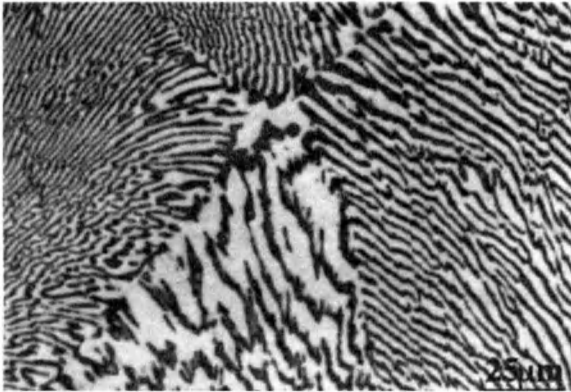


Рис. 7.5. Эвтектический массив в сплаве олова (*Metals Handbook*, Eighth Edition, Vol. 7, *Atlas of Microstructures of Industrial Alloys*, (1972), ASM International, Materials Park, OH 44073-0002).

При рассмотрении структуры материала часто различают *три масштабных уровня*:

- (а) *макроскопический уровень* масштаба. На этом уровне нужно решить, достаточно ли для определения структуры *единственного сечения* образца или их нужно сделать несколько в *различных плоскостях* (для выявления *анизотропии*), и нужно ли вырезать образцы из *различных областей* детали (для определения степени *однородности*). Кроме того, нужно определить, следует ли изучать *несколько* номинально «идентичных» деталей или достаточно взять *одну* деталь?

Если требуется оценить *среднее значение* и *дисперсию* некоторого параметра, для получения статистически достоверной информации необходимо изучить как минимум три образца.

- (б) Важно проверить степень изменения структуры (на *микро-* или на *мезоуровне*) по *сечению образца*. На этой стадии исследования нужно выбрать *степень увеличения*, определяющую *размер* изучаемой области и размер особенностей. Важно, чтобы особенности были одновременно хорошо *разрешены* и на изображении их было *несколько* штук, что позволило бы выбрать наиболее типичные из них.

Изучение образца на мезоуровне (размером порядка десятых миллиметра) позволяет определить, насколько однородна морфология. Для этого выбирают несколько областей, расположенных на одинаковом расстоянии вдоль некоторой оси. Если необходимо изучать *степень однородности* образца, берут несколько областей. Например, тонкое покрытие можно исследовать, получив ряд изображений вдоль некоторой линии на сечении, имеющем небольшой угол к плоскости покрытия как показано на рис.7.6.

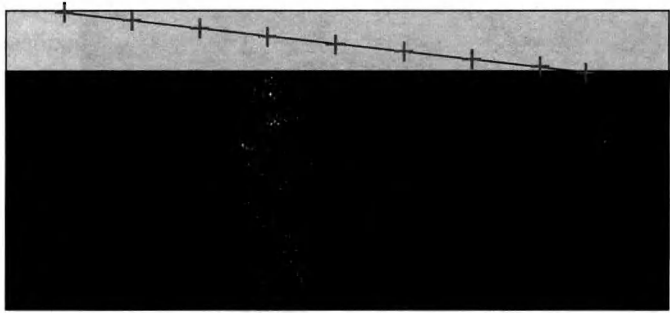


Рис. 7.6. Возможный набор областей изучения образца с покрытием.

(в) Распределение особенностей в пределах области изображения определяет *статистическую значимость* любых оценок, основанных на изучении одной области. Отметим, что полное «поле изображения» может быть *больше* области одного изображения. Для этого получают «панораму», состоящую из нескольких *перекрывающихся изображений* соседних областей вдоль некоторого направления.

Такую процедуру используют, если изучаемые детали *мелкие*, но расположены на *значительном расстоянии* друг от друга. По этой причине на одном изображении не удастся получить достаточное количество хорошо разрешенных детали, что не позволяет получить статистически достоверные данные.

Таким образом, нужно достичь *баланса* между тремя структурными уровнями исследования — *макроуровнем*, *мезоуровнем* и *микроуровнем*. Визуальный осмотр (и здравый смысл) часто позволяет обойтись без изучения большого количества образцов на *макроуровне*. К *мезоуровню* это относится в *меньшей* степени. По крайней мере, различные области образца нужно просмотреть с целью определения различий микроструктуры. В идеале различия, связанные с выбором изучаемой области на *мезоуровне*, не должны превышать различий отдельного изображения на микроуровне. Другими словами, статистические ошибки, связанные со сравнением *различных* областей, должны быть не больше ошибок отдельной области.

Следует отметить один существенный момент. Обычно для количественного анализа выбирают часть изображения, имеющую отчетливую «*микроструктурную границу*» (рис. 7.7). При этом избегают областей, близких к дефектам (которые могут появиться как при изготовлении детали, так и при подготовке образца). Такой выбор области исследования позволяет оценить *влияние границ* (типа границ зерен). Обычно границу анализируемой области выбирают таким образом, чтобы ее площадь была равна примерно половине всего изображения. *Линейные размеры* этой области в $\sqrt{2}$ раз меньше размеров всего изображения, а ширина границ равна приблизительно 20% от этой величины. Однако такой выбор хорош, если микроструктура хорошо видна на всей площади изображения.

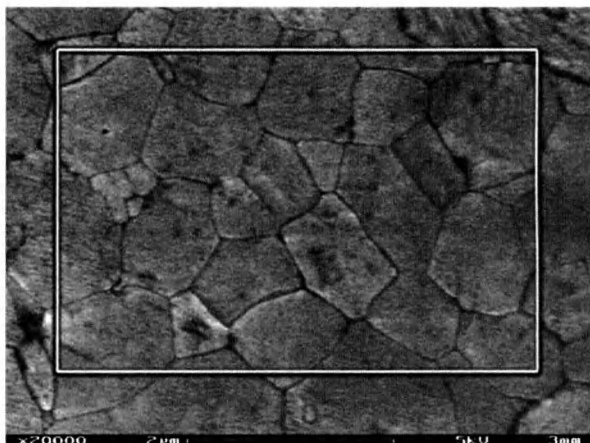


Рис. 7.7. Область количественного анализа должна иметь хорошо-разрешенную «границу» микроструктуры .

7.1.4. Статистика и вероятность

Для количественного анализа микроструктурных данных использовались различные *статистические функции*, подробное описание которых выходит за пределы возможностей настоящей книги. Здесь мы *кратко* опишем лишь основы *статистических методов*. Любой экспериментальный параметр описывается некоторым *распределением*, *ширина* которого характеризует разброс измеренных величин (статистическую ошибку). Если распределение асимметрично, то для него также может быть подобрана соответствующая *статистическая функция*. Существуют статистические методы, которые на основании некоторых математических критериев позволяют сделать вывод, относятся ли два *различных* образца к одному типу, и *коррелируют* ли между собой значения двух параметров.

Такого рода заключения основаны на концепции *вероятности*. Имеется значительное пересечение *теории вероятностей* (изучающей параметры, связанные со *стохастическими*, т.е. *недетерминированными* функциями) и *статистического анализа* (изучающего параметры на основании случайной выборки образцов). Практически *все* микроструктурные параметры имеют *ошибки*, обусловленные тремя различными факторами:

- (а) *вариацией* величины анализируемого параметра по объему материала (например, *размера зерен* в поликристаллическом материале);
- (б) *статистическими ошибками*, связанными с выбором образца из некоторого массива. В частности, может варьироваться *количество, положение, ориентация и размер* изучаемых особенностей;
- (в) экспериментальными ошибками, связанными с *методом наблюдения* и подготовкой образца, а также методом измерения. В частности, полировкой и травлением поверхности, характеристиками *микроскопа* и *системой регистрации* изображения, а также ошибками определения микроструктурных параметров.

Отличить присущий материалу разброс изучаемого параметра от экспериментального разброса данных, обусловленного подготовкой образца и методом наблюдения и регистрации, иногда бывает очень непросто. Существенное требование к подготовке образца состоит в необходимости уменьшения роли *артефактов* до уровня, когда они перестают влиять на значения измеряемого параметра. Если это *не* удастся, то *присущий* материалу разброс значений определить невозможно.

7.2. Прямо и косвенно определяемые параметры

Различие между параметрами, измеряемыми *прямо* и *косвенно*, проявляется при количественной интерпретации морфологических данных очень часто, но столь же часто оно и игнорируется. Имеется лишь небольшое количество характеристик материала, которые можно измерить *прямо*. Одним из таких параметров является *объемная доля фаз*. Напротив, *размер и объем частиц*, а также их *количество* на единицу объема не могут быть определены *прямо*¹. Их можно вычислить, лишь предложив некую модель формы, например, предположив, что все частицы имеют сферическую форму.

Рис. 7.8 демонстрирует недостатки таких предположений. *Вогнутая частица* в плоскости сечения может выглядеть как *две отдельные частицы*. Превосходным примером таких частиц являются *дендритные зерна*, размер которых определить на основании единственного металлографического сечения *нельзя*.

Дополнительную информацию о структуре материала можно получить методом *последовательных сечений*. В этом случае *последовательно* срезаются тонкие слои образца и регистрируются изображения. Если размер изучаемых детали намного выше толщины срезаемых слоев, то каждая детали в n -ном сечении может быть связана с ее же сечением в $(n-1)$ -вом и $(n+1)$ -вом сечениях.

«Разрешение» в *поперечном* направлении в этом случае зависит от *толщины* срезаемых слоев. Отметим, что *ионным травлением* можно удалять слои толщиной менее 100 нм. Использование этой методики оправдано лишь для электрон-

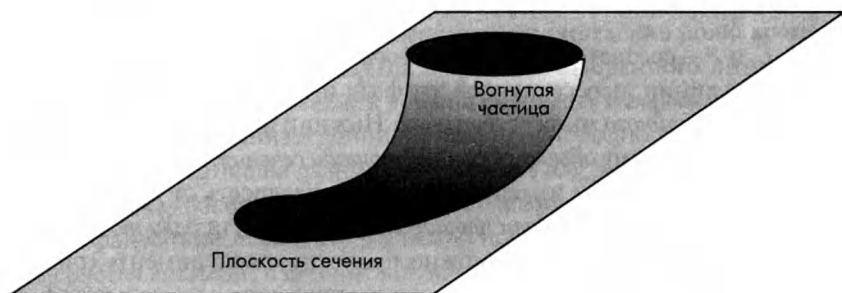


Рис. 7.8 На сечении вогнутая частица может выглядеть как две отдельные частицы.

¹ В стали объем частиц углерода действительно нельзя определить прямо. Напротив, в получаемом смешением наполненном композиционном материале принято измерять объем (впрочем, чаще вес) частиц наполнителя *до смешения* компонентов (примечание редактора перевода).

ного микроскопа, так как *максимальное* разрешение оптического микроскопа не может быть лучше 300 нм. Прецизионное ионное травление для количественного анализа в просвечивающей электронной микроскопии использовали очень мало, но необходимость изучения распределения структурных особенностей *по толщине* тонкопленочных микроэлектронных устройств стимулирует развитие этого метода.

7.2.1. Прямо измеряемые параметры

Далеко не все *макроскопические* параметры микроструктуры можно измерять прямо исходя из *двухмерного изображения* поверхности образца. Тем не менее, такие параметры есть. Например, *размер зерна или частиц*. Кроме того, для того, чтобы некоторые параметры стали измеряемыми прямо, достаточно сделать лишь *одно* предположение, что все частицы являются *выпуклыми*. В этом случае все частицы имеют лишь одно пересечение с плоскостью сечения.

Примером прямо измеряемого параметра является также количество частиц в расчете на единицу поверхности. Количество таких «прямо измеряемых» параметров ограничено. Заметим, что количество частиц второй фазы в плоскости, *параллельной* и *перпендикулярной* оси детали, может характеризовать ее *качество*.

7.2.1.1. Объемная доля фаз

Объемная доля второй фазы f_v является одной из основных характеристик микроструктуры. В кристаллическом материале она может быть определена методом *рентгеновского дифракционного анализа* (параграф 2.4). Однако некристаллические фазы рентгеновским методом не обнаруживаются. В этом случае их *объемная доля* f_v может быть определена по формуле:

$$f_v = \frac{V}{V_o} = \frac{A}{A_o} = \frac{L}{L_o} = \frac{P}{P_o}, \quad (7.1)$$

где V , A , L , и P – соответственно *полный объем* второй фазы, ее *площадь* в сечении, *длина* линии, пересекающей эту фазу, и *число* точек, попадающих на эту фазу для *случайного* множества точек. Нижний индекс «о» относится соответственно к *полному объему* образца, *площади сечения*, *длине линии* или *количеству* точек. Результат измерений *не должен* зависеть от того, определяется ли f_v путем измерения *доли площади*, *доли линии* или *доли точек*.

Для проверки этого вывода можно провести «эксперимент» (рис. 7.9). Рассмотрим «*случайное сечение*» образца и определим *полную площадь* частиц в расчете на единицу площади поверхности, выбрав контрастность изображения и определив общее количество точек цифрового изображения, приходящихся на частицы. После этого проведем *случайное* (по ориентации и положению) *множество линий* и определим *суммарную длину* линий,

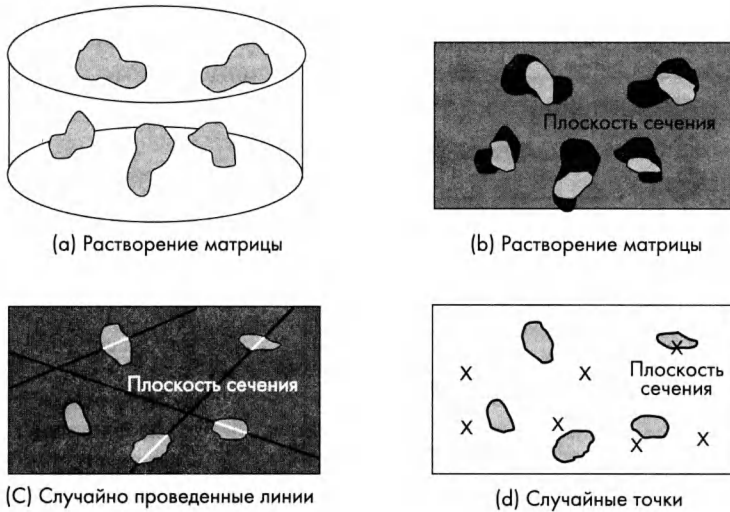


Рис. 7.9. Определение объемной доли фазы путем измерения ее объема (а); доли поверхности (b); линейным анализом (с) и точечным анализом (d).

приходящихся на частицы, и разделим ее на полную длину линий. Затем нанесем на изображение случайное множество точек, и подсчитаем их долю, приходящихся на *частицы второй фазы*. Наконец, погрузим образец в среду, растворяющую матрицу, и определим объемную долю частиц путем их взвешивания, считая плотность известной.

Какой метод «лучше»? Растворение матрицы используется исключительно редко, поскольку эта процедура весьма трудоемка, требует много времени и велика вероятность экспериментальных неконтролируемых ошибок.

Поэтому анализ полученного сканированием цифрового изображения представляется естественным способом определения объемной доли фаз. Это делают, установив *порог интенсивности* и определив долю времени, в течение которого сигнал находится в пределах выбранного интервала интенсивности. Плоскость сечения должна совпадать с *главными осями детали*. Для определения анизотропии и степени однородности материала нужно обратить внимание на разницу результатов для *различных образцов*.

Для анализа изображения можно использовать *линейный анализ*. В этом случае заранее определяется количество используемых для анализа линий и измеряется времени, в течение которого интенсивность сигнала находится в пределах выбранного окна интенсивности. Считается, что в течение этого времени электронный пучок попадает на изучаемую фазу. Обычно линии анализа совпадают с линиями сканирования и располагаются на некотором расстоянии друг от друга. Анизотропию оценивают путем поворота образца и сканирования его в *различных* направлениях (рис. 7.10).

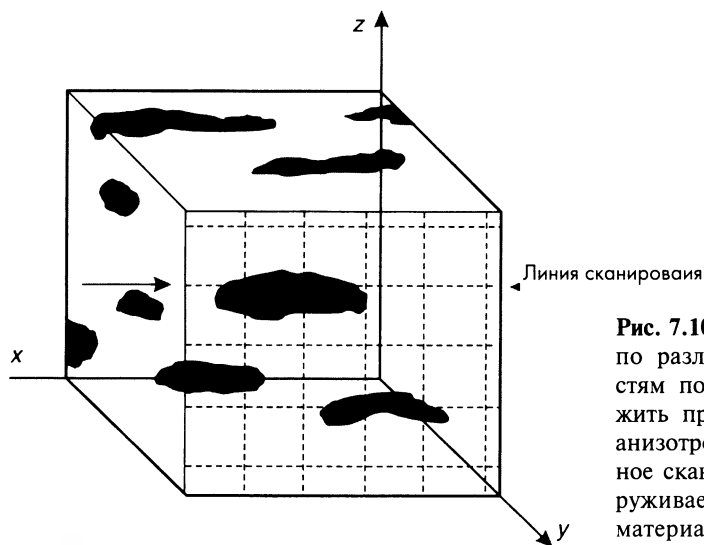


Рис. 7.10. Сканирование по различным плоскостям позволяет обнаружить пространственную анизотропию, а линейное сканирование обнаруживает анизотропию материала в плоскости сечения.

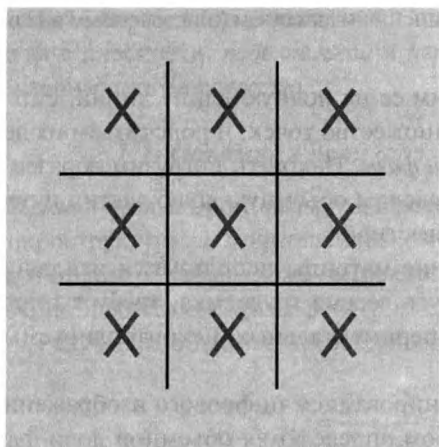


Рис. 7.11. Сетку из 3×3 точек можно использовать для визуальной оценки и подсчета количества точек, приходящихся на частицы второй фазы.

