

**В. В. Ожерельев, А. В. Костюченко,
С. В. Канныкин, А. И. Донцов**

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Учебное пособие

Воронеж 2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

**В. В. Ожерельев, А. В. Костюченко,
С. В. Канныкин, А. И. Донцов**

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Учебное пособие

Воронеж 2021

УДК 537.533.35(075.8)

ББК 22.371.21я7

M54

Рецензенты:

*кафедра материаловедения и индустрии наносистем Воронежского
государственного университета*

(д-р физ.-мат. наук, проф. Б. М. Даринский);

канд. физ.-мат. наук, А. А. Синельников

Методы исследования структуры твердых тел: учебное пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (3,8 Мб) / В. В. Ожерельев, А. В. Костюченко, С. В. Канькин, А. И. Донцов. – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2021. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. М54 – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024×768; Adobe Acrobat; CD-ROM; мышь. – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-7731-0987-7

В учебном пособии рассмотрены методы исследования структуры твердых тел: рентгеновская дифрактометрия, электронография, атомно-силовая микроскопия, оже-электронная спектроскопия. Приводится описание физических основ методов, используемого оборудования и методик анализа данных.

Издание предназначено для студентов направлений 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» и 16.03.01 «Техническая физика» для изучения дисциплин «Методы анализа и контроля наноструктурированных материалов и систем» и «Структурные методы исследований».

Ил. 69. Табл. 11. Библиогр.: 26 назв.

УДК 537.533.35(075.8)

ББК 22.371.21я7

*Издается по решению редакционно-издательского совета
Воронежского государственного технического университета*

ISBN 978-5-7731-0987-7

© Ожерельев В. В., Костюченко А. В.,
Канькин С. В., Донцов А. И., 2021
© ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный технический
университет», 2021

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых материалов полупроводниковой и функциональной электроники основана на установлении фундаментальной взаимосвязи структура-свойства. Контроль параметров материалов необходим и на этапах технологического процесса их изготовления. В этой связи для специалистов, решающих материаловедческие задачи в области физической электроники и технологии нано- и микросистем, необходимыми являются знания физических принципов основных экспериментальных методов исследования структуры и субструктуры материалов, условия реализации и границы применения этих методов, умение выбирать оптимальные методы исследования, проводить структурные испытания материалов и интерпретировать экспериментальные данные. Достоверная оценка структурных параметров возможна путем использования комплекса методов, позволяющих провести анализ типа кристаллической решетки, химического и фазового состава, морфологических характеристик материалов.

В предлагаемом учебном пособии рассматриваются современные методы исследования строения материалов электроники в тонкопленочном и наноразмерном состоянии: дифракционные (рентгеновская дифрактометрия и электронография), сканирующие зондовые (атомно-силовая микроскопия), спектральные (оже-электронная спектроскопия).

Рентгеновская дифрактометрия и электронография – это современные методы определения фазового состава (качественного и количественного) и кристаллической структуры материалов. Сканирующая зондовая микроскопия позволяет исследовать морфологию поверхности материалов с микро- и наноразмерной организацией рельефа. Оже-электронная спектроскопия позволяет проводить качественную и количественную оценку элементного состава ультратонких слоев материала (от нескольких атомных слоев).

Рассмотрение каждого метода в настоящем пособии включает его физические основы, конструкцию приборов (рентгеновского дифрактометра, электронографа, сканирующего зондового микроскопа, оже-спектрометра) и методику анализа данных, полученных указанным методом. Отдельное внимание уделено рассмотрению элементов кристаллографии, необходимых для изучения дифракционных методов.

Все представленные в пособии иллюстрации являются авторскими.

1. ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

1.1. Пространственная решетка, элементарная ячейка, базис

В кристаллографии для анализа строения кристаллов используют вспомогательный геометрический образ – пространственную решетку.

Пространственная решетка или **решетка Бравэ** – это бесконечная периодическая структура, образованная дискретными точками (узлами), окружение каждой из которых в кристалле идентично окружению всех других точек.

Точки, имеющие в кристалле одинаковое окружение, называют **гомологичными**. Эти точки (узлы) образуют бесконечную трехмерную решетку Бравэ (рис. 1.1), в которой можно выделить **узловые ряды** и **узловые плоскости (плоские сетки)**.

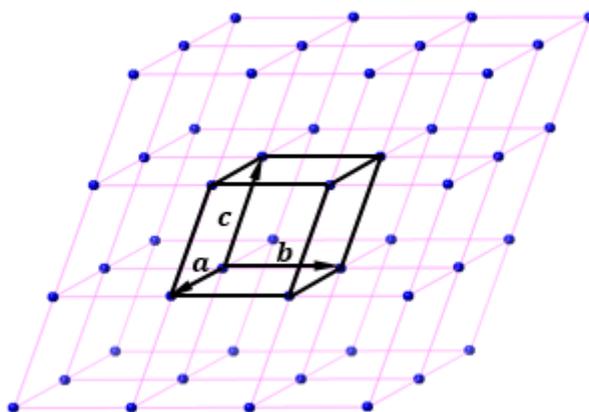


Рис. 1.1. Пример решетки Бравэ и примитивной ячейки

Как видно из рис. 1.1, решетку Бравэ можно также определить как совокупность точек, образованных радиус-векторами вида

$$\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (1.1)$$

где m, n, p – любые целые числа, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – тройка некопланарных векторов, которые называют **основными векторами** решетки.

Параллелепипед, построенный на основных векторах решетки $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, называется **примитивной ячейкой**. Выбор основных векторов $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (и, соответственно, примитивной ячейки) неоднозначен, он может быть сделан бесконечным числом способов. Примитивный параллелепипед всегда содержит узлы только в своих вершинах (в противном случае набор векторов (1.1) не определит все узлы решетки), иначе говоря, на **примитивную ячейку всегда приходится только один узел решетки** (так как каждый из восьми узлов в вершинах одновременно принадлежит восьми таким ячейкам). *Объем примитивной ячейки не зависит от способа ее выбора.*

Примитивная ячейка часто не отражает симметрию пространственной

решетки. Вместо нее в кристаллографии используют *элементарную ячейку* – параллелепипед, построенный на векторах трансляции \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , которые выбираются так, чтобы данная ячейка обладала той же симметрией, что и пространственная решетка. В качестве примера, на рис. 1.2 показаны примитивные и элементарные ячейки для объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гранично-центрированной кубической (ГЦК) решеток.

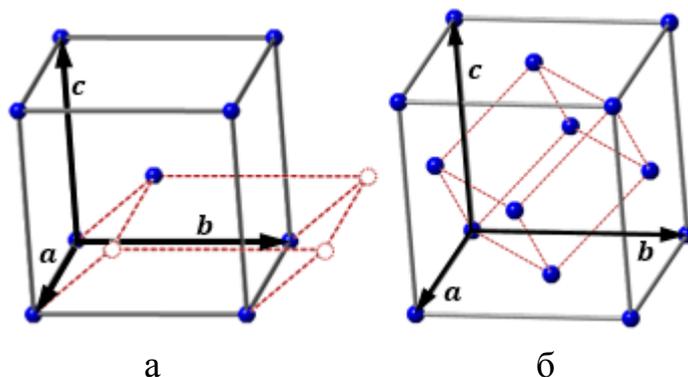


Рис. 1.2. Примитивные (пунктирные линии) и элементарные ячейки для решеток ОЦК (а) и ГЦК (б)

Симметрия элементарной ячейки определяется тремя векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , на которых она построена, либо соответствующими скалярными величинами: модулями a , b , c этих векторов (*постоянные решетки*) и углами $\alpha = \widehat{\mathbf{b}\mathbf{c}}$, $\beta = \widehat{\mathbf{a}\mathbf{c}}$, $\gamma = \widehat{\mathbf{a}\mathbf{b}}$ (*координатные углы*) (рис. 1.3). Объем элементарной ячейки выражается через ее параметры формулой

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}. \quad (1.2)$$

Если на элементарную ячейку приходится n узлов пространственной решетки, то ее объем превышает объем примитивной ячейки в n раз.

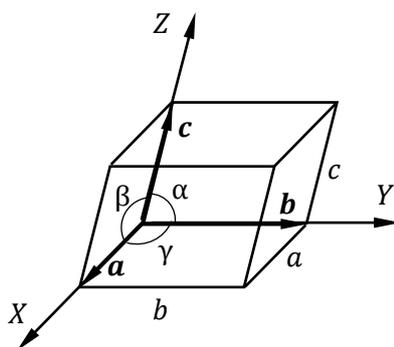


Рис. 1.3. Элементарная ячейка, ее параметры (a , b , c , α , β , γ) и оси кристаллографической системы координат

Векторы трансляции \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , на которых построена элементарная ячейка,

являются базисными векторами *кристаллографической системы координат*. За начало координат такой системы принимается любой узел решетки, а оси координат X , Y , Z направляются соответственно вдоль векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , длины которых принимаются за единицы измерения расстояния (осевые единицы). Векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} принято выбирать так, чтобы они образовывали правую тройку.

Узел решетки обозначают *символом узла*, состоящего из его координат m , n , p (выраженных в осевых единицах), заключенных в двойные квадратные скобки: $[[mnp]]$.

Все кристаллы, в зависимости от числа *единичных (особенных) направлений* (не связанных с другими направлениями элементами симметрии), а также от наличия осей симметрии делят на три *категории* – низшую, среднюю и высшую:

- *низшая категория* - есть несколько единичных направлений и нет осей порядка выше чем 2 (наименее симметричные кристаллы);

- *средняя категория* – одно единичное направление, совпадающее с единственной осью симметрии порядка выше чем 2;

- *высшая категория* – единичные направления отсутствуют, имеется несколько осей симметрии порядка выше чем 2.

Исходя из наличия в кристалле различных элементов симметрии, все кристаллы делятся на семь *сингоний (систем)*. Для каждой из сингоний принято использовать стандартную кристаллографическую систему координат (стандартная «установка кристалла»), характеризующую определенным соотношением между осевыми единицами a , b , c и углами α , β , γ (см. табл. 1.1).

Как показал О. Бравэ (1848 г.), в зависимости от набора элементов симметрии, любая кристаллическая структура описывается одной из 14 решеток Бравэ. Распределение этих решеток по сингониям и их элементарные ячейки представлены в табл. 1.2. Элементарная ячейка решетки выбирается так, чтобы она удовлетворяла следующим условиям (в порядке очередности применения): 1) симметрия ячейки должна соответствовать симметрии решетки; 2) ячейка должна содержать как можно больше прямых углов и равных ребер; 3) объем ячейки должен быть минимальным.

Существуют следующие типы решеток Бравэ (см. таблицу 1.2): примитивные (P), объемно-центрированные (I), гранецентрированные (F), базоцентрированные (A , B , C) и ромбоэдрическая (R).

Пространственная решетка – это математическая абстракция, используемая в качестве способа представления периодического повторения в пространстве групп частиц. Чтобы получить *кристаллическую структуру*, т.е. реальное расположение частиц в кристалле, около каждого узла пространственной решетки должна быть размещена одна и та же совокупность частиц – *базис решетки*.

Если на элементарную ячейку приходится один узел, решетку называют

примитивной, в противном случае – *сложной* или *решеткой с базисом*. Термином «*решетка с базисом*» могут обозначаться: 1) кристаллические структуры, содержащие атомы различного сорта; 2) системы точек, которые не являются решетками Бравэ (не все узлы имеют одинаковое окружение); 3) непримитивные решетки Бравэ (например, ОЦК и ГЦК), которые могут быть представлены в виде комбинации примитивной решетки и базиса.