До введения цифровой записи изображения наиболее эффективным методом определения *объемной доли* наполнителя было случайное нанесение точек. Для этого от наблюдателя требуется минимальный опыт нанесения точек на сетку 3×3 (рис. 7.11) и подсчета их количества, приходящихся на частицы. Использование регулярного массива точек (вместо случайного множества) уменьшает статистическую ошибку.

Эти методы определения объемной доли второй фазы должны приводить к *одинаковым* результатам, если выборка осуществляется *случайно* (что выполняется лишь в исключительных случаях) и микроструктура является «случайной», что бывает действительно часто. Разницу получаемых этими методами результатов можно использовать для оценки *упорядоченности микроструктуры*, в том числе и количественной. Основной принцип выбора

метода исследования можно сформулировать очень просто: *ошибка должна быть минимальной при минимальной затрате сил*. Ниже (параграф 7.3) мы покажем, как этот принцип можно использовать для выбора метода количественного микроструктурного анализа.

7.2.1.2. Размер частиц

Определение *размера зерен* или *частиц* основано на оценке *площади* границы их раздела с матрицей. В случае частиц требуется знать их *удельную площадь* поверхности, т.е. *площадь в расчете на единицу объема*, а в случае кристаллических зерен – *площадь границы зерен в расчете на единицу объема*. Оба параметра имеют размерность *обратной длины* и описывают отношение «площади к объему». Они описывают также среднюю кривизну поверхности частиц, определяемую как dS/dV . Самым простым примером является сферическая частица радиуса r , объем которой равен $4/3\pi r^3$, а площадь поверхности $4\pi r^2$. Как следствие, $dS/dV = (dS/dr)/(dV/dr) = 8\pi r/4\pi r^2 = 2/r$.

Этот параметр представляет большой интерес. Рассмотрим силы поверхностного натяжения, возникающие при уменьшении поверхности системы. Полная поверхностная энергия системы равна γS , и сила, направленная на уменьшение внутренней энергии, равна $d(\gamma S)/dV$. Если удельная поверхностная энергия γ постоянна, то это соотношение сводится к $\gamma dS/dV$. Для мыльного пузыря сила поверхностного натяжения сбалансирована избыточным внутренним давлением газа, что описывается уравнением Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}. \quad (7.2)$$

В общем случае сила поверхностного натяжения, стремящаяся уменьшить площадь поверхности, равна $d(\gamma S)/dV$. Уменьшение γ может быть обусловлено или допирующими добавками, или сегрегацией примесей, а в случае анизотропных систем и образованием кристаллографических граней с пониженной поверхностной энергией. Если γ постоянна, увеличение кривизны частицы приводит к увеличению силы, и мелкие частицы менее устойчивы, чем крупные. В поликристаллических образцах рост зерен приводит к снижению их кривизны и уменьшению полной площади зерен.

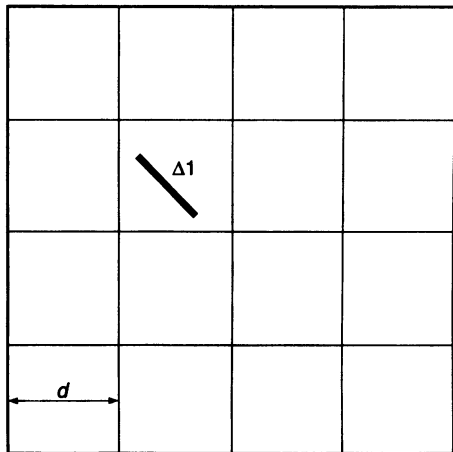


Рис. 7.12. Отрезок прямой имеет определенную вероятность пересечения с сеткой.

К сожалению, кривизну зерен определить гораздо сложнее, чем их размер, причем имеется несколько определений «размера зерен». Для морфологически анизотропных материалов часто приводят зависимости средней длины периметра или среднего диаметра зерен от степени ориентации. При этом указывают максимальные и минимальные значения этих параметров. Мы предпочитаем использовать параметр, который не зависит от степени изотропии материала и дадим определение размера зерен, основанное на обратной кривизне, т.е. величине, обратной dS/dV .

Рассмотрим отрезок длиной Δl на плоскости с сеткой размером d как показано на рис. 7.12. Усредняя углы между отрезком и линиями сетки, вероятность пересечения отрезка с сеткой равна:

$$p = \frac{2\Delta l}{\pi d}. \tag{7.3}$$

Для линии длиной l , состоящей из случайно ориентированных сегментов, среднее количество пересечений \bar{N} дается формулой:

$$\bar{N} = \frac{2l}{\pi d}. \tag{7.4}$$

Если общая площадь поверхности равна A , то полная длина линий сетки будет $A/d = L$, и среднее количество пересечений в расчете на единицу длины проводимых линий на единицу площади сечения равно:

$$\frac{N}{L} = \frac{l}{A} \left(\frac{2}{\pi} \right). \tag{7.5}$$

Теперь рассмотрим пересечение частицы произвольной формы объемом V

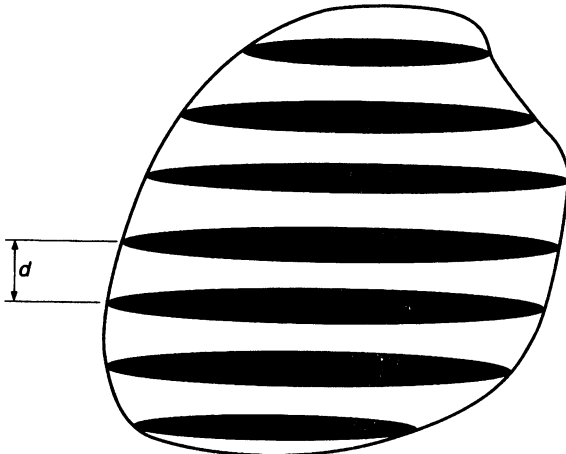


Рис. 7.13. Сечение частицы плоскостями, расположенными на расстоянии d друг от друга.

и площадью поверхности S с набором параллельных линий, расположенных на расстоянии d друг от друга (рис. 7.13). Средняя площадь сечения дается соотношением:

$$A = \frac{V}{d}. \quad (7.6)$$

Средняя длина границы равна:

$$\bar{l} = \frac{\pi S}{4d}. \quad (7.7)$$

Таким образом, отношение «площади поверхности к объему» дается выражением:

$$\frac{S}{V} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{\bar{l}}{A} \right). \quad (7.8)$$

Принимая это соотношение для описания длины пересечения линий сетки с частицами в расчете на единицу площади, доля сетки, приходящаяся на частицы фазы « α », опишется формулой:

$$\left(\frac{S}{V} \right)_{\alpha} = 2 \left(\frac{\bar{N}}{\bar{L}} \right)_{\alpha}. \quad (7.9)$$

Таким образом, отношение «площади к объему» (кривизна) равно удвоенной длине пересечения сетки единичной длины с границами частиц.

При измерении размера зерен каждая граница приходится на два соседних зерна, и обратный размер зерен S/V будет равен:

$$\frac{S}{V} = \frac{\bar{N}}{\bar{L}}. \quad (7.10)$$

Заметим, что в литературе иногда вводят «поправочные» коэффициенты, преобразующие среднюю длину пересечения в «размер зерен», и поэтому часто трудно понять, что же было получено. Обычно используют поправочный коэффициент $4/\pi$ (см. выше). Отметим, что сила поверхностного натяжения, ответственная за рост зерен, равна $d(\gamma S)/dV$. Эта сила уменьшается при уменьшении γ , что происходит при выпадении примесей на границе раздела, а также при появлении новых граней в связи с анизотропией поверхностной энергии. Эта сила возрастает при уменьшении размера частиц (увеличении их кривизны). Чтобы избежать путаницы, для определения размера частиц рекомендуется использовать отношение «поверхности к объему» (а точнее, обратную величину).

Интересно рассмотреть случай *касания* некоторых частиц второй фазы. Его следует отличать от появления непрерывных цепочек касающихся частиц, что называют *перколяцией*. Хорошим примером перколяционных

явлений является появление электропроводности, когда матрица является изолятором, а частицы наполнителя — проводником. В этом случае имеется два типа границ раздела. Первый соответствует касающимся *частицам одной фазы*, а второй — границам раздела частиц и матрицы. Отношение «поверхность к объему» (кривизна) в этом случае имеет вид:

$$\left(\frac{S}{V}\right)_{\alpha} = \frac{\bar{N}_{\alpha\alpha} + 2\bar{N}_{\alpha\beta}}{\bar{L}_{\alpha}}. \quad (7.11)$$

Для сферических частиц порог перколяции наблюдается при объемной доле частиц около 0,3. Таким образом, в зависимости от объемной доли наполнителя, имеются три морфологических типа двухфазной смеси. Если объемная доля частиц ниже 0,3, преобладают изолированные частицы второй фазы, распределенные по матрице. При объемной доле от 0,3 до 0,7 обе фазы формируют связанные сетки. При объемных долях выше 0,7 (второго перколяционного порога), роли фаз меняются, и «вторая» фаза становится матрицей, а первая представляет собой изолированные частицы.

Существование двух перколяционных порогов иллюстрируется растрескиванием под нагрузкой композиционного материала с хрупкой матрицей. При растрескивании микротрещины могут объединяться и создавать непрерывную трещину, что соответствует первому перколяционному порогу. В конечном счете разрушаются и все контакты частиц, что соответствует второму перколяционному порогу. Точно так же, при дроблении наполнителя микротрещины в нем могут соединяться и формировать непрерывную сетку, что соответствует достижению первого перколяционного порога. Второй перколяционный порог достигается, когда трещины приводят к делению образца на две изолированные части. На двумерном сечении образца можно обнаружить лишь один перколяционный порог, соответствующий точке перехода, в которой «младшая» фаза становится непрерывной. Область сосуществования двух взаимопроницающих непрерывных фаз может существовать лишь в трехмерном материале.

7.2.2. Косвенно измеряемые параметры

Мы уже коснулись проблемы морфологической анизотропии и попытались обойти ее, введя определение размера частиц, не зависящее от степени анизотропии материала. Мы определили его исходя из отношения «поверхность к объему». Однако часто требуется оценить степень морфологической анизотропии материала, и поэтому обсудим некоторые ограничения понятия косвенно измеряемых параметров.

В качестве примера рассмотрим плотность дислокаций, которую будем оценивать методом просвечивающей электронной микроскопии с привлечением двух дополнительных методик. Первая методика состоит в подсчете количества пересечений дислокаций с верхней и нижней поверхностями

фольги, а вторая используют количество пересечений дислокаций с наложенной на изображение сеткой (рис.7.12). В первом случае длина изучаемой области равна $2A$, и двойка учитывает пересечения с верхней и нижней плоскостью образца, а во втором случае ее длина равна Ld , где L – полная длина линии сетки и d – толщина образца.

Оставляя в стороне проблемы, связанные с изменениями контраст дислокаций в зависимости от параметра $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$, рассмотрим задачу определения *толщины образца*, и оценим величину силы взаимодействия дислокаций с поверхностью, приводящей к их движению. Дислокации, нормальные плоскости поверхности, методом нанесения сетки не учитываются (они имеют вид точек), а дислокации, параллельные поверхности, не пересекают поверхность фольги, но пересекают сетку (если только они не параллельны ей!). Как следствие, плотность дислокаций, определенная как длина дислокационных линий на единицу объема, может быть оценена из количества пересечений на единицу площади (любым из описанных выше методов). Отметим, что эта оценка зависит от метода подсчета. Появляющиеся при этом ошибки в количественном микроструктурном анализе будут рассмотрены более подробно в параграфе 7.3.

7.2.2.1. Отношение длины к толщине

Как отмечалось, оценить степень морфологической анизотропии трехмерного тела не очень просто. Форму частиц (или зерен), как правило, одним параметром описать не удастся. Их размер можно определить отношением «поверхности к объему» (кривизной), нечувствительным к степени анизотропии образца. Тем не менее, форму стараются описать единственным параметром, хотя при этом и делаются довольно грубые предположения.

Обычно форму частиц описывают отношением их длины к толщине. При этом предполагается, что частицы имеют форму удлинённого эллипсоида (удлиненные частицы с отношением длины к толщине больше 1) или сплюсненного сфероида (линзообразные частицы с отношением длины к толщине менее 1). В обоих случаях предполагается, что частицы имеют цилиндрическую симметрию. Отметим, что на единственном сечении материала отличить удлинённый эллипсоид от сплюсненного сфероида нельзя (рис. 7.14).

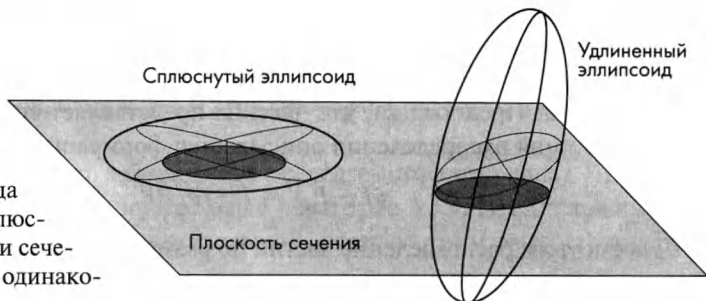


Рис. 7.14. Эллипсоиды первого и второго рода (удлинённый и сплюснутый) в плоскости сечения могут иметь одинаковый вид.



Рис. 7.15. Максимальный и минимальный размеры частицы, характеризующие отношение длины к толщине.

Одной из причин анизотропии зерен является кристаллографическая анизотропия, причем в этом случае их форму описать довольно сложно! На практике, частицы второй фазы часто имеют форму пластинок или иголок. Однако и в этом случае на сечении продолговатые частицы могут иметь любую форму, хотя вероятность их появления и различна (рис. 7.13).

Наиболее часто отношение длины к толщине частиц определяют просто путем измерения этих параметров штангенциркулем (рис. 7.15). При этом вполне оправданно предполагают, что максимальная величина этого отношения на плоскости близка к максимальной величине этого параметра в пространстве.

7.2.2.2. Размер и распределение по ориентации

Средние значения параметров микроструктуры обычно можно определить весьма точно (с точностью порядка нескольких процентов). Определение *распределения* частиц по размеру и ориентации является намного более трудоемкой задачей.

При решении этой задачи необходимо учитывать две основные проблемы. Во-первых, в случае мелких частиц неточность измерения их размера может приводить к большим ошибкам (если размер самых мелких частиц ниже предела разрешения, ошибка становится неопределенной!). В другом пределе, вклад нескольких крупных частиц в объемную долю может быть очень существенным, что при небольшом количестве частиц может определять разброс данных. Таким образом, в случае предельно мелких частиц точность результатов определяется ошибками детекции, а в случае очень крупных частиц она определяется количеством частиц, т.е. статистикой подсчета.

Третья проблема связана с методом определения размера частиц на основании поверхностного сечения, что приводит к сложению ошибок при измерении самых крупных и самых мелких частиц. Определим *функцию распределения* частиц по размерам как вероятность P_d того, что размер частиц меньше d . Предполагая, что частица представляет собой шар диаметром D , функция распределения описывается формулой:

$$(1 - P_d)^2 = 1 - (d/D)^2. \quad (7.12)$$

Рассмотрим распределение частиц по размерам. Очевидно, самые крупные сечения на изображении соответствуют самым большим частицам.



Используя функцию распределения, мы можем вычислить вклад наиболее крупных частиц в меньшие сечения. Для оптимизации точности подберем интервал размеров так, чтобы выполнялось равенство $d_1/d_2 = d_2/d_3 = \dots = d_n/d_{n+1}$. Обычно для удобства это отношение выбирают равным $1/\sqrt{N}$. Ошибки распределения максимальны для самой мелкой фракции частиц (иногда появляются даже отрицательные величины вероятности). К счастью, объемная доля частиц пропорциональна кубу их размера, и поэтому эти ошибки практически не влияют на величину объемной доли.

Определение распределения частиц по ориентации также имеет большое значение при анализе микроструктуры. В литературе описано несколько методов анализа. В случаях осевой симметрии (соответствующей ориентации материала вдоль некоторой оси и случайного распределения частиц в перпендикулярной плоскости) анализ проводится относительно легко. Общий случай трехмерного распределения анализировали, используя описанный выше метод пересечений с сеткой.

Рассматривался и случай частиц двух типов, одни из которых ориентированы случайно, а другие частично ориентированы. Примером является частично перекристаллизованный металл, содержащий удлиненные вследствие холодной вытяжки и случайно ориентированные перекристаллизовавшиеся зерна.

В волокнистых композиционных материалах обычно имеется направление преимущественной ориентации. Определение функции распределения волокон в таких материалах является специальной и очень важной задачей. Примером таких материалов являются композиты на основе тканого наполнителя. Их механические свойства сильно зависят от ориентации и доли волокон в ткани.

7.3. Оптимизация точности

Количественный анализ микроструктурных данных может быть очень утомительной и неблагодарной работой. Развитие методов цифровой обработки и анализа изображения намного ускорило сбор данных и устранило необходимость получения фотографий (но не необходимость визуальной оценки!). Во-вторых, появился широкий набор компьютерных программ, позволяющих улучшить качество изображения, точность анализа и статистику подсчета.

Точность количественного микроструктурного анализа зависит от целого ряда факторов. Обсуждение этой проблемы мы начнем с трех ключевых вопросов:

- (а) Типичен ли данный образец для исследуемого материала? Проблема выбора образца уже обсуждалась в параграфе 3.3.1. Предположим, что ответ на этот вопрос положительный, и рассмотрим точность анализа *выбранного образца*.

- (б) Типично ли данное изображение для исследуемого образца? Проблема состоит в идентификации артефактов, определении причины их появления и минимизации их количества.
- (в) Как можно оптимизировать процесс количественного анализа изображения? Ответ на этот вопрос имеет две составляющие.

Во-первых, следует понимать, что точность имеет вероятностную природу. Если результаты испытаний описываются пуассоновским распределением, ошибка определения средней величины оценивается как $1/\sqrt{N}$, где N – количество измерений. Другие статистические распределения характеризуются аналогичной зависимостью ошибки от количества измерений. Если на каждое измерение тратится одинаковое время, существенное уменьшение ошибок анализа может быть достигнуто лишь за счет увеличения времени сбора данных.

Вторая часть вопроса состоит в том, что микроструктура характеризуется несколькими масштабными уровнями. На макроуровне, структура полученных литьем деталей может зависеть от скорости течения металла и его температуры. Для изучения влияния этих факторов потребуется вырезать несколько образцов из *различных* деталей. С другой стороны, микроструктура может изменяться поперек оси течения. Эти изменения (на *мезоуровне*) можно обнаружить, если получить ряд изображений на различном расстоянии от оси образца. Если анализируют одно изображение, то деталь изучается лишь на микроуровне. В этом случае изображение не содержит какой-либо информации об изменении структуры на мезо- или макроуровне.

Чтобы оптимизировать эффективность анализа, нужно решить, необходимо ли изучать образцы на всех трех масштабных уровнях (макро-, мезо- и микро-). В противном случае можно считать, что материал на макроуровне гомогенен и можно рассматривать лишь один образец. В этом случае важно убедиться, что ошибки анализа отдельного изображения (на микроуровне) не превышают ошибок, появляющихся при сравнении различных областей (мезоуровень).

Снова следует подчеркнуть важность правильной подготовки образца. Например, артефакты в оптической микроскопии обычно связаны с плохой полировкой и травлением. Они могут включать:

- (1) царапины, обнаруживающиеся после травления. Автоматизированные системы обычно воспринимают их как «границы»;
- (2) внедрения полирующих частиц в мягкие пластичные материалы, воспринимаемые автоматизированными системами как частицы второй фазы;
- (3) следы «выдергивания» зерен при полировке хрупких поликристаллических материалов, часто интерпретируемые как поры;
- (4) округление краев или границ пор, связанное с различной жесткостью фаз и приводящее к преувеличению их доли;

- (5) слабую контрастность границ зерен, в результате чего некоторые границы остаются не выявленными, а размер зерен преувеличенным;
- (6) ошибки, связанные с чрезмерно интенсивным травлением, ухудшающие разрешение (см. ниже).

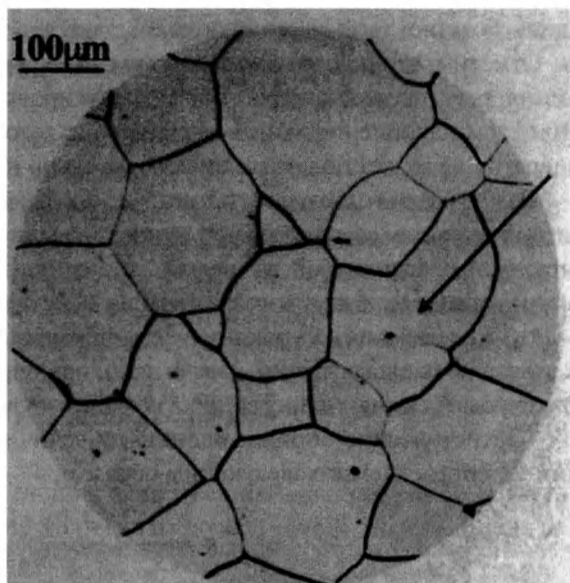


Рис. 7.16. Изображение малоуглеродистой стали, содержащей границу зерна (отмечена стрелкой), не регистрируемую программой автоматизированного измерения размера зерен (*The Metals Handbook*, Vol.7, 1976, ASM).

Рис. 7.16 демонстрирует появление ошибок при автоматизированной обработке изображения. Если образец отполировали и протравили по стандартной методике, некоторые границы зерен могут остаться не выявленными. Зерна могут иметь различную контрастность из-за различной скорости травления кристаллографических плоскостей. Высокотемпературная обработка образца может окрашивать границы зерен выпадающими примесями. Она не влияет на размер зерен, но может улучшить однородность окраски границ. Легкая полировка *после* травления может удалить химическую окраску зерен и обеспечить максимальную контрастность границ зерен.

Многое зависит от понимания оператором особенностей количественного анализа и, в частности, взаимной противоречивости требований повышения точности и снижения трудоемкости. Следует подчеркнуть необходимость оптимизации точности и времени сбора и анализа данных, а также важность подготовки образца.

7.3.1. Размер образца и время счета

Чем больше размер образца, тем меньше статистические ошибки. Статистические ошибки имеют различную природу. Например, при определении объемной доли частиц важны как их количество на изображении,

так и количество измерений. При более высоких увеличениях меньше ошибки регистрации из-за большей числовой апертуры объектива, но изображение содержит малое количество частиц (если они вообще есть!). В результате, повышается ошибка выборки из-за малого количества частиц.

Каждое измерение требует некоторого времени, и по мере накопления данных статистическая ошибка уменьшается, а время работы увеличивается. Отметим, что полное время работы суммирует время получения изображения, регулировки контрастности, фокусировки пучка и коррекции фона. При этом накопление данных является диалоговым процессом, в котором оператор не может полагаться исключительно на компьютер.

Важно избежать больших статистических ошибок. Сбор данных никогда не следует начинать со специальной точки типа угла зерна. Большинство микроструктурных параметров вычисляются как отношение некоторых величин, и нужно заранее определить их знаменатель (а не числитель). Например, при определении объемной доли частиц нужно фиксировать полную площадь изображения, а не площадь частиц. Аналогично, при определении их размера нужно фиксировать полную длину сетки, а не общее количество точек пересечения.

Статистические ошибки оценивают величиной коэффициента вариации k_v , определяемого следующим образом:

$$k_v = \frac{\sigma^2}{x_o^2} \cong \frac{s^2}{\bar{x}^2}, \quad (7.13)$$

где s – стандартное отклонение (разброс значений рассматриваемого параметра), s – стандартная ошибка для одного образца, x_o – среднее значение для ряда образцов и \bar{x} – среднее значение рассматриваемого параметра для одного образца. Другими словами, s и x_o являются оценками s и \bar{x} . В случае гауссовского (нормального) распределения имеем:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_I^N x_i, \quad (7.14)$$

где N – количество измерений,

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_I^N (x_i - \bar{x})^2. \quad (7.15)$$

Хотя нормальное распределение во многих случаях довольно хорошо описывает эксперимент, все же необходимо проявлять осторожность и проверять результаты анализа при помощи альтернативных статистических функций. Это особенно важно при малом количестве измерений. Опишем ограничения нормального распределения. Оно применяется для больших серий измерений, в которых переменные могут принимать любые рациональные значения (целые или нецелые, положительные или отрицательные). Обратим внимание, что ни одна из представляющих практический

интерес переменных не может принимать отрицательное значение, а в большинстве случаев мы имеем дело лишь с целыми величинами. Примером является случайное распределение некоторых особенностей (число которых является целым) по поверхности образца. Для этого обычно используют распределение Пуассона, для которого коэффициент вариации k_V равен $1/N$. Если поверхность изучают с целью определения объемной доли частиц второй фазы, коэффициент вариации k_{VA} равен:

$$k_{VAA} = \frac{1 + k_{VA}}{N}. \quad (7.16)$$

Для случайного распределения однородных сфер $k_{VA} = 0,2$.

Доля случайно нанесенных точек, приходящихся на некоторую область, описывается биномиальным распределением. Если доля второй фазы в плоскости изображения равна A_α , в пределы этой области попадает доля точек P_α , а коэффициент вариации их количества выражается формулой:

$$k_{VPR} = \frac{1}{P(1 - A_\alpha)}. \quad (7.17a)$$

Величина k_V относится лишь к единственной анализируемой области. Если требуется учесть общее количество особенностей, коэффициент вариации описывается уравнением:

$$k_{VPR} = \frac{1}{P(1 - A_\alpha)} + \frac{P - 1}{Pk_{VAA}}. \quad (7.17b)$$

Для случайного распределения частиц второй фазы коэффициент k_{VAA} описывается формулой (7.16). Пренебрегая коэффициентом $1/P$, получаем оценку коэффициента вариации:

$$k_{VPR} = \frac{1}{P(1 - A_\alpha)} + \frac{1}{N}(1 + k_{VA}), \quad (7.17c)$$

где N – общее количество частиц второй фазы в анализируемой области. Очевидно, оптимальная эффективность достигается при выполнении $P_\alpha \cong N$, и количество событий должно иметь порядок количества изучаемых особенностей.

Строго говоря, этот результат ограничен случайным счетом точек и случайным распределением особенностей, и поэтому он является «наихудшим». Так как особенности второй фазы не могут накладываться друг на друга, и счет выполняют в упорядоченном массиве (кластеры точек должны быть исключены), k_V будет несколько меньше, чем получено выше. Однако общий вывод сохраняется. Статистическая точность всегда ограничивается количеством деталей, и не имеет смысла увеличивать количество точек выше этой величины.

Метод линейного анализа границ имеет аналогичные ограничения. Для исследования микроструктуры сетку нужно наносить регулярно, а расстояние между ее линиями должно быть порядка размера зерен или расстояния между частицами. Статистическая точность ограничена количеством границ, и количество пересечений должно иметь тот же порядок величины. Это условие оказывается выполненным, если расстояние между линиями сетки примерно равно расстоянию между частицами или размеру зерен.

До появления автоматизированных систем подсчет пересечений являлся самым легким методом определения количества деталей микроструктуры. Например, этим методом можно определять количество следующих особенностей:

- (1) точечных деталей типа ямок травления или частиц. Как правило, их количество определяют в расчете на единицу площади;
- (2) линейных структур типа плотности дислокаций или размера зерен. В этом случае оценивают количество пересечений с регулярной сеткой, причем расстояние между ее линиями имеет порядок размера изучаемых особенностей;
- (3) двумерных структур. Например, объемную долю зародышей кристаллизации оценивают путем подсчета количества пришедшихся на частицы «крестиков». Расстояние между точками должно быть сопоставимо с расстоянием между особенностями.

7.3.2. Разрешающая способность и ошибки регистрации

Разрешающая способность микроскопа определяет предел точности, с которой может быть измерены координаты точки. Однако гораздо чаще точность определения координат оказывается гораздо ниже разрешающей способности микроскопа. В оптической микроскопии она обычно определяется качеством подготовки образца. Например, химическое травление приводит к образованию ступеней и углублений размером порядка 1 мкм, что и определяет точность определения координат. Аналогично, термическое травление керамических образцов приводит к появлению канавок (рис. 7.17).

Другой источник *ошибок детекции* связан с механизмом создания *контраст изображения*. Например, на дифракционных картинах тонких кристаллических пленок в просвечивающем электронном микроскопе ширина дислокации обычно имеет порядок 10 нм, хотя предел разрешения микроскопа достигает 0,2 нм. Ширина и координаты рефлексов в этом случае определяются произведением ($g \cdot b$) (параграф 4.2.3.5). Разрешение можно улучшить, уменьшив интенсивность пучка и использовав темнопольное освещение, в котором упругое рассеяние обусловлено ядром дислокации. В этом случае ширина изображения имеет порядок 2 нм, а его положение соответствует ядру дислокации.



Рис. 7.17. Разрешение оптического микроскопа после отжига керамического образца обычно ограничено величиной 1 мкм. Использование растрового электронного микроскопа в режиме вторичных электронов позволяет значительно улучшить разрешение.

Наконец, носители информации также могут лимитировать разрешение. Предел разрешения цифрового изображения ограничен размером трех точек. Три точки считаются минимальным количеством, необходимым для разделения двух деталей. Поэтому цифровое изображение должно иметь достаточное количество точек (пикселей), позволяющих различить изучаемые особенности. Данное требование определяет минимальное количество точек, необходимых для записи изображения. Это может иметь первостепенное значение при передаче изображения через интернет или электронную почту, поскольку имеются ограничения на скорость передачи сигнала. Алгоритмы сжатия позволяют ускорить передачу изображений, и мы коснемся этого вопроса позже (параграф 7.4.1).

Видимую ширину особенности δ можно использовать для оценки ошибки определения ее поверхностной доли, связанной с недостаточным разрешением изображения. Поверхностная доля границ может быть описана формулой:

$$A_L = \frac{\pi}{2} \delta \frac{N}{L}, \quad (7.18a)$$

где N – количество пересечений, и L – полная длина линий сетки. *Размер частиц D* при помощи линейного анализа можно определить по формуле:

$$D = \frac{2L_\alpha}{N}, \quad (7.18b)$$

где L_α — длина линии, приходящейся на частицы. Подставляя в это уравнение объемную долю частиц $f_\alpha = L_\alpha/L$ и предполагая, что величина f_α определена с ошибкой $\Delta f_\alpha = A_L$, получаем:

$$\frac{\Delta f_\alpha}{f_\alpha} = \frac{\pi \delta}{D}. \quad (7.18c)$$

Таким образом, ошибка определения объемной доли становится большой при приближении размера частиц к пределу разрешения. Как следствие, попытки улучшить статистику подсчета мелких частиц могут оказаться бесполезными, поскольку точность будет ограничена разрешением, а не размером изучаемой области.

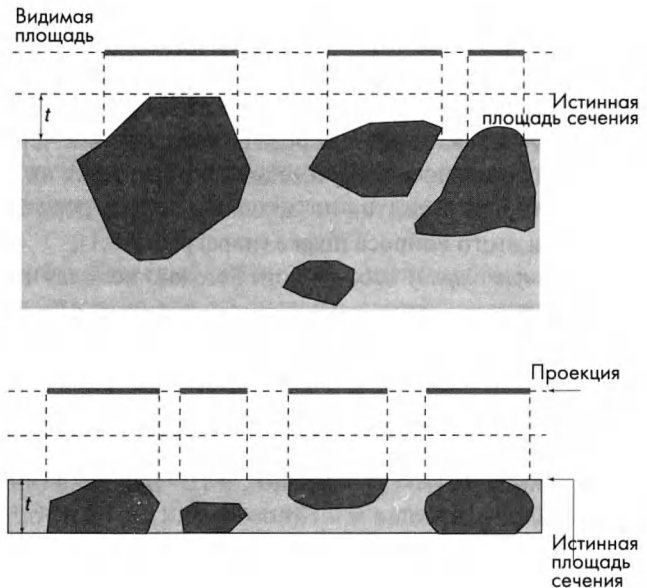
7.3.3. Поправки на влияние толщины

Ошибки, связанные с изменением *толщины образца*, являются главным ограничением точности количественного анализа изображения. Аналогично тому, как разрешающая способность ограничивает точность определения координат в плоскости x - y , эти ошибки ограничивают точность определения положения особенности по оси Oz . Рис. 7.18 схематически демонстрирует влияние толщины образца на определение размеров частиц в рассматриваемой на просвет тонкой пленке.

Имеются два типа поправок, учитывающие:

- (а) увеличение видимой площади второй фазы вследствие выступания частиц из плоскости сечения;
- (б) наложения частиц, затеняющего часть проектируемой области.

Рис. 7.18. Истинные и видимые площади частиц не равны. Они зависят от толщины образца. Поправки, учитывающие влияние толщины, аналогичны для травленной поверхности, рассматриваемой в отражающем микроскопе (а) и для тонкой пленки, рассматриваемой в просвечивающем микроскопе (б). Проекция частиц накладываются только в просвечиваемой пленке.





Так как образец рассматривается с *одной* стороны, вклад внутренних поверхностей равен *половине* поверхности, находящейся в пределах тонкого среза. Поправка равна $l/4S/(Vt)$, где S/V – отношение «площади к объему» и t – толщина среза. Использование линейных пересечений для оценки отношения «поверхности к объему» $S/V = 2N_\alpha/L_\gamma$, дает поправку первого порядка, и исправленная объемная доля второй фазы описывается формулой:

$$f_n = \frac{A_\alpha}{A} - \frac{N_\alpha}{L_\alpha} \frac{t}{2}. \quad (7.19)$$

Величина поправки зависит от размера частиц. Ею можно пренебречь в случае крупных частиц и малой толщины образца.

Если *размер частиц* сравним с *толщиной образца*, частицы могут выпадать из образца (при его подготовке для отражающего микроскопа). Кроме того, в просвечивающем микроскопе они могут накладываться на изображении. Влияние наложений становится особенно значительным при больших объемных долях частиц. Приближенные соотношения, учитывающие оба вклада (видимое увеличение поверхности и наложение частиц) были предложены Хиллиардом:

$$1 - f_n = \left(1 - \frac{A_\alpha}{A}\right) \exp\left(\frac{s}{4vt}\right). \quad (7.20)$$

Эта формула фактически является верхней оценкой, так как не учитывает окружающий частицу «исключенный объем», что значительно *уменьшает* степень наложения, оцениваемую на основе модели случайно распределенных частиц.

7.3.4. Угол наблюдения

Интересно отметить, насколько сильно опыт и степень обученности оператора влияет на точность количественного анализа. Появление компьютерного анализа изображения увеличило скорость сборки данных на несколько порядков, но практически не изменило роли оператора, готовящего образцы и проводящего настройку компьютерных программ. Имеются различные проявления субъективизма оператора, что иллюстрируется следующим примером.

Предположим, нужно определить размер зерен термически травленной керамики (рис. 7.17). Оператор А беспокоится, что некоторые границы зерен не будут отчетливо видны, и поэтому увеличил время отжига. Б считает, что из-за слишком большой ширины канавок снижается разрешение, и уменьшает время отжига. Оператор В желает повысить контрастность изображения, и на термически травленную поверхность напыляет металлическое покрытие. Все они, используя один микроскоп и одну программу анализа данных, получают различные значения среднего размера зерен.

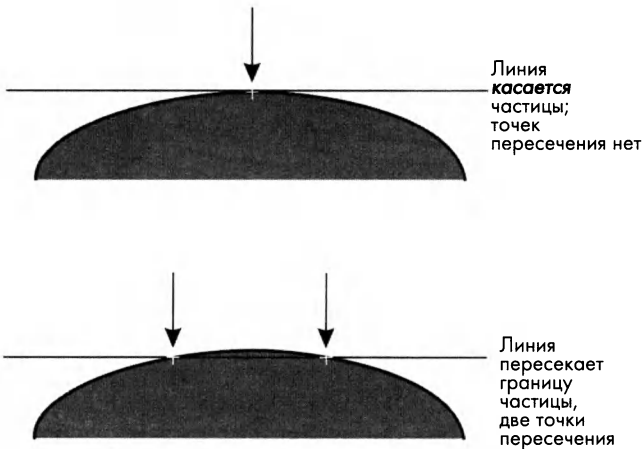


Рис. 7.19. Схематическая иллюстрация того, как один оператор решает, что линия сетки пересекает границу частицы, а другой — что нет.