Таблица 1.1

Разделение кристаллов на категории и сингонии

Категория	Сингония	Параметры элементарной ячейки	Определяющий элемент симметрии	Принятое расположение осей координат
низшая	триклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Ось 1 или $\bar{1}$	Вдоль ребер кристалла (рядов решетки), $c < b < a$
	моноклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Ось 2 или $\bar{2}$	1). Ось Y вдоль оси 2 или $\bar{2}$ 2). Ось Z вдоль оси 2 или $\bar{2}$, $c < b < a$
	Ромбическая (орторомбическая)	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Три оси 2 или $\bar{2}$	Вдоль осей 2 или $\bar{2}$, $c < b < a$
средняя	тетрагональная	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ось 4 или $\bar{4}$	Главная ось (4 или $\bar{4}$) параллельна Z, остальные в плоскости XY.
	гексагональная	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	Ось 6 или $\bar{6}$	Главная ось (6 или $\bar{6}$) параллельна Z, остальные в плоскости XY.
	тригональная	1) гексагональная установка $a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Ось 3 или $\bar{3}$	Главная ось (3 или $\bar{3}$) параллельна Z, остальные в плоскости XY.
2) ромбоэдрическая установка $a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		Главная ось вдоль диагонали ромбоэдра		
высшая	кубическая	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Четыре оси 3 (вдоль диагоналей куба)	Вдоль осей 4 (или $\bar{4}$, или 2)

14 типов решеток Бравэ

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	базоцентри- рованная	объемно- центрирован- ная	гранцен- трированная
триклинная ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$)				
моноклинная ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$)				
ромбическая ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)				
тетрагональная ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)				
гексагональная ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$)				
тригональная (ромбоэдрическая) ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$)				
кубическая ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)				

Число частиц, образующих базис, равно числу частиц, приходящихся на элементарную ячейку. Если базис включает m частиц, то кристаллическая структура представляет собой совокупность m одинаковых подрешеток, смещенных друг относительно друга. Например, элементарная ячейка структуры хлорида цезия (рис. 1.4) представляет собой куб, в вершинах которого расположены ионы одного сорта, а в центре – ион другого сорта. Данная структура получается результате комбинации простой кубической решетки Бравэ и базиса, включающего один ион цезия и один ион хлора; ионы цезия и хлора образуют две простые кубические решетки, смещенные друг относительно друга на вектор $(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$.

Базис обычно указывают в виде координат узлов, выраженных в осевых

единицах и заключенных в двойные квадратные скобки. В табл. 1.3 для некоторых распространенных решеток металлов и полупроводников приведены базис, число атомов, приходящихся на элементарную ячейку и *координационное число* (число узлов, ближайших к заданному).

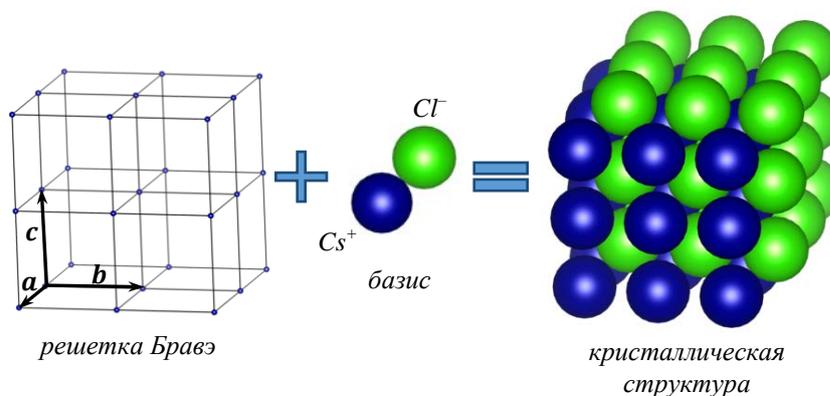


Рис. 1.4. Кристаллическая структура CsCl, соответствующая решетка Бравэ и атомы, образующие базис

Таблица 1.3

Базис и координационное число некоторых решеток

Тип решетки	Число атомов на элементарную ячейку	Базис	Координационное число
Примитивная кубическая	1	[[000]]	6
ОЦК	2	[[000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$]]	8
ГЦК	4	[[000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$]]	12
Алмаза	8	[[000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$]]	4
ГПУ	2	[[000; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$]]	12

1.2. Кристаллографические индексы плоскостей

Введение кристаллографической системы координат позволяет характеризовать кристаллографические плоскости (плоские узловые сетки) и кристаллографические направления (узловые ряды) тремя целочисленными индексами.

Пусть некоторая узловая плоскость отсекает на осях кристаллографической системы координат X, Y, Z отрезки $OA = n_1a$, $OB = n_2b$ и $OC = n_3c$ соответственно, где a, b, c – параметры элементарной ячейки (рис. 1.5, а). Поскольку мы рассматриваем плоскость, проходящую через узлы решетки, числа n_1, n_2 и n_3 могут быть как целыми, так и дробными, но всегда рациональными.¹ Если числа n_1, n_2 и n_3 являются иррациональными, то данная плоскость не может быть узловой плоскостью.

Чтобы убедиться в рациональности чисел n_1, n_2, n_3 , рассмотрим двумерную иллюстрацию на рис. 1.5, б, относящуюся к случаю, когда точки пересечения A, B рассматриваемой узловой плоскости с осями координат X, Y не совпадают с узлами решетки. Данная плоскость должна проходить через некоторые узлы N и P . Узловые ряды, параллельные координатным осям X и Y и проходящие через узлы N и P пересекаются в некотором узле M . Отрезки MP и MN содержат целое число соответствующих осевых единиц a и b , поэтому мы можем записать $\frac{MP}{a} : \frac{MN}{b} = p_1 : p_2$, где p_1, p_2 – целые числа. Треугольники MPN и OAB подобны, поэтому отрезки OA и OB связаны таким же отношением: $\frac{OA}{a} : \frac{OB}{b} = p_1 : p_2$. Остается заметить, что величины $\frac{OA}{a} = n_1$ и $\frac{OB}{b} = n_2$ могут относиться как целые числа только в том случае, если они сами являются рациональными числами.

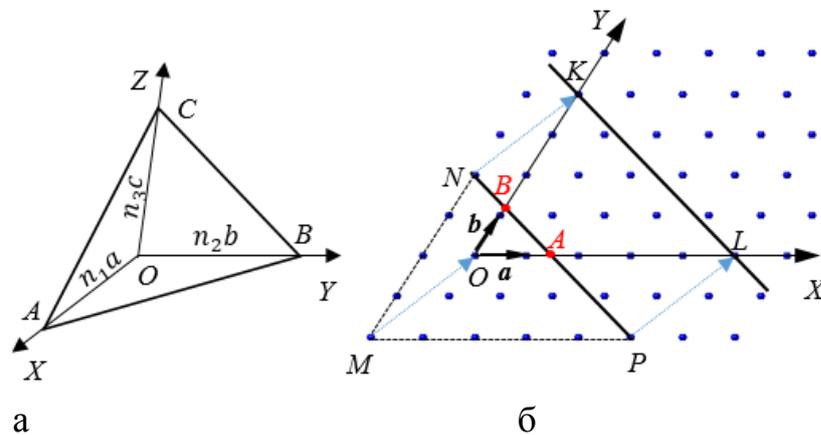


Рис. 1.5. Узловая плоскость, отсекающая на осях X, Y, Z отрезки n_1a, n_2b, n_3c (а); к доказательству рациональности параметров n_1, n_2, n_3 (б)

¹ Напомним, что рациональными называют числа, которые могут быть представлены в виде простой дроби p/q , где p – целое число, q – натуральное

Из рациональности параметров n_1, n_2, n_3 следует, что двойное отношение отрезков, отсекаемых плоскостью на координатных осях и выраженных в соответствующих осевых единицах, можно представить как двойное отношение тройки взаимно простых целых чисел p_1, p_2, p_3 , которые называют *индексами Вейса*:

$$\frac{OA}{a} : \frac{OB}{b} : \frac{OC}{c} = n_1 : n_2 : n_3 = p_1 : p_2 : p_3. \quad (1.3)$$

Более удобными в практических расчетах являются *индексы Миллера*, которые определяются как тройка взаимно простых целых чисел h, k, l , обратно пропорциональных величинам отрезков $\frac{OA}{a}, \frac{OB}{b}, \frac{OC}{c}$, отсекаемых плоскостью на осях координат:

$$\frac{1}{OA/a} : \frac{1}{OB/b} : \frac{1}{OC/c} = \frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3} = h : k : l. \quad (1.4)$$

Итак, для определения индексов Миллера h, k, l узловой плоскости (и всех параллельных ей плоскостей) любой подходящий узел (не лежащий в данной плоскости) выбирают в качестве начала координат, после чего определяют координаты (в осевых единицах) n_1, n_2, n_3 точек пересечения этой плоскости с координатными осями X, Y, Z . Затем берут обратные к ним величины $1/n_1, 1/n_2, 1/n_3$ и приводят двойное отношение $\frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3}$ к отношению тройки взаимно простых целых чисел: $\frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3} = h : k : l$. Индексы Миллера записывают в виде (hkl) (*символ плоскости*). Если индекс отрицателен, знак минус указывают над числом.

Рассмотрим в качестве примера определение индексов плоскости α , показанной на рис. 1.6. Выберем начало координат в каком-нибудь подходящем узле рядом с данной плоскостью, например в отмеченном на рисунке узле A . Тогда координаты точек пересечения плоскости с осями координат X, Y, Z будут равны соответственно $1, \infty, \bar{1}$. Обратные им величины $1, 0, \bar{1}$ являются индексами Миллера данной плоскости, т.е. это плоскость $(10\bar{1})$. Определим теперь индексы Миллера плоскости β . Координаты ее точек пересечения с осями X, Y, Z равны $1/2, \bar{1}, 2/3$ (начало координат выбрано в узле B). Обратные им величины равны $2, \bar{1}, 3/2$, умножая их на 2, получим индексы плоскости: $(4\bar{2}3)$.

Наиболее важные кристаллографические плоскости, характеризующиеся высокой плотностью узлов и большими межплоскостными расстояниями, имеют малые индексы Миллера.

Различные плоскости кристалла могут совмещаться друг с другом в результате симметрических преобразований. Совокупность таких симметрически эквивалентных плоскостей обозначают символом $\{hkl\}$. Например, для кубических кристаллов символ $\{111\}$ обозначает любую из плоскостей $(111), (\bar{1}11),$

$(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, а символ $\{001\}$ – любую из плоскостей (100) , (010) , (001) .