Приведем еще один пример субъективного влияния исследователя. Представим, что идентичные образцы, но уже в готовом виде после их подготовки, были даны тем же трем операторам. Оператор А старается использовать минимальное увеличение микроскопа, чтобы в поле зрения попало большее количество зерен. Б боится упустить мелкие особенности и записывает изображения при большем увеличении, а В желает получить высокую контрастность изображения и использует темно-полевой объектив, чтобы уменьшить фон и подчеркнуть границы зерен.

Все приведенные решения оправданы, и они отражают субъективизм профессионального суждения исследователя. На практике, далеко не всегда можно определить точные причины того или иного решения. Пересекает ли дважды граница частицы на рис. 7.19 линию сетки (добавьте двойку к числу пересечений!), или она просто касается линии (не увеличивая количество пересечений!)? Из этого примера ясно, что в таких методиках всегда имеется субъективное влияние исследователя на результаты.

7.3.5. Плотность дислокаций

Выше уже отмечались проблемы определения плотности дислокаций исходя из дифракционных изображений, полученных при помощи электронного просвечивающего микроскопа (параграфы 4.3.2.5 и 7.3.2). В этом параграфе мы проведем дальнейшее обсуждение этой проблемы.

Одна из первых попыток количественного анализа субструктуры дислокаций была предпринята более сорока лет назад. Анализ был основан на *уширении рентгеновских линий*. Уширение линии может быть связано как с деформацией решетки (изменением межатомных d -расстояний), так и с уменьшением *размера зерен* (формированием субзерен). Основная проблема состоит в том, что массив дислокаций в плоскости

сдвига приводит к *деформации* решетки, а такой же массив дислокаций с таким же средним расстоянием на границе субзерен приводит к *изразаориентации*, и эти два эффекта не удается разделить. Измерение плотности дислокаций рентгеновским методом проводилось после травления, впервые примененного Гилманом для ионных монокристаллов. В своей работе он исследовал появление дислокаций, инициированных полирующими частицами, а их распределение согласовалось с дислокационной теорией.

Хотя метод травления использовался для изучения структуры дислокаций в различных полупроводниковых и ионных материалах и металлах (включая железо), его применение всегда было ограничено невысоким *пределом разрешения* (обычно несколько микрон). Только после появления просвечивающей электронной микроскопии были предприняты серьезные попытки определения *плотности дислокаций* в теоретических работах, рассматривающих *деформационное упрочнение* (увеличение предела текучести материала при пластической деформации). Согласно дислокационной теории, предел текучести металла должен возрастать пропорционально квадратному корню из плотности дислокации: $\Delta\sigma \propto Gb\sqrt{\rho}$, где G – *модуль сдвига материала*, b – *вектор Бюргера* дислокаций и ρ – *плотность дислокаций* (длина дислокационных линий на единицу объема).

Как отмечалось выше, имеется два способа «сосчитать» дислокации на основании *дифракционных изображений* тонких пленок, но ни один из них не учитывает движение дислокаций при пластическом течении материала, приводящее к формированию регулярной ячеистой структуры дислокаций. Еще более сложные эффекты были замечены при *изменении знака нагрузки* (*эффект Баушингера*) и при многократном циклическом нагружении материала.

Потребовалось приблизительно 20 лет, прежде чем было осознано, что от *артефактов*, влияющих на величину плотности дислокации при анализе дифрактограмм в просвечивающем электронном микроскопе, полностью избавиться *невозможно*. Это ограничивает ценность понятия «плотность дислокаций».

Сегодня уже осознана важная роль *морфологии* дислокационной субструктуры и известны основные механизмы взаимодействия дислокаций, но понятие *плотности дислокации* используется весьма ограниченно. В качестве примера рассмотрим, почему столь важна *остаточная* плотность дислокаций в полупроводниковых монокристаллах.

Имеется целый спектр структур, которые возникают при пластическом течении поликристаллических материалов вследствие взаимодействия дислокаций. Например, кинки, полосы сдвига, дислокационные ячейки, субзерна и диполи. Однако они в этой книге не рассматриваются и достаточно того, чтобы читатель знал об ограничениях *концепции* плотности дислокации.

7.4. Автоматизированный анализ изображения

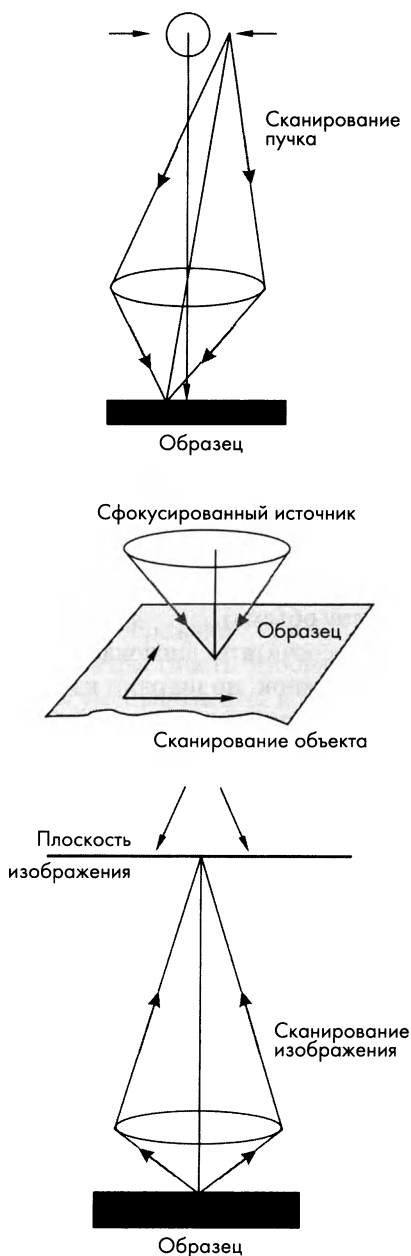


Рис. 7.20. Различные способы построения изображения, основанные на перемещении (сканировании) источника (а), объекта (б) и изображения (с).

Компьютерная революция, приведшая к резкому увеличению эффективности обработки данных и уменьшению цены компьютеров, позволила проводить автоматизированный анализ изображений практически в любой исследовательской, обучающей или промышленной лаборатории.

Первые опытные системы автоматизированного анализа изображений появились приблизительно сорок лет назад. Они постоянно совершенствовались и теперь такие системы распространены чрезвычайно широко, причем цена высококачественных сканеров сейчас не превышает \$1200, а программное обеспечение для них может быть загружено бесплатно из интернета.

Имеется *три* возможности преобразования двумерного изображения в набор цифр. Эти возможности соответствуют «сканированию» источника, объекта или изображения. Поясним это следующими примерами (рис. 7.20).

(а) В *растровом электронном микроскопе* пучок электронов фокусируют на поверхность образца и сканируют им по поверхности образца. Такой способ называют *сканированием источником*. Сигнал зависит от геометрического положения пучка. Были построены также световые оптические системы, в которых использовали инвертированную геометрию оптического микроскопа для фокусировки

на образец тонкого пучка света. Источник света представлял собой *катодную лучевую трубку* (КЛТ). Полученной световой точкой сканировали образец, а растровое изображение проектировали на экран.

- (b) В некоторых системах перемещается объект исследования, а пучок остается неподвижным как в рентгеновской установке при изучении порошкообразных образцов. На этом принципе работают анализаторы частиц, которые переносятся газообразной или жидкой средой. Вместо сфокусированного изображения они регистрируют свет, рассеянный отдельными частицами при пересечении ими освещаемой лазерным пучком диафрагмы. Отметим, что в этом случае анализ проводится в *обратном пространстве* (параграф 2.2). В таких системах определяется размер *тысяч* частиц, а данные представляют в виде распределения по размерам, характеризующего вероятность того, что частица имеет определенный размер. Обычно диаметр частиц лежит в интервале от десятых долей микрона до десятков микрон.
- (c) Изображение, полученное при помощи оптического или просвечивающего электронного микроскопа, можно сканировать при помощи соответствующей системы детекции. В настоящее время для этого широко используют ПЗС-камеры, хотя в будущем их, возможно, заменят иным твердотельным устройством с более высоким пространственным разрешением и большим усилением сигнала. ПЗС-камеры пришли на смену видиконов (регистрирующих фототок, появляющийся при сканировании изображения электронным пучком). Обычная ПЗС-камера имеет разрешение 10^6 точек при скорости 16 кадров в секунду. В продаже имеется широкий спектр черно-белых и цветных ПЗС камер. Цветные камеры основаны на трех основных цветах (красном, зеленом и синем), позволяющих получить большую часть хроматического треугольника (рис. 7.21 на стр. 16). Хроматический треугольник является наиболее удобным способом анализа цвета. Изменяя интенсивность трех основных цветов, можно получить любой цвет треугольника, включая белый.

Помимо ПЗС-камер, перевод изображения в цифровую информацию делают при помощи сканеров, комбинирующих электронное сканирование по одной оси с механическим сканированием в перпендикулярном направлении (как в фотокопировальном устройстве). Такие устройства пригодны для сканирования изображений размером от 8-мм до листов А3.

Ниже предполагается, что цифровую информацию получают или путем перемещения источника (как в растровом электронном микроскопе), или путем сканирования изображения (как в ПЗС-камере). Метод анализ рассеянного света в обратном пространстве, применяемый, к примеру, в анализаторе размера частиц, рассматриваться не будет.

7.4.1. Цифровая регистрация изображения

Задачу получения *не зависящей от оператора* характеристики микроструктуры при количественном анализе цифрового изображения можно решить при выполнении нескольких условий. Первое состоит в том, что *целое число*, характеризующее некоторую точку, должно иметь *линейную* связь с описываемым физическим параметром. В *оптическом микроскопе* таким параметром является интенсивность света. В *просвечивающем электронном микроскопе* — это распределение количества электронов (тока) по плоскости изображения, а в *растровом электронном микроскопе* — интенсивность сигнала при сканировании пучком по поверхности образца. Этот сигнал может быть током вторичных электронов, упруго отраженных электронов или интенсивностью излучаемого образцом характеристического рентгена.

Реакция фотопленки на световой сигнал носит нелинейный характер, и линейное соответствие между степенью почернения эмульсии и интенсивностью падающего света наблюдается в очень ограниченном диапазоне интенсивности (параграф 3.2.4.2). Почернение фотоэмульсии под действием света является двухфотонным процессом, причем зависимость степени почернения от дозы света (произведения интенсивности и времени экспозиции) обычно описывается логарифмической функцией. Наклон линейной части этой кривой описывают коэффициентом γ , характеризующим контрастность эмульсии. Для малоконтрастных эмульсий этот коэффициент невысок, а область линейности относительно продолжительна. Высокоэнергетичная радиация (рентген или пучок электронов) *действительно* приводит к линейному отклику фотоэмульсии (количество почерневших зерен пропорционально дозе облучения), но лишь если интенсивность не слишком высока и не начинается наложение зерен галида серебра. К результатам цифрового сканирования фотоизображений нужно подходить очень осторожно. При этом следует иметь в виду, что линейный диапазон прозрачности негатива *на просвет* примерно на порядок величины превышает линейный диапазон позитивной фотографии *на отражение*.

Разрешающую способность системы сканирования обычно описывают количеством точек на дюйм (dpi), т.е. количеством точек, которую записывает регистрирующая система вне зависимости от разрешающей способности микроскопа. Выбор плотности точек зависит от трех факторов:

- (1) минимальной плотности точек, требуемой для разрешения изучаемой детали;
- (2) точности, с которой должна характеризоваться каждая точка (она обычно зависит от устройства распознавания изображения, а не от плотности точек);
- (3) скорости компьютера и емкости его памяти. Учитывая низкую цену носителей информации и памяти компьютера, большинство микроскопистов использует максимальную плотность точек, обеспечиваемую прибором!



Следует понимать, что цифровое изображение представляет собой лишь сырые данные. До проведения количественного анализа их необходимо обработать, причем для этого существует несколько возможностей. Например, можно отрегулировать контрастность, вычистить фон, «сгладить» данные, увеличить краевые эффекты и т.д. Можно также удалить артефакты типа царапин или добавить «отсутствующие» особенности как, например, слабо проявившиеся после травления границы зерен. Все эти возможности оставляют широкое поле проявления субъективизма оператора, вплоть до появления «желательных» особенностей!

Подытожим результаты:

- не существует альтернативы хорошей подготовке образца!
- изображение нужно регистрировать так, чтобы цифровые характеристики были линейно связаны с физическими параметрами, определяющими контрастность изображения.
- перед проведением количественного анализа изображения сырые цифровые данные нужно «предварительно обработать».

7.4.2. Статистическая значимость

Выше мы описали переход от изображения к его цифровому аналогу. При переходе от качественного суждения (например, утверждения «мелкозернистый материал») к количественному («размер зерен равен 0,4 мкм») появляется принципиально новая информация, и следует приветствовать любую попытку улучшить ее точность. Построение изображения является сложным процессом, и связь механизма формирования изображения с физическими, механическими и химическими свойствами объекта не всегда очевидны.

Результаты *количественного анализа* могут быть вполне значимыми качественно, но все же значительно отклоняться от *объективных значений*. Превосходным примером являются механические свойства, определяемые наличием дефектов. Например, прочность при растяжении. Прочность материала зависит от размера дефекта и его ориентации по отношению к оси приложения нагрузки. Так как прочность определяется самым крупным дефектом, она не имеет прямой корреляции со средним размером или распределением дефектов по размерам. Кроме того, прочность определяется и типом дефектов (микротрещин, мягких включений, жестких включений, пор).

Конечно, не все так плохо. Определение размера частиц исходя из их объемной доли и степени морфологической анизотропии имеет важное значение для разработки новых материалов, развития технологии, усовершенствования критериев технического контроля и контроля качества продукции. Определение микроструктурных характеристик имеет большое значение для технологического развития, что может быть самостоятельной конечной целью исследования.

7.5. Заключение

При количественном анализе изображения еще до разрезания детали следует составить представление о связи двумерного изображения с ее трехмерной микроструктурой. Помимо этого, нужно оценить статистические ошибки, связанные с выбором образца, его резкой, а также сбором и записью данных. Работу следует проводить так, чтобы оптимизировать затраты времени на получение и количественный анализ изображения.

Степень изотропии и гомогенность материала являются важнейшими характеристиками микроструктуры. Обычно технические материалы негомогенны и частично анизотропны, что отражается их микроструктурой. Кристаллографическая анизотропия связана с преимущественной ориентацией некоторых кристаллографических плоскостей вдоль осей детали, а морфологическая анизотропия состоит в пространственной ориентации удлиненных зерен или частиц. Негомогенность может проявляться или в изменении химического состава, или в локальном изменении размера зерен, т.е. в морфологической неоднородности материала.

Изучение единственного сечения образца часто оказывается недостаточным для описания микроструктуры материала. Необходимо помнить, что положение и ориентация сечения должны быть известны по отношению к осям детали. Микроструктура может измениться по сечению детали (это негомогенность) и зависеть от угла между плоскостью сечения и главными осями детали (анизотропия). Кроме того, неоднородность микроструктуры может проявляться как на макроуровне (различие деталей), так и на мезоуровне, т.е. в различных областях сечения, а также на микроуровне в пределах поля изображения.

Статистический разброс результатов анализа может быть обусловлен несколькими причинами. Особый интерес вызывает вариация размера зерен и неоднородность распределения частиц второй фазы. Ошибки выборки могут быть связаны с недостаточным количеством измерений, положением образцов по сечению детали и конкретным выбором плоскости сечения. Имеются также экспериментальные ошибки, обусловленные недостаточно качественной подготовкой образца (полировкой и травлением), недостаточным разрешением микроскопа или плохой регистрацией изображения.

Следует различать прямо измеряемые параметры, которые определяют непосредственно исходя из двумерного изображения без каких-либо предположений о морфологии материала, и косвенно определяемые параметры, для измерения которых требуется некоторая модель структуры (например, предположение о сферической форме частиц). Примером прямо измеряемого параметра является объемная доля частиц второй фазы. Она может быть определена на основании изображения с любой степенью точности, ограничиваемой лишь разрешением системы. Размер зерен также является прямо измеряемым параметром, если его определять исходя из отношения «площадь поверхности к объему».



Отношение «площади к объему» также является прямо измеряемым параметром, однако оно не характеризует форму частиц. Игольчатая, пластинчатая и дендритные частицы на плоском изображении не различаются. Любая характеристика формы частиц (например, отношение длины к толщине), определенная на основании двумерного изображения, требует модели формы. Это относится и к распределению частиц по размеру. Обычно предполагают, что они выпуклые и имеют лишь одно пересечение с плоскостью сечения. В этом отношении специальную проблему представляют композиционные материалы, включающие ориентированные волокна.

Ошибки, связанные с подготовкой образца и регистрацией изображения, могут быть сведены до минимума, если проявлять внимание к деталям и понимать возможность появления артефактов. Ошибки подсчета обычно уменьшают, увеличивая размеры изучаемой области, и требуя, чтобы величина характеризующих микроструктуру параметров превышала уровень статистического фона. Так как вклад в статистические ошибки вносят вариации не только на микроуровне, но и на мезоуровне, нужно изучить достаточное количество областей образца. Чтобы гарантировать минимальный статистический разброс данных при наименьших затратах усилий, среднее количество частиц (или зерен) в определенной области должно быть сопоставимо с числом изучаемых областей.

Разрешающая способность прибора ограничивает точность, когда размер изучаемых деталей находится на пределе разрешения. Ошибки могут быть связаны также и с конечной толщиной образца. В оптическом микроскопе эта толщина близка к его предельному поперечному разрешению, так как «глубина резкости» оптического микроскопа имеет порядок поперечного разрешения. В электронной микроскопии (и сканирующей, и просвечивающей), «глубина резкости» может на несколько порядков величины превышать поперечное разрешение, и влияние толщины может быть действительно значительным.

Субъективизм оператора является одним из основным источников разброса данных, и он может быть обусловлен не только уровнем его компетентности. Два оператора могут получить значительно различающиеся оценки одного микроструктурного параметра в результате вполне оправданных различий принятых решений.

Автоматизированный анализ изображения не устранил субъективизма оператора, так как установки компьютерных программ всегда определяются его профессиональным суждением, но революционно увеличил скорость сборки данных, облегчив количественный анализ морфологии микроструктуры и сократив время получения статистически значимых результатов. Быстрое развитие программного обеспечения привело к некоторому беспорядку. В нескольких случаях эти программы не соответствуют предположениям, на которых они основаны. Легкость обработки данных компьютером может оставить в тени промежуточные шаги, посредством которых от изображения переходят к цифровым данным и, наконец,

к конечным аналитическим результатам. Значительные ошибки часто связаны с выбором образца и его подготовкой, и никакая автоматизированная система анализа не может «исправить» некачественную подготовку образца.

7.6. Примеры

Рассмотрим измерение размера на мезо-, микро – и наноуровнях масштаба. Мезоуровень, имеющий порядок сотен микрон, соответствует размеру зерен окиси алюминия в спеченной керамике. Для этих измерений используем растровый электронный микроскоп. Второй пример представляют собой алюминий, образующийся при химическом осаждении из газовой фазы. Последний масштабный уровень, размер упорядоченных областей в матрице $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, соответствует пределу детекции просвечивающего электронного микроскопа.

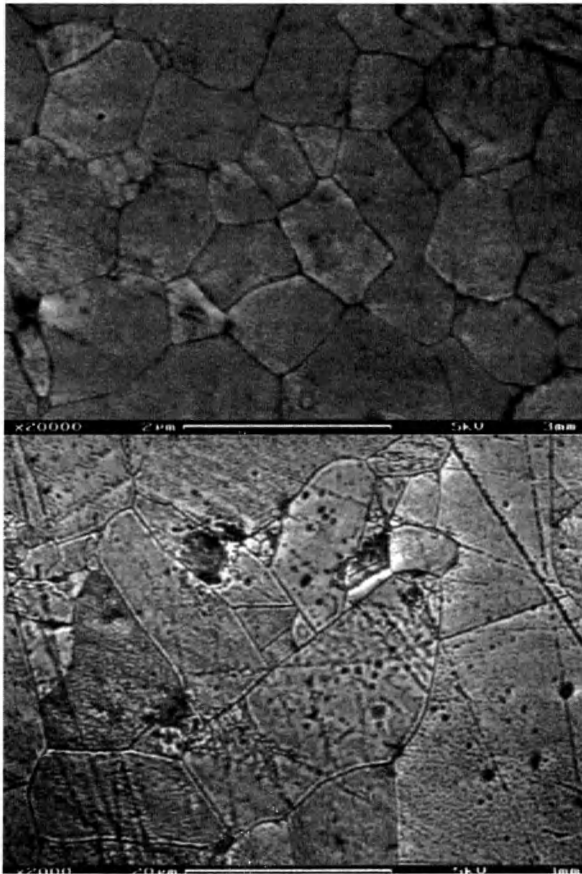


Рис. 7.22. Изображение термически травленной окиси алюминия в растровом электронном микроскопе после отжига при 1400°C в течение 2 часов (а) и при 1600°C в течение 10 часов (б).

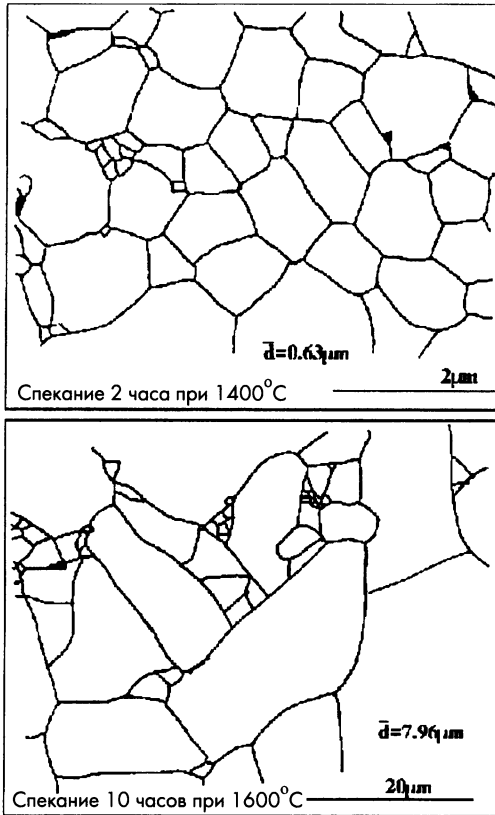


Рис. 7.23. Результаты компьютерной обработки изображения, приведенного на рис.7.22. Размер зерен определен методом линейного пересечения.

На рис. 7.22 приведены два изображения спеченной окиси алюминия. Первый материал получен отжигом при температуре 1400°C в течение двух часов, и второй – при 1600°C в течение 10 часов. При обжиге керамики необходимо удовлетворить двум взаимнопротиворечивым требованиям. С одной стороны, пористость материала должна быть минимальной, что возможно лишь при высокой температуре и большом времени спекания. С другой стороны, размер зерен должен быть минимален, что ограничивает температуру и время спекания. Таким образом, для оптимизации технологии нужно измерить остаточную пористость и размер зерен в зависимости от времени и температуры спекания.

При рассмотрении морфологии зерен необходимо ответить на два вопроса – как средний размер зерен зависит от температуры и времени спекания, и каково их отношение длины к ширине? Чтобы определить размер зерен, применяют метод пересечений, описанный в параграфе 7.2.1.2. Рис. 7.23 демонстрирует результаты обработки изображения. Как и ожидалось, размер зерен после спекания при 1600°C в течение 10 часов гораздо выше, чем при 1400°C в течение 4 часов. Определив размер зерен, можно оптимизировать процесс спекания.

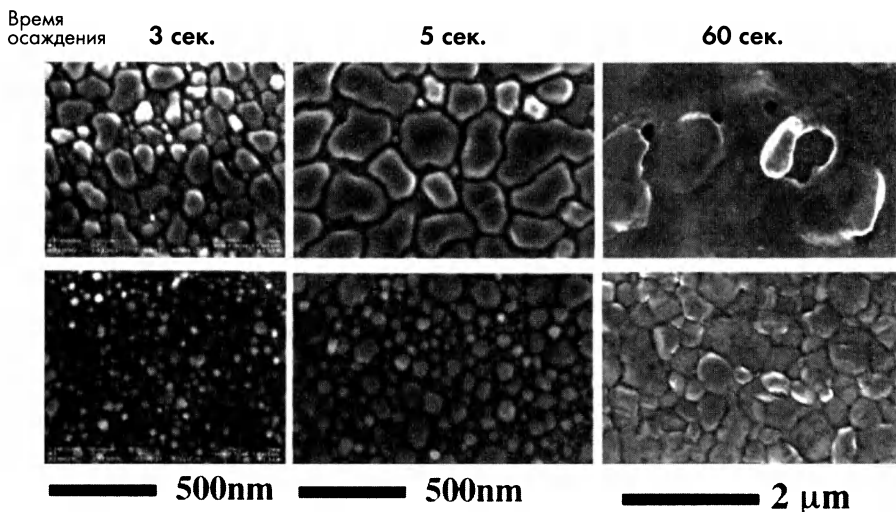


Рис. 7.24. Изображение зерен алюминия при различных временах осаждения на две различные подложки TiN . Изображение получено при помощи растрового электронного микроскопа.

Рассмотрим зависимость размера зерен алюминия от времени осаждения из газовой фазы. На рис.7.24 представлены изображения поверхности алюминия на двух различных подложках TiN при различных временах осаждения. Рис.7.25 демонстрирует результаты обработки изображения, в результате которой зерна алюминия и TiN сильно отличаются по контрастности. На рис.7.26 приведена зависимость размера зерен алюминия от времени осаждения для двух различных подложек TiN . Как и в случае окиси алюминия, использование автоматизированной обработки позволяет увеличить размер анализируемой области, что улучшает статистическую значимость результатов.

Заключительный пример иллюстрирует проблемы совместного использования количественного микроструктурного анализа и детекции химических элементов. Исследоваться будет $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ с допирующими добавками лантана. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ имеет кубическую структуру перовскита, показанную на рис. 7.27. В идеальной структуре катионы типа А находятся в углах решетки (0,0,0), катионы типа В находятся в центре куба (1/2, 1/2, 1/2), а анионы кислорода расположены в центрах ребер кубической ячейки (1/2,0,0). В неупорядоченной структуре имеются два типа катионов (Mg и Nb), расположенных в углах куба, а атомы Pb занимают положения типа В. Однако при некоторых условиях может сформироваться суперрешетка, в которой катионы Mg или Nb находятся в плоскостях (111). В результате, формируется новая гранецентрированная кубическая решетка с длиной ребра $2a_0$, где a_0 — длина ребра решетки неупорядоченного материала (рис. 7.28).

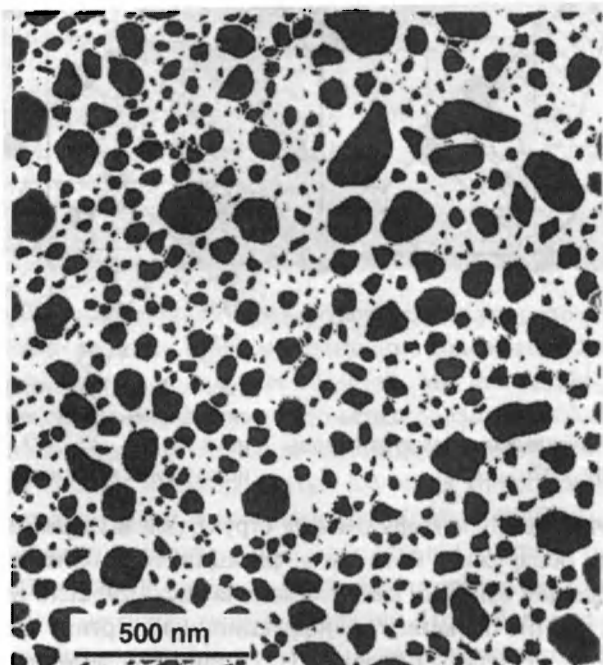
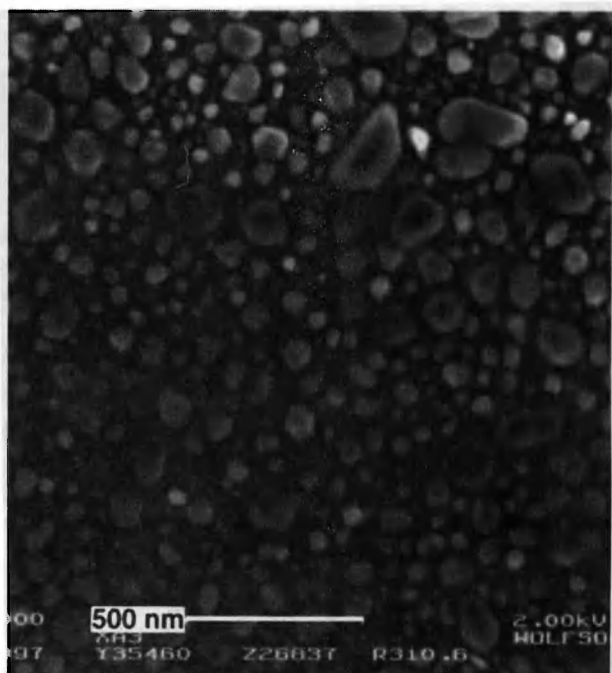


Рис. 7.25. Исходное растровое электронное(а) и обработанное (б) изображения, позволяющие легко различить зерна алюминия и матрицу *TiN*.

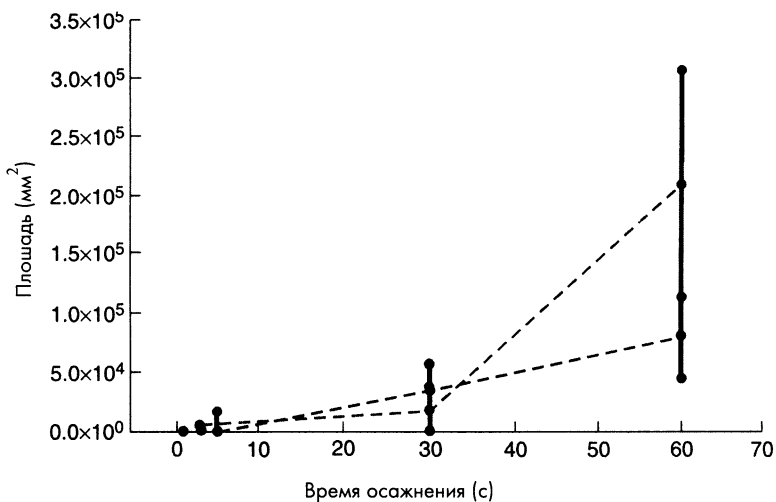


Рис. 7.26. Размер зерен алюминия (определенный по площади сечения зерен) в зависимости от времени осаждения для двух подложек TiN.

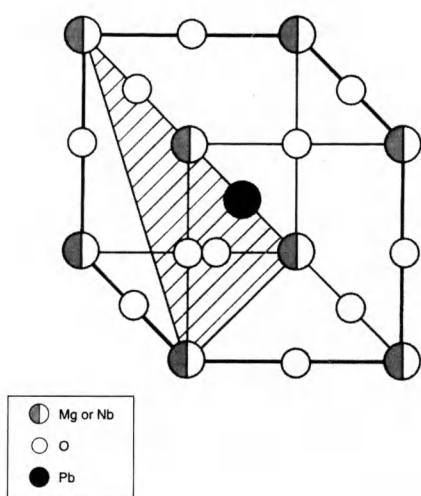


Рис. 7.27. Кубическая структура перовскита $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.

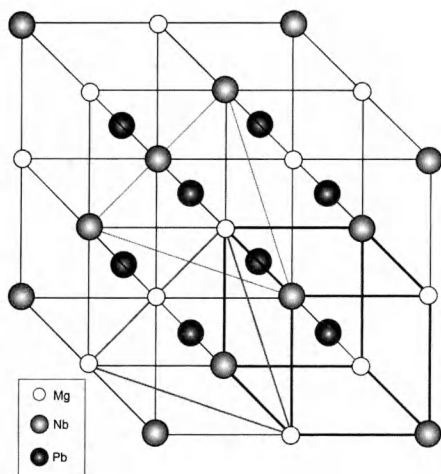


Рис. 7.28. Гранецентрированная кубическая элементарная ячейка упорядоченного $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Для большей ясности ионы кислорода не показаны.

Различие между *неупорядоченной* структурой и *упорядоченным кристаллом* можно обнаружить методом дифракции, если ориентировать образец вдоль зональной оси [110] как показано на рис. 7.29. Если *упорядоченные области* достаточно большие, то дифракционную картину можно получить в темном поле, используя рефлексы {111}. Рис. 7.30 демонстрирует темнополовое изображение, на котором видны упорядоченные области, разделенные *границами антифазы*.

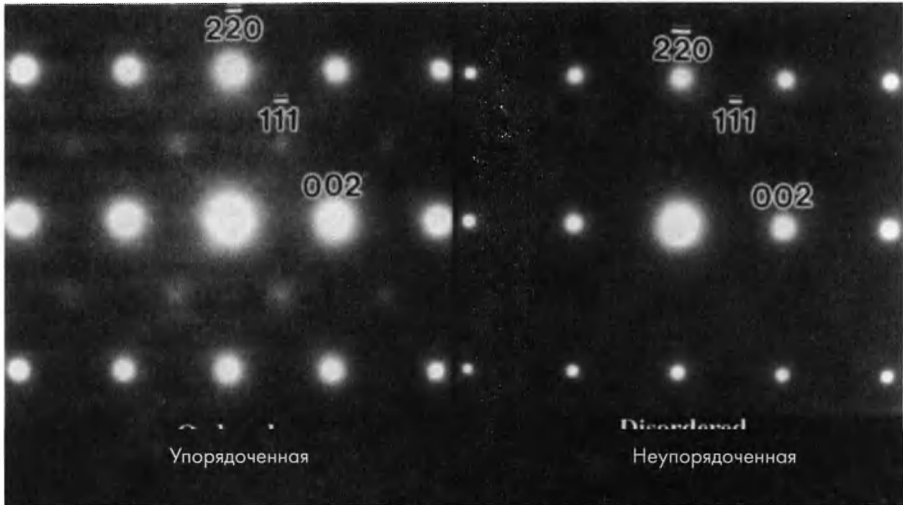
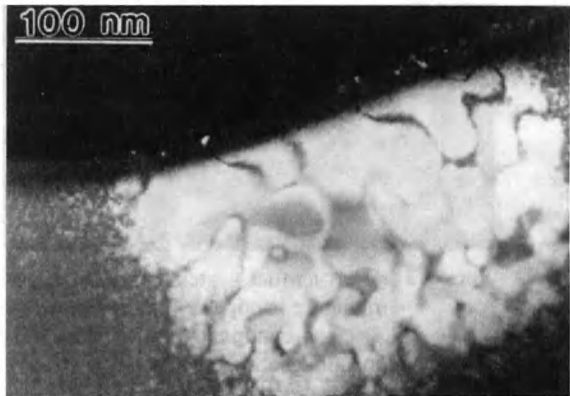


Рис. 7.29. Дифрактограммы упорядоченной (а) и неупорядоченной (б) структуры $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ вдоль зональной оси $[110]$.

Рис. 7.30. Полученное при помощи просвечивающего электронного микроскопа темнопольное изображение, использующее $\{111\}$ рефлексы $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; отчетливо видны крупные упорядоченные области, разделенные границами антифазы



В $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ могут образовываться мелкие упорядоченные области нанометрового размера, причем повышение содержания лантана приводит к возрастанию размеров таких областей. Мы используем просвечивающий электронный микроскоп и автоматизированную обработку изображения для количественного анализа рассматриваемого эффекта.

Первый шаг состоит в выборе метода изучения упорядоченных областей. Так как их размер равен нескольким нанометрам, необходимо использовать просвечивающий электронный микроскоп. Отметим, что требуется не только обнаружить, но и отличить упорядоченные области $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ от неупорядоченных областей. Ниже будет проведено количественное сравнение результатов, полученных двумя методами, а именно, дифрактоскопией в темном поле и просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения, использующей фазовый контраст.