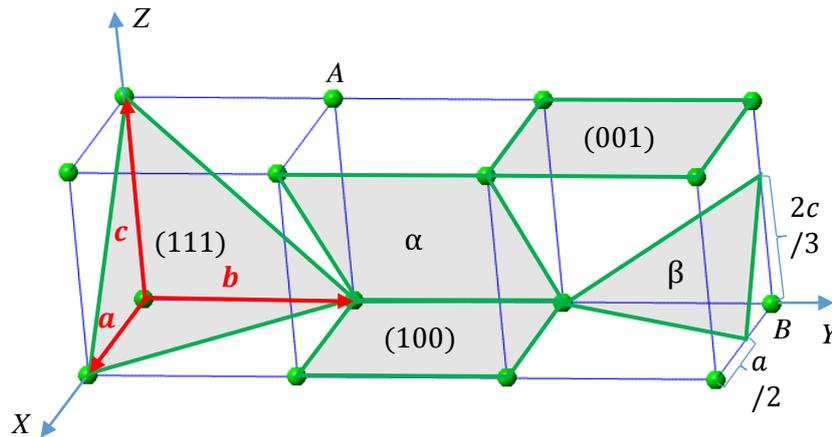


Рис. 1.6. Индексы Миллера некоторых плоскостей в кубической решетке

Найдем вид уравнения плоскости с индексами (hkl) . Уравнение плоскости, отсекающей по осям отрезки n_1a , n_2b , n_3c , может быть записано в виде

$$\frac{x}{n_1a} + \frac{y}{n_2b} + \frac{z}{n_3c} = 1. \quad (1.5)$$

Заменяя для простоты координаты x , y , z на координаты $x' = x/a$, $y' = y/a$, $z' = z/a$, выраженные в осевых единицах, а также умножая (1.5) на $n_1n_2n_3$, получим

$$h'x' + k'y' + l'z' = n_1n_2n_3, \quad (1.6)$$

где $h' = n_2n_3$, $k' = n_1n_3$, $l' = n_1n_2$. Избавляясь от дробей в рациональных числах h' , k' , l' умножением (1.6) на их общий знаменатель, получим

$$hx' + ky' + lz' = \lambda, \quad (1.7)$$

где λ – целое число, а целые числа h , k , l – очевидно, индексы Миллера.

Уравнение (1.7) представляет собой уравнение семейства параллельных узловых плоскостей с индексами (hkl) . Значение $\lambda = 1$ соответствует ближайшей к началу координат плоскости из данного семейства, она отсекает на осях X, Y, Z отрезки $1/h$, $1/k$ и $1/l$ соответственно (координату точки пересечения с осью легко найти из уравнения плоскости, положив значения двух других координат равными нулю). Значение $\lambda = 2$ соответствует следующей по порядку параллельной плоскости и т.д. Первой плоскости из данного семейства, для которой точки пересечения со всеми тремя осями X, Y, Z совпадают с узлами решетки, соответствует значение $\lambda = hkl$.

Уравнение плоскости (hkl) , проходящей через начало координат, имеет вид

$$hx' + ky' + lz' = 0. \quad (1.8)$$

Важное значение имеет следующая теорема: в примитивной решетке параллельные плоскости (hkl) делят ребра a, b, c элементарной ячейки соответственно на h, k, l частей, телесную диагональ – на $h + k + l$ частей, а диагонали граней – на $k + l, l + h$ и $k + h$ частей.

Докажем первое утверждение этой теоремы. Представим уравнение (1.7) в виде уравнения плоскости в отрезках по осям:

$$\frac{x'}{\lambda/h} + \frac{y'}{\lambda/k} + \frac{z'}{\lambda/l} = 1. \quad (1.9)$$

Из этого уравнения видно, что параллельные плоскости данного семейства отсекают по оси X отрезки $1/h, 2/h, 3/h$ и т.д. (в осевых единицах), т.е. расстояние между соседними точками пересечения плоскостей с осью X равно $1/h$. Параметр ячейки a является осевой единицей, поэтому параллельные плоскости (hkl) делят ребро a этой ячейки на $1/(1/h) = h$ одинаковых отрезков. Аналогично, ребра b и c делятся соответственно на k и l одинаковых отрезков.

1.3. Кристаллографические индексы направлений

Каждое кристаллографическое направление (узловой ряд) можно характеризовать тремя индексами, которые определяются следующим образом. Произвольный узел данного ряда принимается за начало кристаллографической системы координат XYZ , т.е. это узел $[[000]]$. В этом же ряду выбирается другой узел с некоторыми координатами u', v', w' (узел $[[u'v'w']]$). Отметим, что числа u', v', w' представляют собой коэффициенты разложения вектора \mathbf{R} , соединяющего два выбранных узла, по базисным векторам $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$:

$$\mathbf{R} = u'\mathbf{a} + v'\mathbf{b} + w'\mathbf{c}. \quad (1.10)$$

Далее, определяется тройка взаимно простых чисел u, v, w , пропорциональных координатам u', v', w' :

$$u':v':w' = u:v:w. \quad (1.11)$$

Эти числа называют **кристаллографическими индексами направления** (и всех параллельных ему направлений). Индексы направления принято записывать в квадратных скобках без запятых: $[uvw]$ (**символ направления**).

Направления, параллельные кристаллографическим осям X, Y, Z , всегда имеют индексы $[100], [010], [001]$ соответственно. Для примитивной решетки координаты всех узлов являются целыми числами, и поэтому индексы направления совпадают с координатами узла, ближайшего к начальному в данном направлении. В случае непримитивной элементарной ячейки координаты ближайшего узла могут оказаться дробными и для получения индексов направле-

ния их надо умножать на общий знаменатель. Некоторые направления в простой кубической решетке показаны на рис. 1.7.

Уравнение прямой, параллельной направлению $[uvw]$ и проходящей через начало координат, имеет вид

$$\frac{x'}{u} = \frac{y'}{v} = \frac{z'}{w}. \quad (1.12)$$

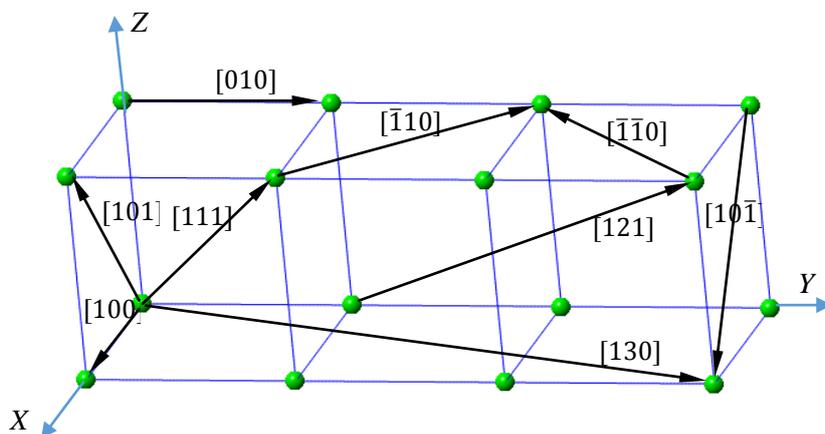


Рис. 1.7. Индексы некоторых направлений в кубической решетке

Направления в кристалле, совмещающиеся друг с другом в результате симметрических преобразований, обозначают символом $\langle uvw \rangle$.

1.4. Индексы Бравэ

Символы симметрически эквивалентных плоскостей и направлений отличаются только знаками индексов и порядком их расположения. Это свойство индексов Миллера, однако, не распространяется на случай гексагональной системы координат ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$). В этом случае, чтобы привести в соответствие индексы и симметрию решетки, используют четырехосную систему координат, относительно которой положения плоскостей и направлений определяются четырьмя индексами – *индексами Бравэ* (Миллера-Бравэ).

Четвертую ось U располагают в координатной плоскости XOY , базисные векторы, задающие направления осей X, Y, U, Z , равны соответственно $\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}_2 = \mathbf{b}$, $\mathbf{b}_3 = -\mathbf{a} - \mathbf{b}$, $\mathbf{b}_4 = \mathbf{c}$, при этом, очевидно, $\widehat{\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_2} = \widehat{\mathbf{b}_2 \mathbf{b}_3} = \widehat{\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_3} = \gamma = 120^\circ$ (см. рис. 1.8, а).

Индексы Бравэ $(hkil)$ кристаллографической плоскости определяются аналогично индексам Миллера (hkl) , при этом первый, второй и четвертый индексы Бравэ равны соответственно первому, второму и третьему индексам Миллера.

Векторы $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ и \mathbf{b}_3 не являются линейно независимыми, их сумма равна

нулю. Как легко показать, это приводит к наличию следующего соотношения между первыми тремя индексами Бравэ:

$$i = -(h + k) \quad (\text{или } h + k + i = 0). \quad (1.13)$$

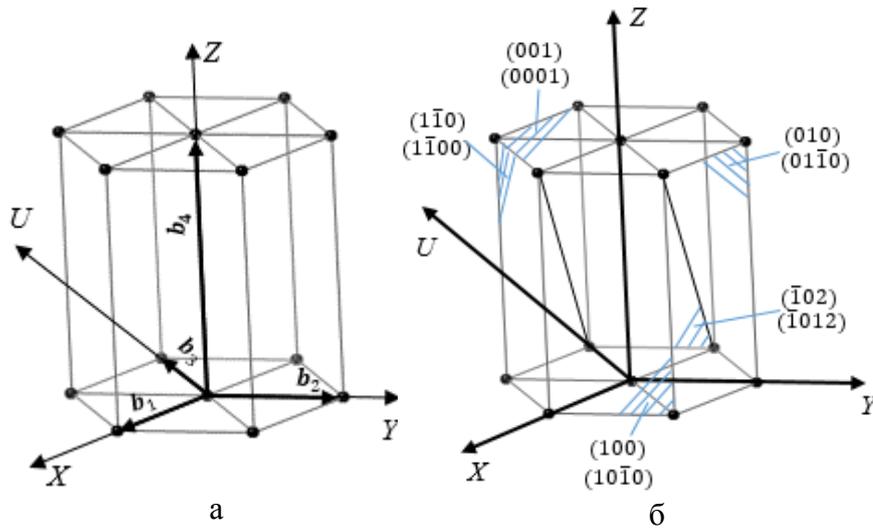


Рис. 1.8. Четырехосная система координат $XYUZ$ (а); индексы Миллера и Бравэ для некоторых плоскостей (б)

Таким образом, для определения четырех индексов Бравэ плоскости можно сначала определить индексы h, k и l , равные индексам Миллера, а индекс i найти из соотношения (1.13): $(hkl) \Leftrightarrow (hk(\overline{h+k})l)$. Часто в четырехиндексном символе плоскости третий индекс i заменяют точкой: $(hk \cdot l)$. Индексы Бравэ некоторых плоскостей показаны на рис. 1.8, б.

Направлениям в гексагональном кристалле также можно приписать символ с четырьмя индексами Бравэ $[u_1u_2u_3u_4]$. Поскольку векторы $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ линейно зависимы, вектор \mathbf{l} , задающий некоторое кристаллографическое направление, можно разложить по базисным векторам $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3, \mathbf{b}_4$ множеством способов. Поэтому, одному трехиндексному символу $[h_1h_2h_3]$ будет соответствовать бесконечное число четырехиндексных символов $[u_1u_2u_3u_4]$. Для однозначности вводят дополнительное соглашение (по аналогии с условием (1.13) для индексов плоскостей) – сумма трех первых индексов Бравэ должна быть равна нулю:

$$u_1 + u_2 + u_3 = 0. \quad (1.14)$$

Найдем связь между индексами $[h_1h_2h_3]$ и $[u_1u_2u_3u_4]$. Запишем для этого вектор \mathbf{R} кристаллографического направления $[h_1h_2h_3]$ в обоих базисах:

$$\mathbf{R} = h_1\mathbf{a} + h_2\mathbf{b} + h_3\mathbf{c} = u_1\mathbf{b}_1 + u_2\mathbf{b}_2 + u_3\mathbf{b}_3 + u_4\mathbf{b}_4.$$

Учитывая, что $\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}_2 = \mathbf{b}$, $\mathbf{b}_3 = -\mathbf{a} - \mathbf{b}$, $\mathbf{b}_4 = \mathbf{c}$, получим

$$h_1 \mathbf{a} + h_2 \mathbf{b} + h_3 \mathbf{c} = (u_1 - u_3) \mathbf{a} + (u_2 - u_3) \mathbf{b} + u_4 \mathbf{c}.$$

Отсюда следуют формулы перехода от индексов $[u_1 u_2 u_3 u_4]$ к индексам $[h_1 h_2 h_3]$:

$$h_1 = u_1 - u_3, \quad h_2 = u_2 - u_3, \quad h_3 = u_4. \quad (1.15)$$

Решая систему уравнений (1.14) и (1.15) относительно u_1, u_2, u_3, u_4 и умножая полученные индексы на 3, чтобы они были целочисленными, получим формулы для перехода от индексов $[h_1 h_2 h_3]$ к индексам $[u_1 u_2 u_3 u_4]$:

$$u_1 = 2h_1 - h_2, \quad u_2 = 2h_2 - h_1, \quad u_3 = -h_1 - h_2, \quad u_4 = 3h_3. \quad (1.16)$$

Полученные индексы следует поделить на общий множитель (при его наличии).

1.5. Обратная решетка

При решении разнообразных задач, связанных с периодическими структурами (дифракция рентгеновских лучей и частиц на кристаллах, задача о движении электрона в периодическом поле кристалла и др.) очень полезным инструментом является геометрическое построение, называемое обратной решеткой.

Обратная решетка представляет собой трехмерную бесконечно протяженную решетку, узлы которой определяются радиус-векторами вида

$$\mathbf{H}_{HKL}^* = H \mathbf{a}^* + K \mathbf{b}^* + L \mathbf{c}^*, \quad (1.17)$$

где H, K, L – целые числа, $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ – *основные (базисные) векторы обратной решетки*, связанные с основными векторами $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ пространственной решетки («прямой» решетки) соотношениями

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1, \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* &= \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Обратная решетка определена в «обратном пространстве» (с размерностью «обратных длин»).

Получим формулы, выражающие векторы $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ через векторы $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Как следует из (1.18), вектор \mathbf{a}^* перпендикулярен векторам \mathbf{b} и \mathbf{c} , а значит, коллинеарен их векторному произведению. Таким образом, $\mathbf{a}^* = \lambda (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$, где λ – некоторое число. Согласно (1.18), мы можем записать

$$1 = \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \lambda \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \lambda V, \quad (1.19)$$

где V – объем примитивной элементарной ячейки прямой решетки:

$$V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}). \quad (1.20)$$

Из (1.20) следует, что $\lambda = 1/V$. Проведя аналогичный вывод для векторов \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* , получим искомые формулы:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V}. \quad (1.21)$$

Так как базисные векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} и \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* входят в (1.18) симметричным образом, мы можем сразу, по аналогии с (1.21), записать формулы, выражающие векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} через векторы \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* :

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}{V^*}, \quad \mathbf{b} = \frac{\mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^*}{V^*}, \quad \mathbf{c} = \frac{\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*}{V^*}, \quad (1.22)$$

где V^* – объем элементарной ячейки обратной решетки:

$$V^* = \mathbf{a}^* \cdot (\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*). \quad (1.23)$$

Как следует из (1.18) (или (1.21)), вектор \mathbf{a}^* перпендикулярен векторам \mathbf{b} и \mathbf{c} , т.е. перпендикулярен координатной плоскости (100) (см. рис. 1.9, а). Аналогично, векторы \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* перпендикулярны координатным плоскостям (010) и (001) соответственно. Абсолютные величины базисных векторов обратной решетки равны

$$a^* = \frac{1}{d_{100}}, \quad b^* = \frac{1}{d_{010}}, \quad c^* = \frac{1}{d_{001}}, \quad (1.24)$$

где через d_{hkl} обозначено *межплоскостное расстояние* (расстояние между ближайшими плоскостями) семейства параллельных узловых плоскостей с индексами (hkl) . Докажем справедливость формул (1.24). Согласно (1.18),

$$1 = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = c c^* \cos(\widehat{\mathbf{c}, \mathbf{c}^*}). \quad (1.25)$$

Величина $c \cos(\widehat{\mathbf{c}, \mathbf{c}^*})$ есть проекция вектора \mathbf{c} на направление вектора \mathbf{c}^* , нормального к плоскости (001). Как видно из рис. 1.9, а, эта проекция равна межплоскостному расстоянию d_{001} :

$$c \cos(\widehat{\mathbf{c}, \mathbf{c}^*}) = d_{001}.$$

Из этого равенства и (1.25) следует третье соотношение (1.24), первые два доказываются аналогично.

В частном случае ортогональной элементарной ячейки ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) направления базисных векторов прямой и обратной решеток совпадают, а их модули взаимно обратны: $a^* = 1/a$, $b^* = 1/b$, $c^* = 1/c$ (рис. 1.9, б).

Рассмотрим основные свойства обратной решетки и некоторые полезные соотношения.

1. Вектор обратной решетки $\mathbf{H}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ перпендикулярен плоскостям (hkl) , а его длина обратна межплоскостному расстоянию d_{hkl} :

$$|\mathbf{H}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (1.26)$$

Доказательство. Плоскость из семейства плоскостей (hkl) , ближайшая к началу координат, отсекает по осям координат X, Y, Z отрезки $OA = a/h, OB = b/k, OC = c/l$ (см. рис. 1.10). Образует векторы $\overrightarrow{BA} = \mathbf{a}/h - \mathbf{c}/l$ и $\overrightarrow{BC} = \mathbf{b}/k - \mathbf{c}/l$, лежащие в плоскости (hkl) и найдем скалярные произведения каждого из этих векторов на вектор \mathbf{R}_{hkl}^* . С учетом (1.18), получим

$$\overrightarrow{BA} \cdot \mathbf{H}_{hkl}^* = (\mathbf{a}/h - \mathbf{c}/l)(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = \mathbf{a}\mathbf{a}^* - \mathbf{c}\mathbf{c}^* = 0,$$

$$\overrightarrow{BC} \cdot \mathbf{H}_{hkl}^* = (\mathbf{b}/k - \mathbf{c}/l)(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = \mathbf{a}\mathbf{a}^* - \mathbf{c}\mathbf{c}^* = 0.$$

Отсюда следует, что \mathbf{H}_{hkl}^* перпендикулярен двум непараллельным векторам \overrightarrow{BA} и \overrightarrow{BC} , лежащим в плоскости (hkl) , и, следовательно, перпендикулярен самой плоскости (hkl) .

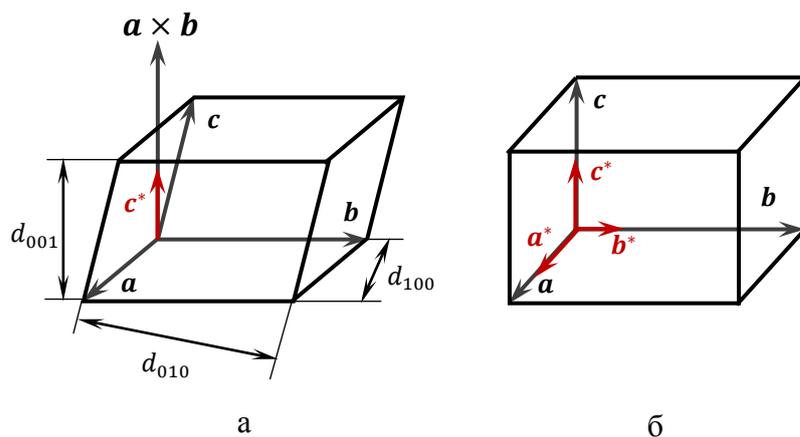


Рис. 1.9. Межплоскостные расстояния $d_{100}, d_{010}, d_{001}$ и направление вектора \mathbf{c}^* (а); в частном случае ортогональной ячейки направления основных векторов прямой и обратной решеток совпадают (б)

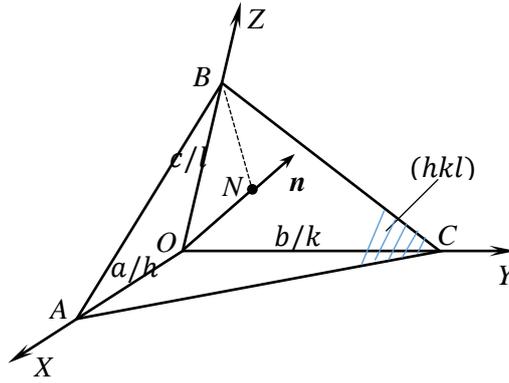


Рис. 1.10. Ближайшая к началу координат плоскость (hkl) , пересекающая оси координат X, Y, Z в точках A, B, C

Единичный вектор нормали к плоскости (hkl) можно записать в виде $\mathbf{n} = \mathbf{H}_{hkl}^* / |\mathbf{H}_{hkl}^*|$. Длина перпендикуляра ON , проведенного из точки O к плоскости (hkl) , будет равна межплоскостному расстоянию d_{hkl} (так как через начало координат O также проходит плоскость из семейства плоскостей (hkl)). Как видно из рис. 1.10, длина отрезка ON равна проекции вектора $\overrightarrow{OB} = c/l$ на направление нормали \mathbf{n} . Таким образом,

$$d_{hkl} = ON = \overrightarrow{OB} \cdot \mathbf{n} = \frac{c}{l} \cdot \frac{(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)}{|\mathbf{H}_{hkl}^*|} = \frac{1}{|\mathbf{H}_{hkl}^*|},$$

откуда следует равенство (1.26).

Доказанное нами свойство иллюстрирует рис. 1.11, на котором показано несколько из бесконечного числа систем параллельных плоскостей в прямой решетке. Каждую из этих систем плоскостей (hkl) можно характеризовать нормальным к этим плоскостям вектором \mathbf{H}_{hkl}^* , длина которого обратна межплоскостному расстоянию d_{hkl} . Если отложить из общего начала O всю совокупность векторов \mathbf{H}_{hkl}^* , то концы этих векторов дадут систему точек – узлов обратной решетки (рис. 9.3, б). При этом каждый вектор \mathbf{H}_{hkl}^* задает ближайший к началу координат узел узлового ряда $[hkl]^*$ обратной решетки. Если для конкретного семейства плоскостей (hkl) построить векторы

$$\mathbf{H}_{HKL}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* = n\mathbf{H}_{hkl}^*, \quad (1.27)$$

кратные векторам \mathbf{H}_{hkl}^* , получится узловой ряд $[hkl]^*$ обратной решетки, перпендикулярный плоскостям (hkl) . Расстояние между узлами этого ряда обратно межплоскостному расстоянию d_{hkl} . Совокупность векторов \mathbf{H}_{HKL}^* , построенных для всего бесконечного числа систем узловых плоскостей (hkl) прямой решетки, образует трехмерную бесконечно протяженную обратную решетку.