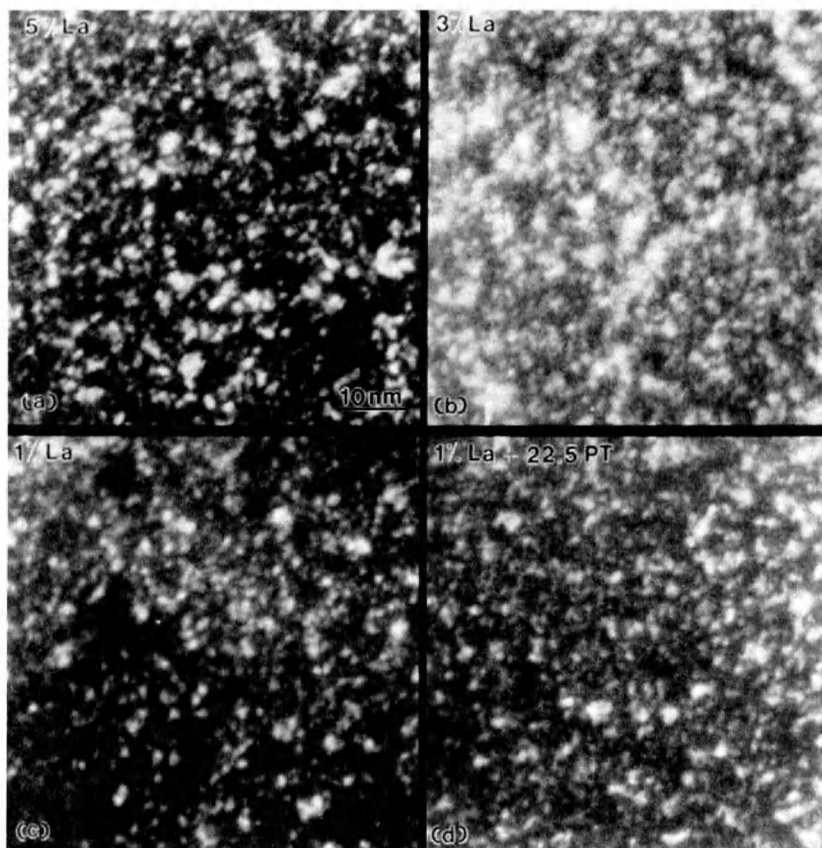


Рис. 7.31. Полученные в электронном просвечивающем микроскопе темнопольные изображения, иллюстрирующие влияние лантана на размер нанопорядоченных областей. Упорядоченные области имеют вид светлых пятен.

Как отмечалось выше, крупные упорядоченные области можно увидеть на темнопольном изображении, используя $\{111\}$ рефлексы. Упорядоченные области нанометрового размера также обнаруживаются этим способом. Рис.7.31 иллюстрирует влияние концентрации лантана на размер упорядоченных областей, которые имеют вид ярких пятен. Чтобы определить их размер, нужно обработать изображение (рис.7.32а) и удалить фон, соответствующей неупорядоченной матрице. В результате получаем изображение, представленное на рис.7.32 б. После этого измеряем площадь обеих областей и получаем среднюю площадь упорядоченных областей и соответствующее стандартное отклонение. Полученные данные представлены на рис. 7.33 в виде зависимости от концентрации лантана.

Согласно рис. 7.33, средняя площадь упорядоченных областей увеличивается при возрастании концентрации лантана, однако стандартные отклонения изучаемой величины очень велики, а результаты имеют недостаточную

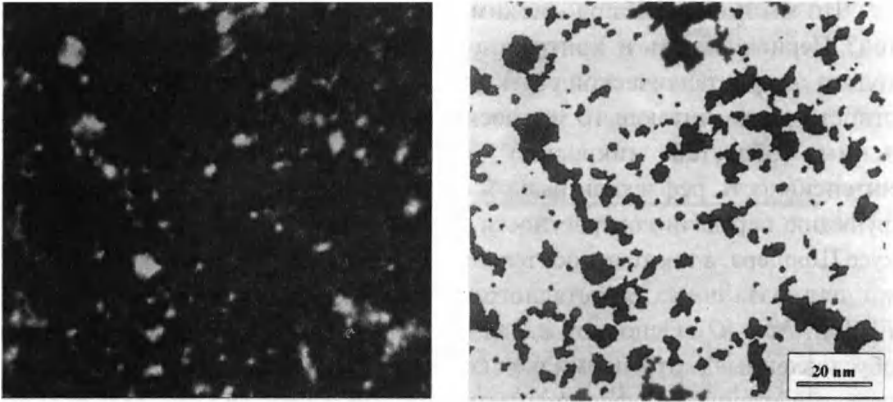


Рис. 7.32. Обработка темнопольного изображения (а) после удаления фона (b) позволяет проводить автоматизированный анализ изображения.

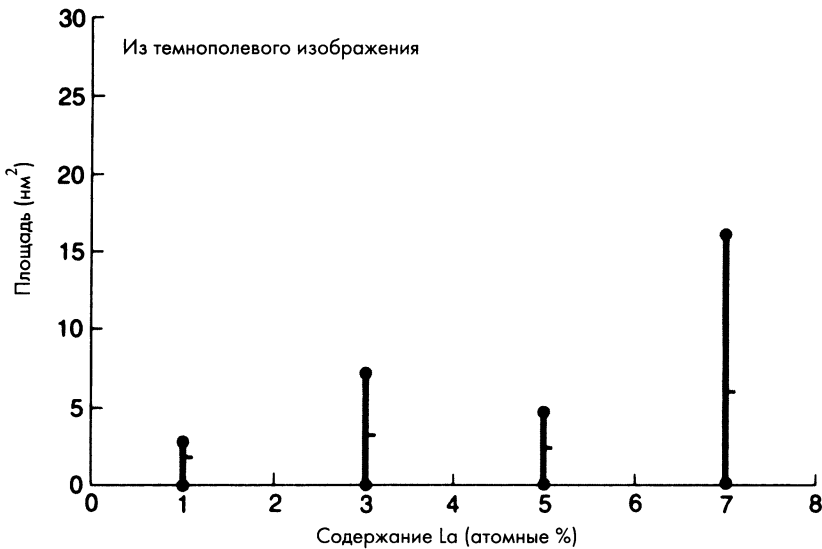


Рис. 7.33. Зависимость средней площади упорядоченных областей от концентрации лантана; приведены также стандартные отклонения средней площади.

статистическую значимость. Главная причина больших стандартных отклонений состоит в том, что упорядоченные области намного меньше толщины образцов, вследствие чего происходит их наложение на изображении. Даже если нам не удастся точно определить толщину образцов, можно использовать самые тонкие области образца. Однако вместо этого мы предпочли использовать электронный просвечивающий микроскоп высокого разрешения и настроить его так, чтобы легко наблюдались упорядоченные области.

Что мы понимаем под «легким наблюдением» упорядоченных областей? Периодичность и контрастность изображения решетки зависит не только от кристаллической структуры, но и от функции передачи контрастности просвечивающего микроскопа. Для измерения размера упорядоченных областей микроскоп должен быть настроен так, чтобы интенсивность рефлексов была максимальной. Рис. 7.34 демонстрирует функцию передачи контрастности просвечивающего микроскопа в дефокусе Шерцера, а также относительные значения *структурного коэффициента* для различных кристаллографических плоскостей суперрешетки $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Основной вклад в изображение [110] вносят рефлексы, обусловленные матричными плоскостями {202}, {222} и {004}. Относительные структурные коэффициенты рефлексов суперрешетки {111} и {113} упорядоченных областей намного ниже, и поэтому эти рефлексы имеют малую интенсивности. Если отрегулировать объектив так, чтобы работать вблизи дефокуса Шерцера, будет очень трудно детектировать упорядоченные области суперрешетки. Однако мы можем изменить функцию передачи контрастности, изменив фокусировку объектива и усилив вклад одного из рефлексов суперрешетки, одновременно подавив рефлексы неупорядоченной матрицы. Пример оптимизации контрастности упорядоченных {111} рефлексов приведен на рис. 7.35.

Оптимизация дефокусировки позволила получить изображение решетки, представленное на рис. 7.36а. Хотя при оптимальных условиях фокусировки видны упорядоченные области, отличить их от неупорядоченных областей все еще достаточно трудно. Качество изображения можно улучшить, применив фурье-фильтрацию изображения. Фурье-образ приведенного на рис. 7.36а изображения представлен на рис. 7.36 б. Приложив маску к фурье-образу, можно удалить шум, оставив лишь периодические рефлексы. Результаты такой чистки приведены на рис. 7.36 с. На этом изображении уже довольно легко различимы упорядоченные области. Если применить маску ко всем областям фурье-изображения, за исключением {111}- рефлекса, устраняется шум от неупорядоченной матрицы. Результаты такой операции представлены на рис. 7.36 d. В результате таких манипуляций можно измерить площадь нанопорядоченных областей. Сравнение этих данных с результатами, полученными ранее путем использования темно-полевого изображения, представлено на рис. 7.33. Этот рисунок показывает зависимость площади упорядоченных областей и стандартного отклонения от концентрации лантана. Фурье-преобразование изображения решетки позволило значительно уменьшить ошибку измерения, и теперь уже нет сомнений, что увеличение концентрации лантана действительно приводит к увеличению площади упорядоченных областей.

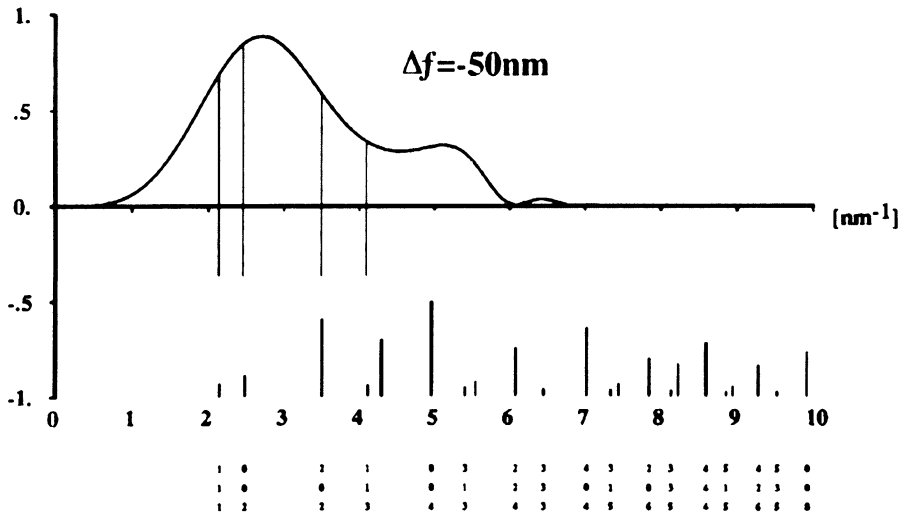


Рис. 7.34. Функция передачи контрастности микроскопа, использованная для изучения нанопорядоченных областей в дефокусе Шеррера. Приведены также относительные величины структурных коэффициентов различных кристаллографических плоскостей суперрешетки $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.

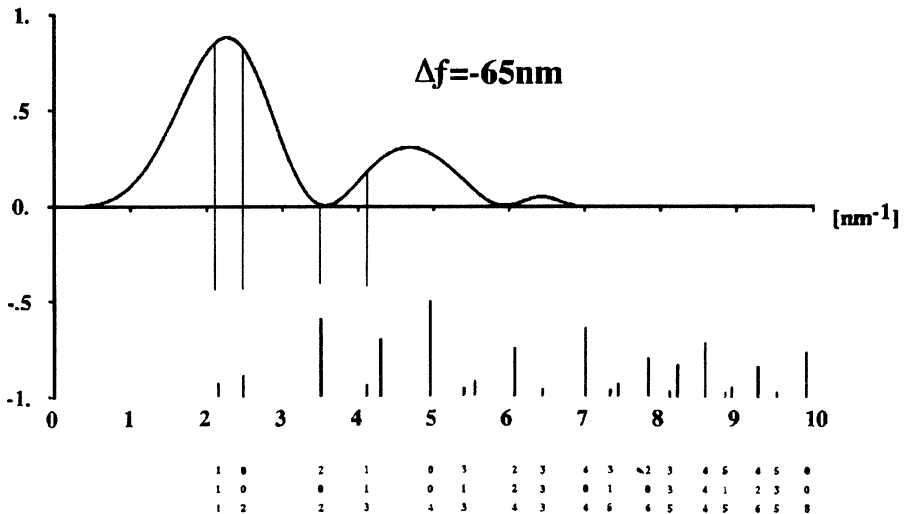


Рис. 7.35. Функция передачи контрастности микроскопа, использованная для изучения упорядоченных областей при оптимальной величине дефокусировки. Приведены также относительные величины структурных коэффициентов различных кристаллографических плоскостей суперрешетки.

Вычисление оптимальной величины дефокусировки, фурье-фильтрация и обработка изображения на первый взгляд могут показаться сложными, но теперь для проведения таких операций разработаны различные компьютерные программы. Использование этих программ не представляет большого труда и может быть довольно забавным! Однако важно учитывать, что компьютерная обработка изображения требует понимания механизма формирования изображения.

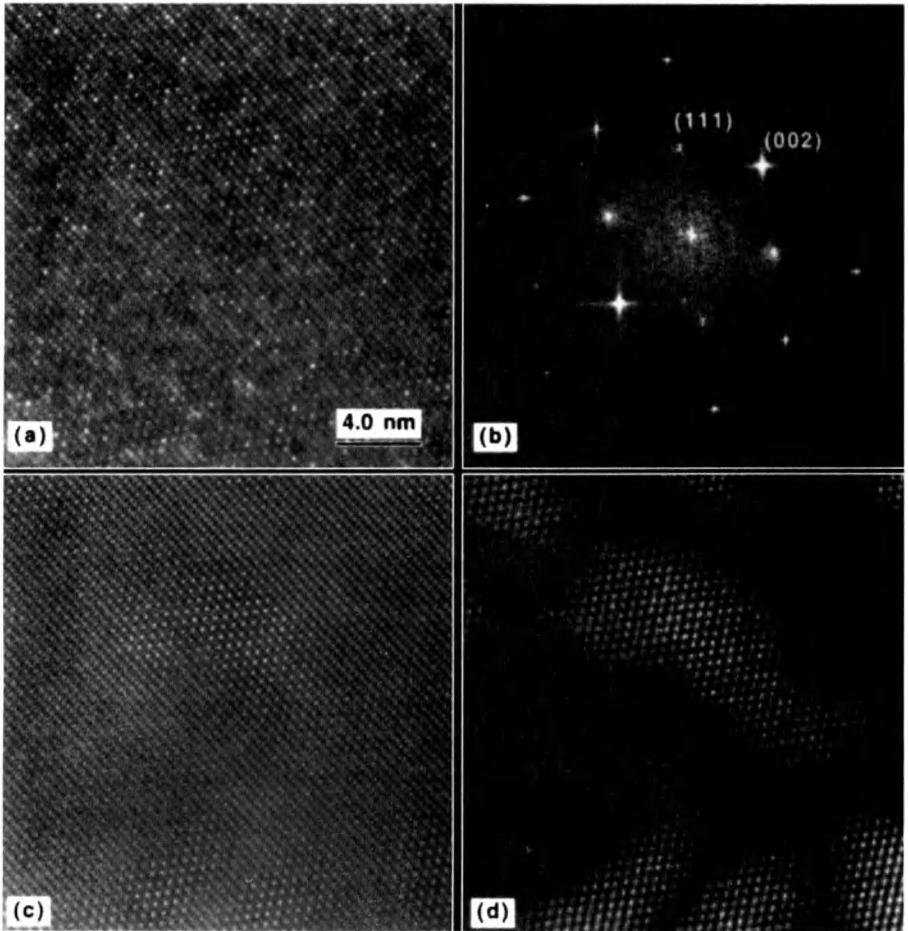


Рис. 7.36. (a) – Изображение решетки упорядоченных областей $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ при оптимальной дефокусировке установки. (b) – Фурье-преобразование рис. 7.36а. (c) – Наложение маски на все частотные области фурье-образа, за исключением периодических рефлексов на рис. 7.36b, позволяет удалить фон. Дальнейшая маскировка всех частотных областей на фурье-изображении, за исключением $\{111\}$ рефлексов, устраняет фон и оставляет лишь изображение упорядоченных областей матрицы.

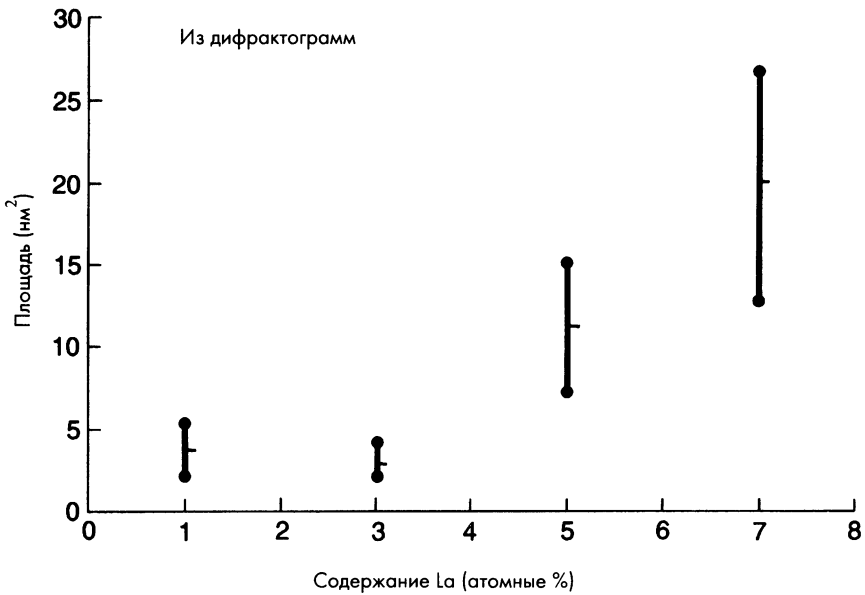


Рис. 7.37. Зависимость средней площади упорядоченных областей от содержания лантана. Результаты получены оптимизацией изображения решетки; приведены также стандартные отклонения (ошибки) от средней величины.