Коэффициенты H, K, L , представляющие собой координаты узлов обратной решетки, называют индексами интерференции или индексами Лауэ. В отличие от индексов Миллера h, k, l , которые являются тройкой взаимно простых

целых чисел, коэффициенты H, K, L могут содержать общий множитель n :

$$H = nh, \quad K = nk, \quad L = nl. \quad (1.28)$$

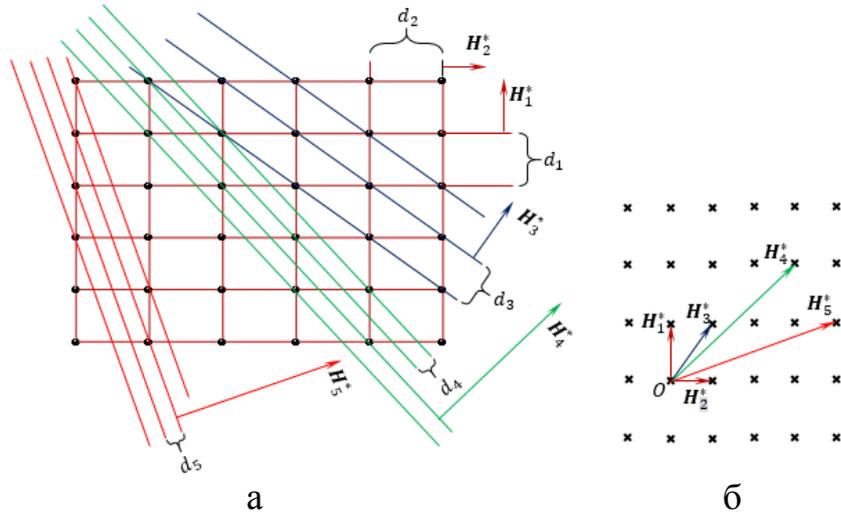


Рис. 1.11. Разбиение пространственной решетки на системы параллельных узловых плоскостей (а) и построение обратной решетки (б)

2. *Прямая и обратная решетка взаимно обратны* (т.е. прямая решетка является обратной по отношению к своей обратной решетке).

Данное свойство следует из соотношений (1.18). Как было показано выше, между прямой и обратной решетками существует следующая взаимосвязь: узловые ряды одной решетки перпендикулярны узловым плоскостям другой решетки, индексы узловых рядов одной решетки совпадают с индексами плоскостей в другой решетке, расстояния между узлами в одной решетке обратны межплоскостным расстояниям в другой.

3. *При повороте прямой решетки вокруг некоторой оси обратная решетка поворачивается вокруг параллельной оси.*

Данное свойство очевидно ввиду наличия жесткой связи между направлениями основных векторов прямой и обратной решеток.

4. *Объемы элементарных ячеек прямой и обратной решеток являются взаимно обратными.*

Доказательство. Используя соотношения (1.18) и (1.21), а также формулу «бац минус цаб» для двойного векторного произведения $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$, получим

$$V^* = \mathbf{a}^* \cdot (\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*) = \mathbf{a}^* \cdot \left(\frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V} \times \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} \right) = \frac{\mathbf{a}^*}{V^2} (\mathbf{a} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \cdot \mathbf{b} - \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \cdot \mathbf{a}).$$

Второе слагаемое в скобках равно нулю, т.к. $(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \perp \mathbf{a}$. Учитывая, что $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1$ и $(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = V$, получаем

$$V^* = \frac{1}{V}. \quad (1.29)$$

5. Параметры элементарной ячейки обратной решетки выражаются через параметры элементарной ячейки прямой решетки согласно формулам

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{\sin \alpha}{a\omega}, & b^* &= \frac{\sin \beta}{b\omega}, & c^* &= \frac{\sin \gamma}{c\omega}, \\ \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}; \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}, \end{aligned} \quad (1.30)$$

где

$$\omega = \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}. \quad (1.31)$$

Доказательство. Согласно формуле (1.2), объем V элементарной ячейки равен

$$V = abc\omega. \quad (1.32)$$

Подставив (1.32) в (1.21) и учитывая, что $|\mathbf{b} \times \mathbf{c}| = bc \sin \alpha$, $|\mathbf{c} \times \mathbf{a}| = ac \sin \beta$ и $|\mathbf{a} \times \mathbf{b}| = ab \sin \gamma$, получим первые три формулы (1.30) для a^* , b^* и c^* . Далее,

$$\cos \alpha^* = \frac{\mathbf{b}^* \mathbf{c}^*}{b^* c^*} = \frac{(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})}{V^2 b^* c^*}.$$

Для скалярного произведения двух векторных произведений справедлива формула

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{D}) - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{D})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C}),$$

применяя ее, получим

$$\begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{\mathbf{b}^* \mathbf{c}^*}{b^* c^*} = \frac{(\mathbf{c} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{c} \cdot \mathbf{b})a^2}{V^2 b^* c^*} = \\ &= \frac{a^2 cb(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{a^2 b^2 c^2 \omega^2 \frac{\sin \beta}{b\omega} \frac{\sin \gamma}{c\omega}} = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}. \end{aligned}$$

Аналогично выводятся формулы для $\cos \beta^*$ и $\cos \gamma^*$.

6. Скалярное произведение вектора прямой решетки $\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} +$

+ rc на вектор обратной решетки $\mathbf{H}_{HKL}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$ определяется по формуле:

$$\mathbf{R}_{mnp} \cdot \mathbf{H}_{HKL}^* = mH + nK + pL. \quad (1.33)$$

Справедливость формулы очевидна ввиду соотношений (1.18). Для примитивной решетки координаты узлов m, n, p целочисленные и произведение $\mathbf{R}_{mnp} \cdot \mathbf{H}_{HKL}^*$ равно целому числу.

7. Вектор $\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ прямой решетки и вектор $\mathbf{H}_{HKL}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$ обратной решетки связаны соотношением

$$e^{2\pi i(\mathbf{R}_{mnp} \cdot \mathbf{H}_{HKL}^*)} = 1. \quad (1.34)$$

Доказательство. С учетом (1.33), $\mathbf{R}_{mnp} \cdot \mathbf{H}_{HKL}^* = \lambda$, где λ – целое число. Следовательно,

$$e^{2\pi i(\mathbf{R}_{mnp} \cdot \mathbf{H}_{HKL}^*)} = e^{2\pi i\lambda} = \cos 2\pi\lambda + i \sin 2\pi\lambda = 1.$$

8. Формулы разложения произвольного вектора \mathbf{S} по базисным векторам обратной и прямой решеток имеют соответственно вид

$$\mathbf{S} = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{S})\mathbf{a}^* + (\mathbf{b} \cdot \mathbf{S})\mathbf{b}^* + (\mathbf{c} \cdot \mathbf{S})\mathbf{c}^* \quad (1.35)$$

и

$$\mathbf{S} = (\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{S})\mathbf{a} + (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{S})\mathbf{b} + (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{S})\mathbf{c}. \quad (1.36)$$

Доказательство. Любой вектор \mathbf{S} можно представить в виде разложения как по векторам $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ и \mathbf{c}^* , так и по векторам \mathbf{a}, \mathbf{b} и \mathbf{c} . Рассматривая скалярные произведения вектора $\mathbf{S} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$ на векторы \mathbf{a}, \mathbf{b} и \mathbf{c} с учетом (1.18), получим $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = H, \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = K, \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = L$, откуда следует формула (1.35). Аналогично, в справедливости формулы (1.36) легко убедиться умножением вектора $\mathbf{S} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ последовательно на векторы $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ и \mathbf{c}^* .

9. Функция координат, обладающая трансляционной периодичностью пространственной решетки, может быть разложена в ряд Фурье, при этом каждому коэффициенту разложения соответствует определенный узел обратной решетки.

Рассмотрим это свойство подробно. Любая величина, характеризующая некоторое свойство кристаллической решетки (потенциальное поле кристаллической решетки, электронная плотность в кристалле и т.д.) может быть представлена в виде функции пространственных координат $f(\mathbf{r})$, обладающей периодичностью (трансляционной симметрией) пространственной решетки, т.е. должно выполняться равенство

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{mnp}). \quad (1.37)$$

или

$$f(x, y, z) = f(x + a, y + b, z + c)$$

для любых x, y, z . Как известно из математики, такая функция $f(\mathbf{r})$ может быть представлена в виде ряда Фурье

$$f(x, y, z) = \sum_{H=-\infty}^{+\infty} \sum_{K=-\infty}^{+\infty} \sum_{L=-\infty}^{+\infty} F_{HKL} \times \exp\left(2\pi i \left[\frac{Hx}{a} + \frac{Ky}{b} + \frac{Lz}{c}\right]\right) \quad (1.38)$$

с коэффициентами

$$F_{HKL} = \frac{1}{V} \iiint_{\text{по ячейке}} f(x, y, z) \times \exp\left(-2\pi i \left[\frac{Hx}{a} + \frac{Ky}{b} + \frac{Lz}{c}\right]\right) dx dy dz, \quad (1.39)$$

где V – объем элементарной ячейки. Величина в квадратных скобках представляет собой скалярное произведение радиус-вектора \mathbf{r} и вектора обратной решетки \mathbf{H}_{HKL}^* :

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{H}_{HKL}^* = \left(\frac{x}{a} \mathbf{a} + \frac{y}{b} \mathbf{b} + \frac{z}{c} \mathbf{c}\right) \cdot (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) = \frac{Hx}{a} + \frac{Ky}{b} + \frac{Lz}{c}.$$

Поэтому, равенства (1.38) и (1.39) можно переписать в виде

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{H=-\infty}^{+\infty} \sum_{K=-\infty}^{+\infty} \sum_{L=-\infty}^{+\infty} F_{HKL} \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}_{HKL}^*), \quad (1.40)$$

$$F_{HKL} = \frac{1}{V} \int_{\text{по ячейке}} f(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}_{HKL}^*) d\mathbf{r}. \quad (1.41)$$

Последнее выражение каждому узлу обратной решетки ставит в соответствие определенный коэффициент Фурье. С учетом (1.34), легко видеть, что функция $f(\mathbf{r})$, представленная в виде ряда Фурье (1.40), действительно удовлетворяет условию трансляционной инвариантности (1.37).

1.6. Зона и правило зон

Зоной или *поясом* называют совокупность кристаллографических плоскостей, параллельных некоторому узловому ряду. Направление этого узлового ряда называется *осью зоны*. Плоскости, принадлежащие одной зоне, можно параллельно перенести так, что они будут пересекаться по одной прямой линии – оси зоны (рис. 1.12).

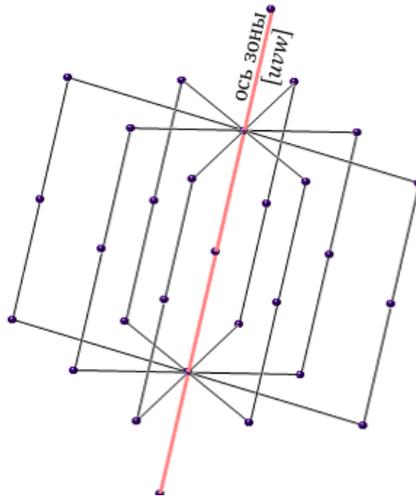


Рис. 1.12. Зона узловых плоскостей и ось зоны

Пусть $[uvw]$ – индексы направления оси зоны, в которой лежит плоскость (hkl) . Уравнение прямой, параллельной оси $[uvw]$ и проходящей через начало координат, имеет вид

$$\frac{x'}{u} = \frac{y'}{v} = \frac{z'}{w}, \quad (1.42)$$

а уравнение плоскости (hkl) , проходящей через начало координат –

$$hx' + ky' + lz' = 0. \quad (1.43)$$

Исключив из системы уравнений (1.42) и (1.43) переменные x' , y' и z' , получим условие того, что плоскость (hkl) лежит в зоне $[uvw]$ (т.е. условие параллельности узлового ряда $[uvw]$ и плоскости (hkl)):

$$hu + kv + lw = 0. \quad (1.44)$$

Это уравнение называют **правилом зон Вейса** или **уравнением зональности**.

Отметим, что правило зон (1.44) легко получить из условия перпендикулярности вектора обратной решетки $\mathbf{H}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ (перпендикулярного плоскостям (hkl)) и вектора прямой решетки $\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, направленного вдоль оси зоны $[uvw]$:

$$\mathbf{H}_{hkl}^* \cdot \mathbf{R}_{uvw} = 0.$$

Зоне плоскостей прямой решетки в обратной решетке соответствует узловая плоскость $(uvw)^*$, перпендикулярная оси зоны $[uvw]$.

Найдем теперь выражения для индексов оси зоны $[uvw]$, в которой лежат две плоскости $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$. Запишем уравнения плоскостей, проходящих через начало координат и параллельных плоскостям $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$:

$$h_1x' + k_1y' + l_1z' = 0,$$

$$h_2x' + k_2y' + l_2z' = 0.$$

Решая совместно эти уравнения, исключая сначала, например, координату x' , а затем z' , получим уравнение линии пересечения данных плоскостей:

$$\frac{x'}{k_1 l_2 - l_1 k_2} = \frac{y'}{l_1 h_2 - h_1 l_2} = \frac{z'}{h_1 k_2 - k_1 h_2}. \quad (1.45)$$

Сравнивая (1.45) и (1.43), получаем искомые выражения для индексов оси зоны:

$$\begin{aligned} u &= k_1 l_2 - l_1 k_2, \\ v &= l_1 h_2 - h_1 l_2, \\ w &= h_1 k_2 - k_1 h_2. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Для нахождения индексов u , v , w по формулам (1.46) удобно пользоваться следующим мнемоническим правилом «перекрестного умножения»:

$$\begin{array}{c} h_1 \left| \begin{array}{ccc} k_1 & l_1 & h_1 \\ & \swarrow & \searrow \\ & \swarrow & \searrow \\ & \swarrow & \searrow \end{array} \right| t_1 \\ h_2 \left| \begin{array}{ccc} k_2 & l_2 & h_2 \\ & \swarrow & \searrow \\ & \swarrow & \searrow \\ & \swarrow & \searrow \end{array} \right| t_2 \\ \hline \underbrace{\quad\quad\quad}_u \quad \underbrace{\quad\quad\quad}_v \quad \underbrace{\quad\quad\quad}_w \end{array}$$

Здесь индексы обеих плоскостей записаны дважды, после чего проведены вертикальные линии, отделяющие крайние индексы. Оставшиеся индексы перекрестно перемножаются как показано стрелками, если стрелка направлена слева направо, то произведение берется со знаком плюс, а если справа налево – то со знаком минус.

Найдем условие того, что три плоскости $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$ и $(h_3 k_3 l_3)$ принадлежат одной зоне. В этом случае система линейных однородных уравнений

$$\begin{aligned} h_1 u + k_1 v + l_1 w &= 0, \\ h_2 u + k_2 v + l_2 w &= 0, \\ h_3 u + k_3 v + l_3 w &= 0 \end{aligned}$$

должна иметь нетривиальное решение. Это условие сводится к равенству нулю определителя

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0. \quad (1.47)$$

Данное соотношение называют *условием таутозональности*.

1.7. Вычисление расстояний и углов в кристаллах

1. Длины векторов прямой и обратной решеток.

Получим формулу для вычисления длины вектора $\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ пространственной решетки:

$$|\mathbf{R}_{uvw}| = \sqrt{\mathbf{R}_{uvw} \cdot \mathbf{R}_{uvw}} = (u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uvab \cos \gamma + 2uwac \cos \beta + 2vwbc \cos \alpha)^{1/2} \quad (1.48)$$

Если u, v, w – координаты узла, ближайшего к началу координат, то величина $|\mathbf{R}_{uvw}|$ определяет *период идентичности* (т.е. расстояние между ближайшими узлами) узлового ряда $[uvw]$.

Формула (1.48) справедлива для кристаллов с произвольной формой элементарной ячейки (триклинная сингония). При наличии определенной симметрии эта формула упрощается, например, для ортогональных элементарных ячеек ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) она примет вид

$$|\mathbf{R}_{uvw}| = \sqrt{u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2}. \quad (1.49)$$

Аналогично вычисляется длина вектора $\mathbf{H}_{HKL}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$ обратной решетки:

$$|\mathbf{H}_{HKL}^*| = \sqrt{\mathbf{H}_{HKL}^* \cdot \mathbf{H}_{HKL}^*} = (H^2a^{*2} + K^2b^{*2} + L^2c^{*2} + 2HKa^*b^* \cos \gamma^* + 2HLa^*c^* \cos \beta^* + 2KLb^*c^* \cos \alpha^*)^{1/2}. \quad (1.50)$$

2. Вычисление межплоскостных расстояний.

Учитывая (1.26) и (1.50), получим

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = |\mathbf{H}_{hkl}^*|^2 = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^*.$$

Выражая согласно формулам (1.30) параметры $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ через параметры элементарной ячейки прямой решетки, получим общую формулу для вычисления межплоскостных расстояний:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\omega^2} \left(\frac{h^2}{(a/\sin \alpha)^2} + \frac{k^2}{(b/\sin \beta)^2} + \frac{l^2}{(c/\sin \gamma)^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2hl}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right), \quad (1.51)$$

где величина ω определяется формулой (1.31).

Наличие определенных соотношений между параметрами элементарной ячейки упрощает формулу (1.51). Например, для кубической сингонии ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) она примет вид

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (1.52)$$

Следует учитывать, что формула (1.51) справедлива для примитивной решетки Бравэ. В случае центрированных решеток межплоскостное расстояние может оказаться меньше, чем для соответствующей примитивной решетки. Например, в решетке ОЦК между параллельными гранями элементарной ячейки с индексами (001) находится еще одна плоскость с теми же индексами, проходящая через центр ячейки. Межплоскостное расстояние d_{001} при этом окажется в два раза меньше, чем в случае простой кубической решетки с тем же параметром a .

3. Вычисление углов между кристаллографическими направлениями и плоскостями.

Получим формулу для расчета угла φ между двумя направлениями $[u_1 v_1 w_1]$ и $[u_2 v_2 w_2]$. Этим направлениям соответствуют векторы $\mathbf{R}_{u_1 v_1 w_1} = u_1 \mathbf{a} + v_1 \mathbf{b} + w_1 \mathbf{c}$ и $\mathbf{R}_{u_2 v_2 w_2} = u_2 \mathbf{a} + v_2 \mathbf{b} + w_2 \mathbf{c}$, косинус угла между ними равен

$$\begin{aligned} \cos \varphi &= \frac{\mathbf{R}_{u_1 v_1 w_1} \cdot \mathbf{R}_{u_2 v_2 w_2}}{|\mathbf{R}_{u_1 v_1 w_1}| |\mathbf{R}_{u_2 v_2 w_2}|} = \\ &= \frac{1}{|\mathbf{R}_{u_1 v_1 w_1}| |\mathbf{R}_{u_2 v_2 w_2}|} \cdot [u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2 + \\ &\quad + (u_1 v_2 + v_1 u_2) ab \cos \gamma + (u_1 w_2 + w_1 u_2) ac \cos \beta + \\ &\quad + (v_1 w_2 + w_1 v_2) bc \cos \alpha], \end{aligned} \quad (1.53)$$

где длины векторов $|\mathbf{R}_{u_1 v_1 w_1}|$ и $|\mathbf{R}_{u_2 v_2 w_2}|$ вычисляются по формуле (1.48).

Угол θ между двумя плоскостями $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$ равен углу между нормальными к этим плоскостям. Такими нормальными являются векторы обратной решетки $\mathbf{H}_{h_1 k_1 l_1}^* = h_1 \mathbf{a}^* + k_1 \mathbf{b}^* + l_1 \mathbf{c}^*$ и $\mathbf{H}_{h_2 k_2 l_2}^* = h_2 \mathbf{a}^* + k_2 \mathbf{b}^* + l_2 \mathbf{c}^*$, таким образом,

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{\mathbf{H}_{h_1 k_1 l_1}^* \cdot \mathbf{H}_{h_2 k_2 l_2}^*}{|\mathbf{H}_{h_1 k_1 l_1}^*| |\mathbf{H}_{h_2 k_2 l_2}^*|} = \\ &= \frac{1}{|\mathbf{H}_{h_1 k_1 l_1}^*| |\mathbf{H}_{h_2 k_2 l_2}^*|} \cdot [h_1 h_2 a^{*2} + k_1 k_2 b^{*2} + l_1 l_2 c^{*2} + \\ &\quad + (h_1 k_2 + k_1 h_2) a^* b^* \cos \gamma^* + (h_1 l_2 + l_1 h_2) a^* c^* \cos \beta^* + \end{aligned}$$

$$+(k_1 l_2 + l_1 k_2) b^* c^* \cos \alpha^*]. \quad (1.54)$$

Аналогично, угол ψ между направлением $[uvw]$ и нормалью к плоскости (hkl) равен углу между вектором $\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ прямой решетки и вектором $\mathbf{H}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ обратной решетки:

$$\cos \psi = \frac{\mathbf{R}_{uvw} \cdot \mathbf{H}_{hkl}^*}{|\mathbf{R}_{uvw}| |\mathbf{H}_{hkl}^*|} = \frac{uh + vk + wl}{|\mathbf{R}_{uvw}| |\mathbf{H}_{hkl}^*|}. \quad (1.55)$$

Формулы для расчета межплоскостных расстояний и углов между плоскостями в кристаллах всех сингоний приведены в прил.

1.8. Обратная решетка и дифракция рентгеновских лучей

Рассеяние рентгеновских лучей при прохождении через кристалл будет происходить только в направлениях, которые удовлетворяют трем **уравнениям Лауэ**:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= \mathbf{S} \cdot \mathbf{a} = H\lambda, \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= \mathbf{S} \cdot \mathbf{b} = K\lambda, \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} = L\lambda, \end{aligned} \quad (1.56)$$

где $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – основные векторы решетки; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ – углы между основными векторами и падающим лучом; α, β, γ – углы между основными векторами и отраженными лучами; $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$, где \mathbf{s} и \mathbf{s}_0 – единичные векторы в направлении падающего и отраженного лучей соответственно; H, K, L – целые числа; λ – длина волны рентгеновского излучения.

Уравнения Лауэ можно получить, рассмотрев рассеяние рентгеновских лучей атомным рядом с периодом a (см. рис. 1.13). Разность хода лучей, рассеянных двумя соседними атомами, равна $\Delta = AC - DB = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}$.

Эти лучи находятся в одной фазе и дают интерференционный максимум, если разность хода равна целому числу длин волн, откуда следует первое из уравнений (1.56). Таким образом, наличие одной трансляции \mathbf{a} разрешает отражения вдоль образующих конуса с углом раствора 2α (возможные углы α определяются из (1.56): $\cos \alpha = \cos \alpha_0 + H\lambda/a$). Пространственная решетка, кроме трансляции \mathbf{a} , содержит множество других трансляций $\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, для каждой из которых должно выполняться аналогичное условие – произведение $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{R}_{mnp}$ должно быть целым числом. Для этого достаточно, чтобы такое

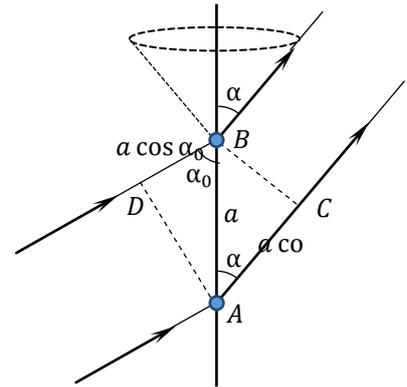


Рис. 1.13. К выводу уравнений Лауэ

условие выполнялось для тройки некопланарных трансляций \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} (уравнения (1.56)).