7.7. Задачи

- 7.1. Точка (пиксель) цифрового изображения характеризуется координатами (x, y) , а разрешение принтера обычно описывают количеством точек на дюйм (dpi). Какое разрешение в dpi должен иметь принтер, чтобы интенсивность изображения точки отражалась с точностью не менее 10%, если расстояние между точками на изображении было равно 0,2 мм?
- 7.2. Предположив, что разрешение человеческого глаза равно приблизительно 0,2 мм, а изображение наиболее удобно рассматривать с расстояния 200 мм, оцените разрешение принтера в пикселях, при котором цифровое изображение выглядит как непрерывное.
- 7.3. Каковы отличия морфологической и кристаллографической анизотропии. Опишите эксперименты, которые позволяют определить наличие обеих форм анизотропии.
- 7.4. Определите термин «ошибка выборки образцов». Статистические ошибки измерения определяются количеством микроструктурных особенностей в «поле изображения» и количеством изображений, отображенных для количественного микроанализа. Объясните, как можно добиться максимальной статистической точности при минимуме прикладываемых усилий.

- 7.5. Количество частиц второй фазы на единицу объема *не может* быть вычислено исходя из плоского сечения образца без определенного предположения о форме частиц. Какое предположение позволяет определить количество частиц и почему оно необходимо?
- 7.6. Объемная доля частиц второй фазы и отношение «площадь к объему» считаются прямо определяемыми параметрами микроструктуры. Что означает этот термин?
- 7.7. Как отношение «площади к объему» связано с размером зерен и какие факторы вносят неопределенность в понятие размера зерен?
- 7.8. Отношение длины к толщине (частицы, зерна, включения, кластера и т.д.) на плоскости сечения не дает представления об их трехмерной форме. Приведите три примера микроструктурных особенностей, иллюстрирующих этот неприятный факт.
- 7.9. *Ошибки* при количественном микроанализе появляются как при изучении полированных поверхностей, так и при изучении тонких пленок. Предполагая, что ширина границы травления вдвое превышает ее глубину, опишите модель, позволяющую определить зависимость ошибки от размера зерен. Предположите, что кривизна границ равна размеру зерен. («Правильный» ответ на этого вопрос отсутствует, и возможны различные предположения о характере пересечения границ с линиями сетки).
- 7.10. Перечислите ошибки, связанные с оценкой плотности дислокаций, при изучении дифрактограмм тонких пленок. Сравните ошибки, связанные с количеством пересечений дислокационных линий с испытательной сеткой, и противопоставьте их ошибкам, обусловленным пересечениями дислокаций с поверхностью пленки.

Литература

1. J.C. Russ, *The Image Processing Handbook*, 2nd Edn, CRC Press, Boca Raton, FL (1995).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Здесь приведены уравнения, которые имеют непосредственное отношение к кристаллографии и могут пригодиться читателю.

Приложение 1. Межплоскостные расстояния

Следующие соотношения описывают межплоскостные расстояния d для смежных (hkl) плоскостей в решетке различных кристаллических структур:

Кубическая
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Тетрагональная
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Орторомбическая
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Гексагональная
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Ромбоэдрическая
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$$

Моноклинная
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \alpha} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

Триклинная
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + S)$$

где V = объем элементарной ячейки

$$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$$

$$S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta$$

$$S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$$

$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$$

Приложение 2. Объем элементарной ячейки

Объем различных элементарных ячеек определяется следующими соотношениями:

Кубическая $V = a^3$

Тетрагональная $V = a^2c$

Орторомбическая $V = abc$

Гексагональная $V = \frac{\sqrt{3} a^2 c}{2} = 0,866 a^2 c$

Ромбоэдрическая $V = a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$

Моноклинная $V = abc \sin \beta$

Триклинная $V = abc (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \beta \cos \gamma)$

Приложение 3. Межплоскостные углы

Следующие формулы описывают углы между полюсами плоскости $(h_1 k_1 l_1)$ и плоскостью $(h_2 k_2 l_2)$, где V – объем элементарной ячейки:

Кубическая
$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

Тетрагональная
$$\cos \phi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Орторомбическая
$$\cos \phi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Гексагональная
$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2)}}$$

Ромбоэдрическая $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}hk + S_{13}hl)$

Моноклинная $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$

Триклинная $\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$

Приложение 4. Направление плоскости

В таблице А1 приведены условия, при которых направление $[uvw]$ перпендикулярно плоскости (hkl)

Таблица А1

Кристаллическая система	$[UVW]$, даны (hkl)	(hkl) , даны $[uvw]$
Кубическая	$\frac{u}{h} = \frac{v}{k} = \frac{w}{l}$	$\frac{h}{u} = \frac{k}{v} = \frac{l}{w}$
Тетрагональная	$\frac{u}{h} = \frac{v}{k} = \frac{wc^2}{la^2}$	$\frac{h}{u} = \frac{k}{v} = \frac{l}{w(c/a)^2}$
Орторомбическая	$\frac{u}{h}a^2 = \frac{v}{k}b^2 = \frac{w}{l}c^2$	$\frac{h}{ua^2} = \frac{k}{vb^2} = \frac{l}{wc^2}$
Гексагональная	$\frac{u}{2k+h} = \frac{v}{h+2k} = \frac{2wc^2}{3la^2}$	$\frac{h}{2uv} = \frac{k}{2v-u} = \frac{l}{2w(c^2)^2}$
Ромбоэдрическая	$\frac{u}{h \sin^2 \alpha + (k+l)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}$ $= \frac{v}{k \sin^2 \alpha + (l+h)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}$ $= \frac{w}{l \sin^2 \alpha + (h+k)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}$	$\frac{h}{u + (v+w) \cos \alpha}$ $= \frac{k}{v + (w+u) \cos \alpha}$ $= \frac{l}{w + (u+v) \cos \alpha}$

Кристаллическая система	[UVW], даны (hkl)	(hkl), даны [uvw]
Моноклинная	$\frac{u}{hb^2c^2 - lab^2c \cos \beta} = \frac{v}{kc^2a^2 \sin^2 \beta}$ $= \frac{w}{la^2b^2 - hab^2c \cos \beta}$	$\frac{h}{ua^2 + wca \cos \beta} = \frac{k}{vb^2}$ $= \frac{1}{uca \cos \beta + wc^2}$
Триклинная	$\frac{u}{hS_{11} + kS_{12} + lS_{13}}$ $= \frac{v}{hS_{12} + kS_{22} + lS_{23}}$ $= \frac{w}{hS_{13} + kS_{23} + lS_{33}}$	$\frac{h}{ua^2 + vab \cos \gamma + vca \cos \beta}$ $= \frac{k}{uab \cos \gamma + vb^2 + wbc \cos \alpha}$ $= \frac{1}{uca \cos \beta + vbc \cos \alpha + wc^2}$

Приложение 5. Гексагональная элементарная ячейка

В таблице A2 представлены некоторые соотношения, которые могут оказаться полезными в случае гексагональной ячейки.

Таблица A2

Три индекса		Четыре индекса
UKL HKL		uvtw hkil
HKL	Плоскости	h = H k = K l = L i = -(H+K)
U = 2u+v V = 2v+u W = w	Векторы	u = 1/3(2U-V) v = 1/3(2V-U) t = -1/3(U+V) w = W

Кроме того, для зональной оси для зоны, содержащей две индексированные плоскости, выполняются следующие соотношения:

$$u = l_2(2k_1 + h_1) - l_1(2k_2 + h_2)$$

$$v = l_1(2h_2 + k_1) - l_2(2h_1 + k_2)$$

$$w = 3(h_1k_2 - h_2k_1)$$

$$t = -(u+v)$$

ДОПОЛНЕНИЕ

Традиционные методы оптической микроскопии

В лабораторных исследованиях в материаловедении наиболее распространенными являются три метода, используемые в зависимости от свойств материала. Эти методы соответствуют освещению в светлом поле, темном поле и освещению поляризованным светом. К относительно новым методам можно отнести методы люминесцентного освещения, дифференциально-интерференционного контраста и лазерную сканирующую микроскопию. Все перечисленные методы исследования и контрастирования имеются как в микроскопах отраженного, так и проходящего света.

Метод темного поля

Этот метод позволяет повысить контраст изображения поверхности. Выходящий из системы освещения поток света проходит через кольцевую осветительную диафрагму (2 на рис.Д1) и с помощью светоделительного кольцевого зеркала (3) отклоняется вниз в направлении объекта (5). Кольцевое зеркало имеет форму овала (3). Объектив имеет большой габарит за счет осветительного канала – эпизеркала (4). Свет, прошедший по наружной опрае объектива, попадает на кольцеобразное полое эпи-зеркало, отклоняющее световые лучи так, что они под большим углом падают на поверхность образца (5). Если бы объект имел полностью зеркальную поверхность, то свет в объектив не попал бы, и изображение осталось темным. Однако, реально имеющиеся структуры на поверхности за счет рельефа отклоняют свет в направлении объектива и становятся ярко видимыми на черном фоне. При работе по методу темного поля полевая и апертурная диафрагмы должны быть полностью открыты.

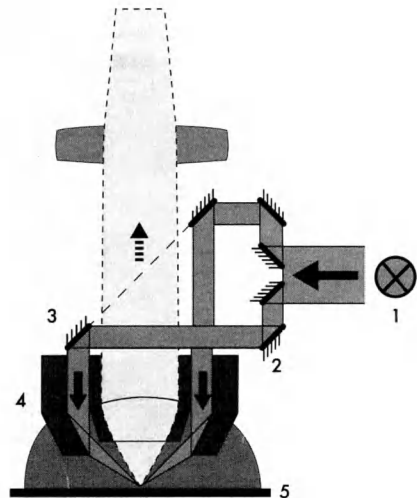


Рис.Д1. Оптическая схема метода темного поля в микроскопе отраженного света. 1 – источник света; 2 – кольцевая диафрагма; 3 – овальное зеркало осветителя; 4 – зеркало объектива; 5 – плоскость предмета.

Исследования в поляризованном свете

Метод контрастирования, основанный на использовании линейно-поляризованного света, часто используют для исследования полимеров, приобретающих двулучепреломление под действием деформации (в проходящем свете), а также для изучения поверхностей со структурами, коэффициент отражения которых зависит от ориентации и структуры зерен, например, в пробах руды. Оптическая схема микроскопа отраженного света приведена на рис. Д2. Осветительный пучок (1) попадает сначала на поляризатор (2), а затем на поверхность пробы (5). Отразившись от поверхности свет после светоделителя (3) попадает на анализатор (6), который пропускает к тубусной линзе (7) только деполаризованную часть света. Как и в проходящем свете, лямбда-пластинка (6а) позволяет преобразовать нейтральный контраст в цветовой контраст.

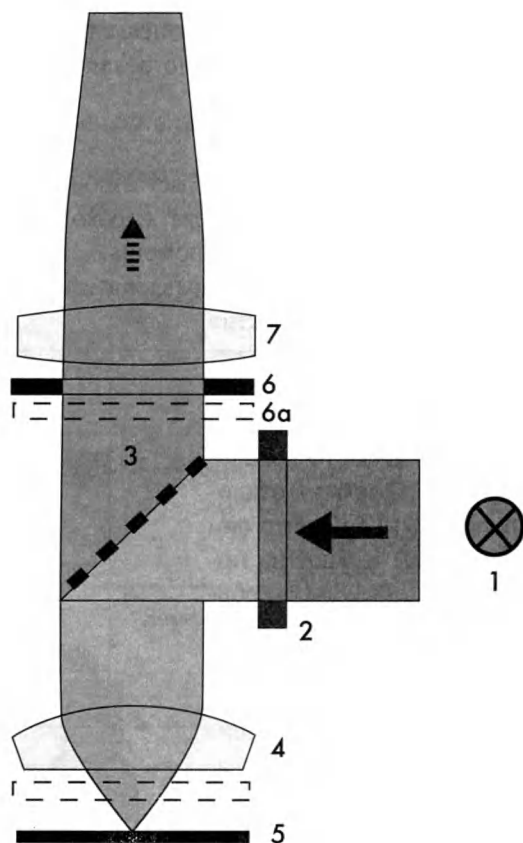


Рис. Д2. Оптическая схема работы в поляризованном свете в микроскопе отраженного света. 1- источник света; 2 – поляризатор; 3-полупрозрачное зеркало; 4-объектив; 5 – плоскость предмета; 6-анализатор; 6а-анализатор с λ -пластинкой.

Исследования в свете люминесценции

Метод исследования в свете люминесценции в основном предназначен для исследования биологических объектов. Однако в последнее время исследования в монохроматичном свете мощных ртутной или ксеноновой ламп получают все большее распространение для исследования конструкционных материалов.

Лампы накаливания в качестве источников света для флуоресцентной микроскопии непригодны, поскольку основная доля излучаемой ими энергии приходится на красный и невидимый инфракрасный свет. Поскольку энергия вторичного флуоресцентного света ниже энергии первичного пучка (длина волны выше), для возбуждения видимой глазом флуоресценции необходим коротковолновый свет. В качестве источника света для флуоресцентного микроскопа хорошо зарекомендовала себя ртутная лампа. В отличие от лампы накаливания, свет в ней обусловлен газовым разрядом. Под действием высокого напряжения между электродами в лампе возникает электрическая дуга, которая поддерживается в «горящем» состоянии. В результате нагрева при этом часть ртути испаряется, и в лампе создается повышенное давление. Лампа излучает интенсивный свет, содержащий значительную долю УФ-излучения. Излучаемый свет имеет дискретный спектр, приведенный на рис.Д3. Большим преимуществом таких излучателей является наличие нескольких интенсивных линий. При использовании фильтра возбуждение осуществляется одной «линией», а флуоресцентное излучение смещается в длинноволновую область. Это смещение называют смещением Стокса (рис.Д4).

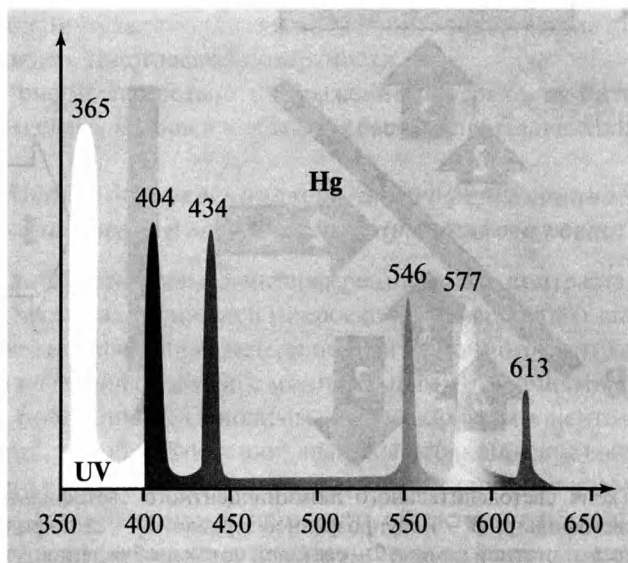


Рис. Д3. Спектр ртутной лампы.

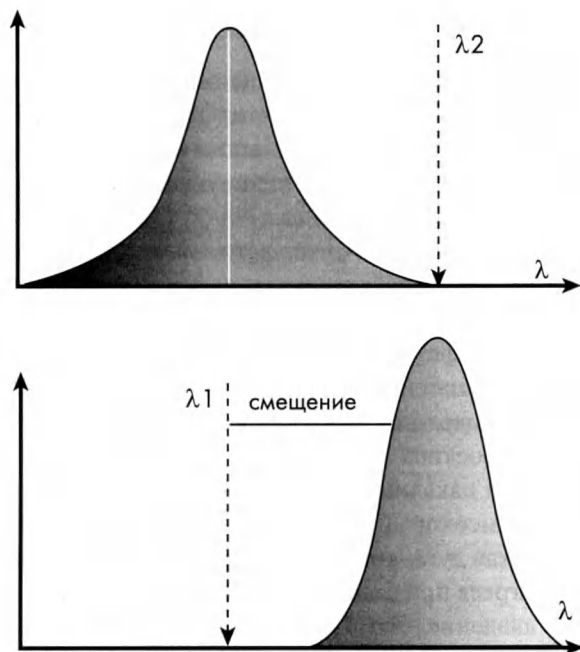


Рис.Д4. Схема, поясняющая смещение Стокса.

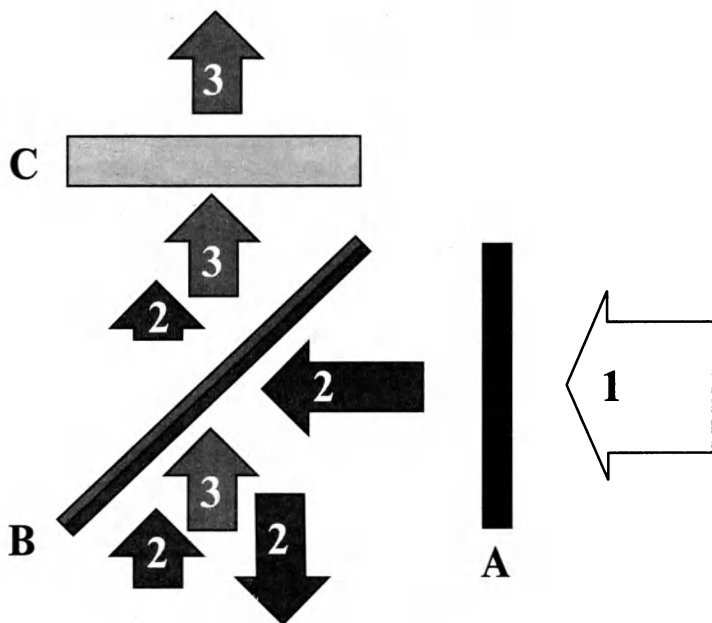


Рис. Д5. Схема светоделительного люминесцентного светофильтра. А – светофильтр; В – полупрозрачное зеркало; С – светофильтр; 1 – свет от ртутной лампы; 2 – световой поток возбуждения; 3 – люминесцентный свет.



Флуоресцирующие компоненты могут быть как естественными, так и искусственными, специально вводимыми в состав изучаемого объекта. Флуорофоры поглощают свет в узком спектральном диапазоне (11 на рис.Д4), и излучают его в некотором диапазоне меньших энергий (большей длины волны, 12) вследствие смещения Стокса. В люминесцентном микроскопе между объективом и тубусной линзой расположены осветительная система и светофильтр с полупрозрачной пластинкой.