Умножив первое из уравнений (1.56) на \mathbf{a}^* , второе на \mathbf{b}^* и третье на \mathbf{c}^* и просуммировав эти уравнения с учетом (1.18) и (1.35), получим вместо трех уравнений Лауэ одно векторное уравнение, которое определяет координаты интерференционных максимумов в обратном пространстве:

$$\frac{\mathbf{S}}{\lambda} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{H}_{HKL}^*, \quad (1.57)$$

где $\mathbf{H}_{HKL}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$ – вектор обратной решетки.

Уравнение (1.57) называют *интерференционным уравнением*. Из него следует, что интерференция рентгеновских лучей, рассеянных кристаллической решеткой, происходит в том случае, когда вектор рассеяния $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$, деленный на длину волны λ , совпадает с вектором обратной решетки \mathbf{H}_{HKL}^* .

Условие возникновения интерференционного максимума при отражении рентгеновских лучей параллельными атомными плоскостями (hkl) задается *формулой Вульфа-Брэгга*:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (1.58)$$

где θ – угол между плоскостью (hkl) и падающим (или отраженным) лучом, d_{hkl} – межплоскостное расстояние, n – целое число, называемое порядком отражения.

Покажем, что формула Вульфа-Брэгга следует из интерференционного уравнения (1.57). Проведем плоскость, которая делит пополам угол между векторами \mathbf{s} и \mathbf{s}_0 (рис. 1.14). Эта плоскость будет кристаллографической плоскостью (hkl) , так как она перпендикулярна вектору \mathbf{S} , параллельному радиус-вектору некоторого узла обратной решетки \mathbf{H}_{HKL}^* . Как видно из рис. 1.14, $|\mathbf{S}| = 2 \sin \theta$. С другой стороны, согласно (1.57), $|\mathbf{S}|/\lambda = |\mathbf{H}_{HKL}^*| = n/d_{hkl}$, таким образом, мы приходим к формуле (1.58).

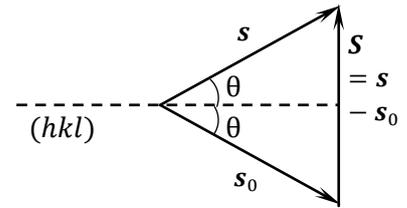


Рис. 1.14. К выводу формулы Вульфа-Брэгга

Интерференционное уравнение (1.57) допускает простую геометрическую интерпретацию. Поместим конец вектора \mathbf{s}_0/λ в начальную точку O обратной решетки и вокруг начала M этого вектора опишем сферу радиусом $1/\lambda$ (рис. 1.15). Такую сферу называют *сферой рассеяния* или *сферой Эвальда*. Для существования направлений \mathbf{s} , удовлетворяющих интерференционному уравнению, необходимо, чтобы некоторый узел P обратной решетки оказался на поверхности сферы Эвальда.

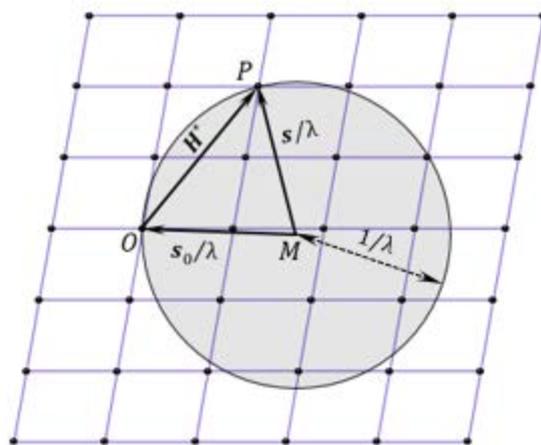


Рис. 1.15. Сфера Эвальда

В общем случае сфера Эвальда не пересекает узлы обратной решетки, т.е. интерференционное уравнение не имеет решений и дифракционная картина наблюдаться не будет. Для получения дифракционной картины необходимо использовать либо переменную длину волны λ , либо переменный угол падения. В соответствии с этим, существуют три основных метода рентгеноструктурного анализа:

- **метод Лауэ**, в котором используется излучение сплошного спектра, исследуемый образец – монокристалл;
- **метод вращения монокристалла**, в котором используется монохроматическое излучение и переменный угол падения за счет вращения монокристалла вокруг фиксированных осей;
- **порошковый метод** (метод Дебая-Шеррера), используется монохроматическое излучение, исследуемый образец – порошок или поликристалл, хаотичная ориентация зерен обеспечивает переменный угол падения.

1.9. Задачи

Пространственная решетка

1. На рис. 1.16 показана двумерная «структура пчелиных сот» (атомная структура плоских слоев в графите). Объяснить, почему такая система точек не является решеткой Бравэ. Определить соответствующую данной структуре решетку Бравэ, выбрать одним из возможных способов элементарную ячейку и указать координаты атомов базиса.

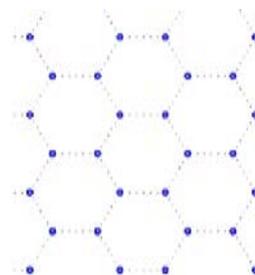


Рис. 1.16

2. Доказать, что объем элементарной ячейки выражается через ее параметры a , b , c , α , β , γ формулой (1.2).

[Решение. В некоторой прямоугольной системе координат объем элементарной ячейки выражается через компоненты основных векторов трансляций в виде определителя:

$$V = \mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}] = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix}.$$

Возведя его в квадрат и используя свойства определителя, получим

$$\begin{aligned} V^2 &= \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} a_x a_x + a_y a_y + a_z a_z & a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z & a_x c_x + a_y c_y + a_z c_z \\ a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z & b_x b_x + b_y b_y + b_z b_z & b_x c_x + b_y c_y + b_z c_z \\ a_x c_x + a_y c_y + a_z c_z & b_x c_x + b_y c_y + b_z c_z & c_x c_x + c_y c_y + c_z c_z \end{vmatrix} \end{aligned}$$

или

$$V^2 = \begin{vmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{vmatrix}.$$

Раскрыв этот определитель, получим формулу (1.2)].

3. Показать математически, что основные векторы вида (см. рис. 1.17)

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \frac{a}{2} (-\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), \\ \mathbf{b} &= \frac{a}{2} (\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), \\ \mathbf{c} &= \frac{a}{2} (\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z) \end{aligned}$$

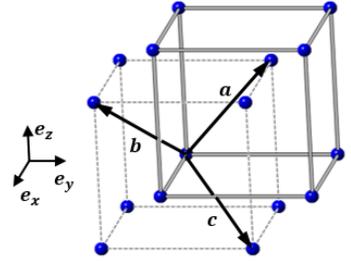


Рис. 1.17

порождают ОЦК решетку Бравэ с параметром a ($\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ – попарно ортогональные единичные векторы).

[Решение. В данном случае вектор решетки $\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ можно привести к виду

$\mathbf{R}_{mnp} = a(-m\mathbf{e}_x - n\mathbf{e}_y - p\mathbf{e}_z) + a(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \cdot (m + n + p)/2$. Возможны два случая – когда сумма $m + n + p$ четная и когда нечетная:

1) $m + n + p = 2k$, тогда

$$\mathbf{R}_{mnp} = a[(k - m)\mathbf{e}_x + (k - n)\mathbf{e}_y + (k - p)\mathbf{e}_z]; \quad (1.59)$$

2) $m + n + p = 2k + 1$, тогда

$$\mathbf{R}_{mnp} = a[(k - m)\mathbf{e}_x + (k - n)\mathbf{e}_y + (k - p)\mathbf{e}_z] + \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z). \quad (1.60)$$

Векторы (1.59) и (1.60) образуют две встроены друг в друга простые кубические решетки с параметром a , смещенные друг относительно друга на половину диагонали куба, т.е. образуют ОЦК решетку].

4. Показать, что «идеальное» соотношение c/a для ГПУ решетки равно $\sqrt{8/3} \approx 1.633$.

5. Коэффициент компактности η решетки определяется как отношение объема, занимаемого атомами (сферами) в элементарной ячейке, к объему этой ячейки:

$$\eta = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{n}{V},$$

где n – число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, V – объем элементарной ячейки, R – радиус атома, который принимается равным половине расстояния между центрами ближайших атомов. Определить коэффициент компактности для решеток простой кубической, ОЦК, ГЦК, ГПУ и алмаза.

Кристаллографические индексы

6. На рис. 1.18 показан фрагмент кубической решетки. Найти:

- 1) индексы узлов 3, 7, 19 и 25, если начало координат совпадает с узлом 5;
- 2) индексы узловых рядов, проходящих через узлы: а) 1 и 9; б) 3 и 23; в) 13 и 9;
- 3) индексы плоскостей, проходящих через узлы: а) 1, 4, 5; б) 3, 7, 19; в) 15, 21, 16.

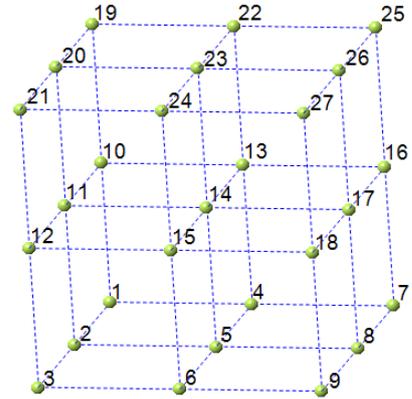


Рис. 1.18

7. В пределах элементарной ячейки кубического кристалла изобразить плоскости (011) и $(2\bar{1}3)$ и направления $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[210]$, $[132]$.

8. Доказать, что в примитивной решетке параллельные плоскости (hkl) делят телесную диагональ элементарной ячейки на $h + k + l$ частей, а диагонали граней элементарной ячейки – на $k + l$, $l + h$ и $k + h$ частей.

9. Найти индексы узлового ряда, проходящего через узлы $[[312]]$ и $[[10\bar{1}]]$.

10. Найти индексы плоскости, проходящей через узлы $[[0\bar{1}1]]$, $[[3\bar{2}0]]$ и $[[30\bar{2}]]$.

11. Узловая плоскость отсекает на осях координат отрезки, равные $3a$, b , $2c$. Определить ее индексы.

12. Найти индексы узлов, принадлежащих узловому ряду с индексами $[uvw]$, проходящему через узел $[[u_1 v_1 w_1]]$. [Ответ: $[[u_1 + nu, v_1 + nv, w_1 + nw]]$, где n – целое число].

13. Доказать, что первые три индекса Бравэ узловой плоскости (hkl) связаны соотношением $h + k + l = 0$.

14. В шестигранной призме решетки ГПУ (рис. 1.19) изобразить направления $[11\bar{2}0]$ и $[20\bar{2}3]$, а также обозначить плоскости (0001) , $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ и $(11\bar{2}2)$.