На рис.Д5 приведена схема работы светоделительного блока люминесцентного светофильтра. Светофильтр А выделяет из спектра ртутной лампы (1) одну линию (2). Полупрозрачное зеркало светоделителя (В) обладает специальными свойствами. Оно отражает коротковолновый возбуждающий свет практически целиком в объектив, через который он попадает на объект. Напротив, выходящее из объекта флуоресцентное излучение (3) почти полностью проходит через него. Сверху над светоделителем расположен второй светофильтр (С), через который беспрепятственно проходит лишь флуоресцентный свет, т.к. его длина волны больше длины волны света возбуждения.

Современные флуоресцентные светофильтры, в отличие от классических длинноволновых фильтров, представляют собой комбинацию цветных стекол и интерференционных фильтров. Последние имеют покрытия, толщина которых точно согласована с длиной волны пропускаемого света. Такие светофильтры могут очень точно соответствовать спектральным особенностям флуоресцентного красителя. Для микроскопии отраженного света светофильтры являются контрастирующими элементами, выделяющими характерные длины волн, позволяющие наилучшим образом выявить топографию поверхности.

На рис.Д6 приведено изображение поверхности битума в люминесцентном свете, который в обычном свете является абсолютно черным.

Метод дифференциально-интерференционного контраста в микроскопе отраженного света

Метод дифференциально-интерференционного контраста является развитием метода, заложенного в микроскопе Номарского (глава 3). Он является также модификацией метода поляризационного контраста. Применяют его для изучения объектов с минимальными различиями по высоте неровностей поверхности. Основным оптическим компонентом, обеспечивающим этот способ наблюдения, является двоякопреломляющая призма Номарского с вынесенной плоскостью локализации интерференционных полос, что дает возможность применять объективы любых числовых апертур с выходными зрачками, расположенными на разном расстоянии от опорной плоскости.

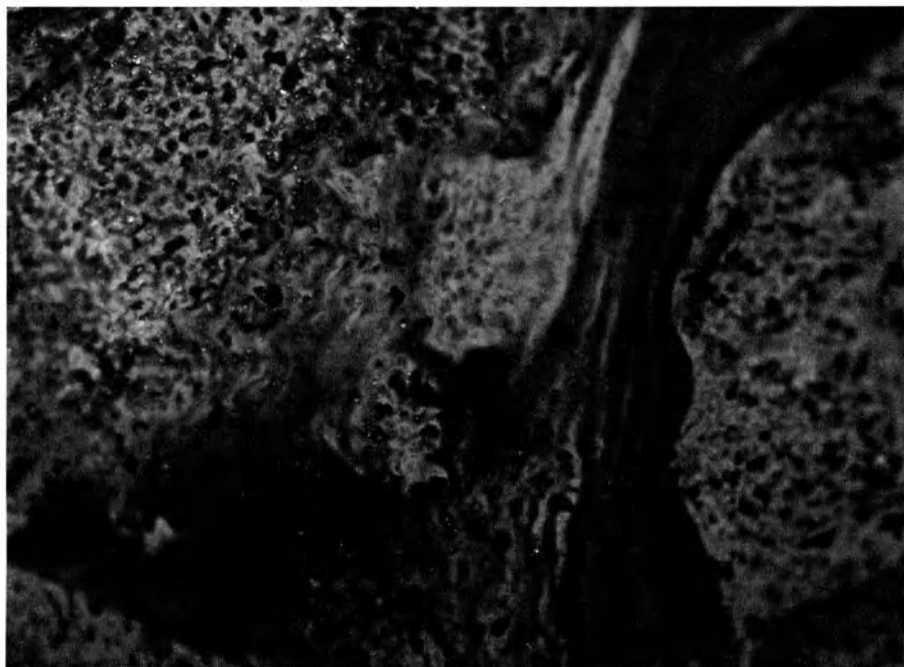


Рис. Д6. Битум в люминесцентном свете.

Оптическая схема микроскопа отраженного света приведена на рис.Д7. Призма Номарского (4), расположенная над объективом, делит поляризованный луч света на два луча. Если на поверхности образца (6) имеется небольшая ступень, то между двумя лучами появляется разность оптического хода $2 \Delta h$. Проходя вторично через призму (4), отраженные лучи воссоединяются. После анализатора (7) когерентные компоненты этих лучей, имеющие одинаковое направление колебаний, интерферируют. Получается двойное изображение объекта, однако раздвоение настолько мало (близко к пределу разрешения), что его практически не видно, и объект воспринимается рельефным. Оптимальная картина дифференциально-интерференционного контраста наблюдается при совмещении плоскости локализации интерференционных полос призмы с выходным зрачком, расположенным в задней фокальной плоскости объектива. У большинства выпускаемых промышленностью объективов выходной зрачок находится внутри оптической системы на расстоянии 15 мм от опорной плоскости объектива. Для использования метода ДИК необходимо иметь специальные призмы под каждый объектив или одну призму на 2-3 объектива различного увеличения, если они имеют близкие положения задней фокальной плоскости. Благодаря возникающей на поверхности разности хода ступени становятся видимыми в виде рельефа. Благодаря 1-пластинке (7а), образуется однородное цветное поле.

Движение призмы перпендикулярно оптической оси микроскопа изменяет цветовую однородную окраску поля видения. Для получения более яркой картины, связанной с действием поляризованного света, предметный столик, на котором находится объект, поворачивают или вращают. Новая разработка фирмы Carl Zeiss позволяет упростить процесс наблюдения, предлагая поворачивать анализатор. Этот метод получил название C-DIC (метод ДИК с круговой поляризацией).

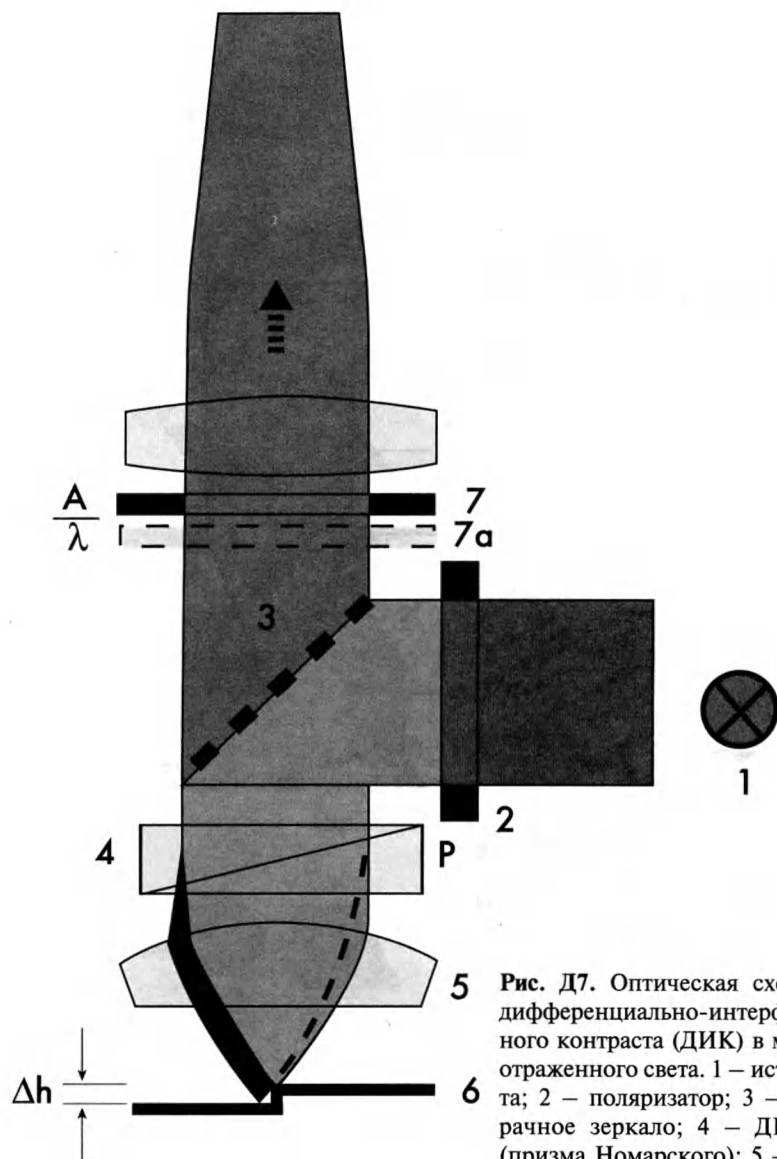


Рис. Д7. Оптическая схема метода дифференциально-интерференционного контраста (ДИК) в микроскопе отраженного света. 1 – источник света; 2 – поляризатор; 3 – полупрозрачное зеркало; 4 – ДИК-призма (призма Номарского); 5 – объектив; 6 – образец; 7 – анализатор.

Лазерный сканирующий металлографический микроскоп

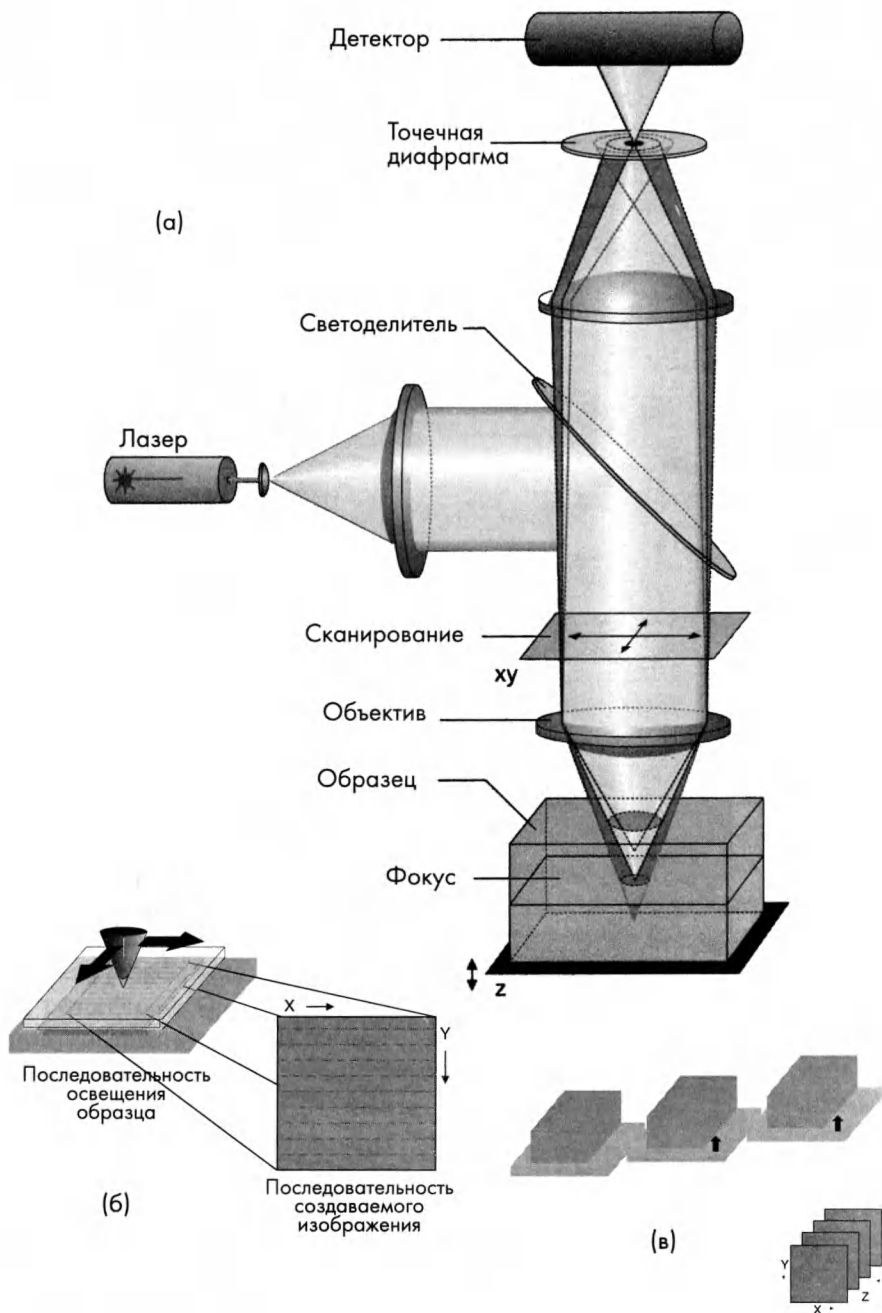
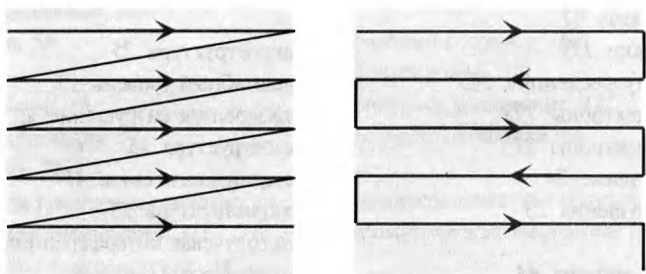
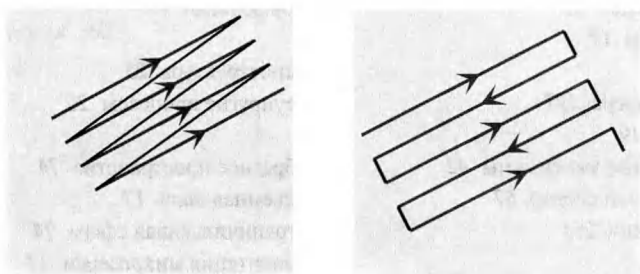


Рис. Д8. Оптическая схема лазерного сканирующего микроскопа (а); (б) – сканирование в плоскости XY ; (в) – сканирование по оси Z .

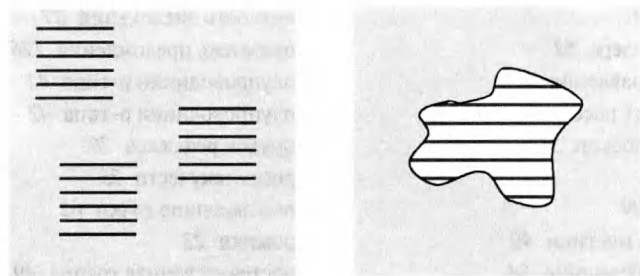
Принцип лазерной сканирующей микроскопии основан на использовании двух сопряженных плоскостей – плоскости предмета и плоскости изображения. Каждой точке предмета соответствует определенная точка в плоскости изображения, причем размер области изображения в квадрат увеличения больше, чем в плоскости предмета. Улучшить качество изображения объекта удастся с помощью различных приемов, один из которых состоит в использовании когерентного источника света и диафрагмировании плоскости изображения. На рис.Д8 и Д9 представлены общая схема работы микроскопа и принцип сканирования по осям XYZ. Сканирование по оси Z осуществляется в нанометрическом диапазоне путем автоматизированного изменения положения предметного столика.



Однонаправленное сканирование



Сканирование под углом

**Рис. Д9.** Способы сканирования образца лазерным лучом в плоскости XY.

Предметный указатель

- амплитудно-фазовая диаграмма 201
апертура 27
атомно-силовой микроскоп 33
- ближний порядок 40
- вакансии 206
вектор Бюргера 36
включения 59
внутризеренное разрушение 23
водородная связь 42
время выдержки 139
вторичная флуоресценция 265
вторичные электроны 173
вторичные электроны 21
вязкое разрушение 24
вязкость разрушения 23
- гексональная система 44
глубина резкости 132
гониометр 88
граница субзерен 37
границы зерен 19
- дефокус Шерцера 197
дислокация 19
дифракционные максимумы 42
дифракционный спектр 67
длина затухания 291
- запрещенные рефлексы 70
зона проводимости 41
- изотропия 34
индексы Миллера 52
индексы направления 51
интенсивность рассеяния 89
ионный микроскоп 31
- калибровка 99
кислородные мостики 40
контраст изображения 34
координационное число 39
- коэффициент атомного рассеяния 90
коэффициент заполнения 50
коэффициент мультипликативности 93
коэффициент отражения 158
коэффициент поглощения 81
коэффициент теплового расширения 23
край поглощения 81
криогенное охлаждение 182
критерий Рэлея 27
кубическая система 44
- макроструктура 25
масштабный уровень 25
межзеренное разрушение 23
мезоструктура 25
металлическая связь 41
микроструктура 25
многолучевая интерференция 161
молекулярные ионы 40
молекулярные орбитали 41
моноклинная система 44
морфология 17
- наноструктура 25
неупругие процессы 20
- обратное пространство 74
объемная доля 17
ограничивающая сфера 74
ориентация микрозерен 17
орторомбическая система 44
- пиксель 28
плотность дислокаций 37
показатель преломления 126
полупроводники n-типа 42
полупроводники p-типа 42
порядок рефлекса 70
предел текучести 23
производящие точки 62
промили 23
пространственная группа 49

- работа выхода 31
размер микрозерен 17
разрешенные рефлексы 71
расстояние удобного чтения 28
резкость изображения 132
релятивистские эффекты 99
рефлексы 20
ромбоэдрическая система 44
- свободные электроны 41
сдвиговое искажение 183
сетка Вульфа 56
силикон 41
символ Пирсона 49
симметрия кристалла 47
сканирование 21
сканирующий туннельный микроскоп 32
статистическая значимость 321
статистическое распределение 34
степень соответствия 67
сферическая аберрация 127
сферический треугольник 54
сферы отражения 103
- твердотельные датчики 268
текстура 85
тетрагональная система 44
точечные дефекты 37
триклинная система 44
- удельный вес 23
ультрафиолет 29
упругое рассеяние 19
уравнение Петча 23
- фазовый контраст 162
фокусировка 100
фокусное расстояние 125
формула де Бройля 29
- характеристическое излучение 78
хроматическая аберрация 127
- электромагнитная линза 172
эмиссионно-полевой источник 182
эффективный размер узла 76

мир
материалов
и технологий



Е. БРАНДОН, У. КАПЛАН

Микроструктура
материалов.
Методы исследования
и контроля



ТЕХНОСФЕРА

ISBN 5-94836-018-0



9 785948 360188 >