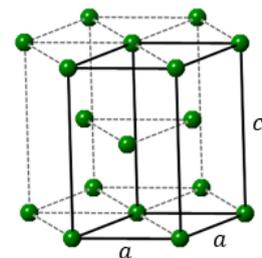


Рис. 1.19

15. Рассмотрим переход от «старой» кристаллографической системы координат с базисом \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} к «новой» системе координат с базисом \mathbf{a}' , \mathbf{b}' , \mathbf{c}' . Новые базисные векторы можно разложить по старым базисным векторам и наоборот:

$$\begin{aligned}
\mathbf{a}' &= \alpha_{11}\mathbf{a} + \alpha_{12}\mathbf{b} + \alpha_{13}\mathbf{c}, & \mathbf{a} &= \beta_{11}\mathbf{a}' + \beta_{12}\mathbf{b}' + \beta_{13}\mathbf{c}', \\
\mathbf{b}' &= \alpha_{21}\mathbf{a} + \alpha_{22}\mathbf{b} + \alpha_{23}\mathbf{c}, & \mathbf{b} &= \beta_{21}\mathbf{a}' + \beta_{22}\mathbf{b}' + \beta_{23}\mathbf{c}', \\
\mathbf{c}' &= \alpha_{31}\mathbf{a} + \alpha_{32}\mathbf{b} + \alpha_{33}\mathbf{c}; & \mathbf{c} &= \beta_{31}\mathbf{a}' + \beta_{32}\mathbf{b}' + \beta_{33}\mathbf{c}'.
\end{aligned}$$

Матрицы «прямого» и «обратного» преобразований (α_{ij}) и (β_{ij}) , как легко показать, взаимно обратные. Доказать, что при переходе к новой системе координат:

а) индексы направлений $[uvw]$ (а также координаты узлов решетки) преобразуются по формулам

$$\begin{aligned}
u' &= \beta_{11}u + \beta_{21}v + \beta_{31}w, \\
v' &= \beta_{12}u + \beta_{22}v + \beta_{32}w, \\
w' &= \beta_{13}u + \beta_{23}v + \beta_{33}w;
\end{aligned}$$

б) индексы плоскостей (hkl) преобразуются по формулам

$$\begin{aligned}
h' &= \alpha_{11}h + \alpha_{12}k + \alpha_{13}l, \\
k' &= \alpha_{21}h + \alpha_{22}k + \alpha_{23}l, \\
l' &= \alpha_{31}h + \alpha_{32}k + \alpha_{33}l;
\end{aligned}$$

в) объемы новой и старой элементарных ячеек связаны соотношением

$$V'/V = \det(\alpha_{ij}).$$

16. В гексагональном кристалле осуществлен переход к т. н. ортогексагональной системе координат с базисными векторами $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a} + \mathbf{b}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$. Определить параметры новой элементарной ячейки и соотношение между объемами старой и новой ячеек. Является ли новая ячейка примитивной? Установить закон преобразования координат узлов.

Обратная решетка, расчетные формулы кристаллографии

17. Показать, что в кубическом кристалле любая плоскость (hkl) перпендикулярна направлению $[hkl]$ (иначе говоря, направление $[hkl]^*$ в обратной решетке совпадает с направлением $[hkl]$ в прямой решетке).

18. Найти направляющие косинусы нормали к плоскости (hkl) для кубического кристалла.

19. Найти направляющие косинусы нормали к плоскости (hkl) для ромбического кристалла с параметрами элементарной ячейки a , b , c .

20. Показать, что для тетрагонального кристалла совпадение направлений векторов прямой и обратной решеток имеет место только для плоскостей $(hk0)$ и направлений $[hk0]$, а также (001) и $[001]$.

21. Показать, что для ГЦК решетки обратной будет ОЦК решетка.

22. Получить формулу для вычисления расстояния между узлами

$[[m_1 n_1 p_1]]$ и $[[m_2 n_2 p_2]]$ в тетрагональном кристалле с известными параметрами a и c .

23. Показать, что в тетрагональном кристалле угловые соотношения между узловыми рядами и плоскостями зависят только от индексов направлений и плоскостей и отношения параметров элементарной ячейки c/a . Указать, для каких направлений и плоскостей угловые соотношения не зависят от параметров элементарной ячейки.

24. Найти соотношение c/a для тетрагонального кристалла, если угол между плоскостями (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$ равен φ [Ответ: $\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}$].

Зоны и правило зон

25. Плоскости $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$ и $(h_3 k_3 l_3)$ образуют зону. Показать, что плоскости $(h_1 + k_1 k_1 l_1)$, $(h_2 + k_2 k_2 l_2)$ и $(h_3 + k_3 k_3 l_3)$ также образуют зону.

26. Показать, что плоскости (311) , (111) и (012) образуют зону. Найти индексы оси зоны и указать соотношения между индексами плоскостей, также входящих в эту зону.

27. Какие плоскости входят в зону с осью $[10\bar{2}]$?

28. Найти индексы ряда, по которому пересекаются плоскости (132) и (321) .

29. Какую плоскость образуют узловые ряды $[\bar{1}\bar{1}1]$ и $[132]$?

30. Построить узловую сетку обратной решетки кубического кристалла, которая отвечает зоне с осью $[111]$.

31. Построить узловую сетку обратной решетки моноклинного кристалла с осью зоны $[100]$.

2. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ

2.1. Основы метода и используемое оборудование

Рентгеновская дифрактометрия (РД) – это современный метод определения фазового состава (качественного и количественного) и структурного состояния материалов. Основными достоинствами метода являются:

- 1) простота пробоподготовки,
- 2) относительная экспрессность,
- 3) неразрушающий контроль,
- 4) возможность проведения эксперимента при различных внешних условиях (температура, давление, газовая среда),

Метод РД основан на исследовании углового распределения интенсивности дифрагированного на образцах (преимущественно кристаллических) излучения и последующей расшифровке полученных данных – дифрактограмм.

Дифракционный эксперимент проводят с помощью специального прибора – рентгеновского дифрактометра.

Рентгеновский дифрактометр состоит из следующих основных частей:

- 1) Источник рентгеновского излучения (РИ).

Основным лабораторным источником РИ является рентгеновская трубка.

В настоящее время наиболее широко используются два типа рентгеновских трубок: герметичная запаянная трубка (наиболее распространена) и трубка с вращающимся анодом (используется значительно реже). Герметичная трубка состоит из неподвижного анода в паре с катодом которые помещены в стеклянный или керамический контейнер, герметизированный под высоким вакуумом. Рентгеновская трубка в сборе - простое и не требующее особенного обслуживания устройство. Общая эффективность рентгеновской трубки очень низкая – не более 1%, т.к. большая часть энергии, поступающей в трубку, превращается в тепло, поэтому анод необходимо постоянно охлаждать водой, чтобы избежать его расплавления. Таким образом, входная мощность герметичной рентгеновской трубки (от ~ 0,5 до 3 кВт) ограничена способностью трубки рассеивать тепло. Дополнительные потери интенсивности возникают при монохроматизации и коллимации пучка. В рентгеновской трубке электроны испускаются катодом, обычно электрически нагретой вольфрамовой нитью, и ускоряются по направлению к аноду за счет высокого электростатического напряжения (от 30 до 60 кВ), поддерживаемого между катодом и анодом. Типичный ток в запаянной трубке составляет от 10 до 50 мА. Рентгеновские лучи генерируются ударами электронов высокой энергии о металлическую мишень водоохлаждаемого анода, и они выходят из трубки через бериллиевые (Be) окна.

В качестве материала анода используют Cu, Co, Fe, Cr, Ni, Mo и др. Выбор материала анода обусловлен длиной волны характеристического излучения

соответствующего материала, наиболее подходящего для решения задач эксперимента. Наиболее удобным материалом анода трубки для задач фазового анализа является медь.

Стандартная герметичная трубка имеет четыре окна, расположенных на угловом расстоянии 90° друг от друга по окружности цилиндрического корпуса. Одна пара противоположных окон соответствует точечно-сфокусированному пучку, который в основном используется при дифракции на монокристаллах, а вторая пара окон дает линейно-сфокусированный пучок, который обычно используется в приложениях для порошковой дифракции. Учитывая геометрию рентгеновской трубки, интенсивности как точечного, так и линейно-сфокусированного пучков почти идентичны, но их яркость разная: точечный фокус ярче линейного. Использование линейного фокуса при порошковой дифракции оправдано необходимостью удерживать как можно больше частиц в облучаемом объеме образца. Проекция рентгеновского пучка обычно имеет ширину от 0,1 до 0,2 мм и длину от 8 до 12 мм. Точечная фокусировка используется при дифракции на монокристалле, поскольку типичный размер образца невелик (от 0,1 до 1 мм). Таким образом, высокая яркость точечно сфокусированного луча позволяет достичь высокой интенсивности рассеяния в эксперименте по дифракции на монокристалле. В последнее время некоторые производители рентгеновского оборудования начали использовать так называемые герметичные рентгеновские трубки с микрофокусом. Из-за очень малого размера фокального пятна, от десятков до сотен микрон, потребляемая мощность этих трубок на два порядка ниже по сравнению с обычными герметичными трубками. Из-за этого микрофокусные трубки имеют воздушное охлаждение и, соответственно, длительный срок службы, но при этом производят яркие рентгеновские лучи, сопоставимые с лучами систем с вращающимся анодом. Эти трубки находят применение в дифракции монокристаллов, в том числе белков, но их использование в порошковой дифракции остается ограниченным из-за небольшого поперечного сечения луча.

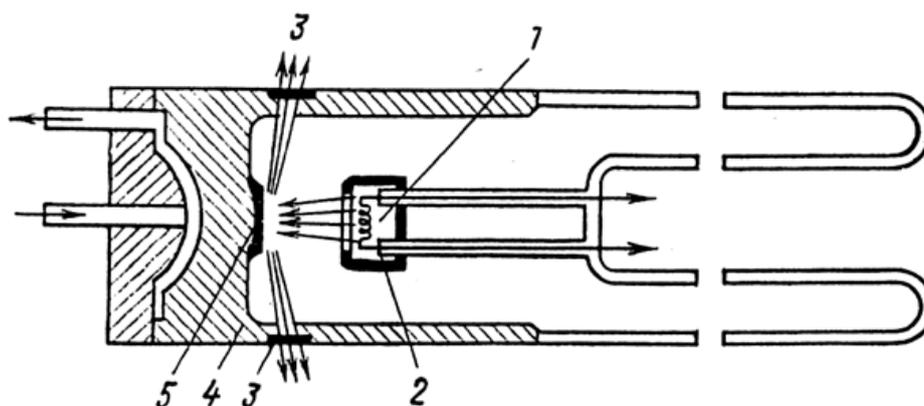


Рис. 2.1. Схема рентгеновской трубки БСВ-2:
1 – нить катода; 2 – фокусирующий колпачок; 3 – окно для выпуска рентгеновских лучей; 4 – защитный цилиндр; 5 – зеркало анода

Электрические характеристики рентгеновских трубок:

I_T – анодный ток;

I_H – ток накала

U_A – ускоряющее напряжение, приложенное к трубке (анодное напряжение).

Графики зависимости $I_T = f(I_H)$ и $I_H = f(U_A)$ показаны на рис. 2.2. Ток эмиссии появляется при достижении I_H определенной величины, соответствующей температуре вольфрамовой нити порядка 2000-2100 °С; дальнейшее увеличение тока накала также увеличивает температуру и ток эмиссии (рис. 2.2 а). При низких напряжениях и постоянном токе накала на анод попадает только небольшая часть эмиссионных электронов, тем большая, чем больше анодное напряжение. При некотором напряжении, зависящем от тока накала, все электроны эмиссии попадают на анод (режим насыщения). Ток насыщения тем выше, чем больше ток накала (рис. 2.2 б).

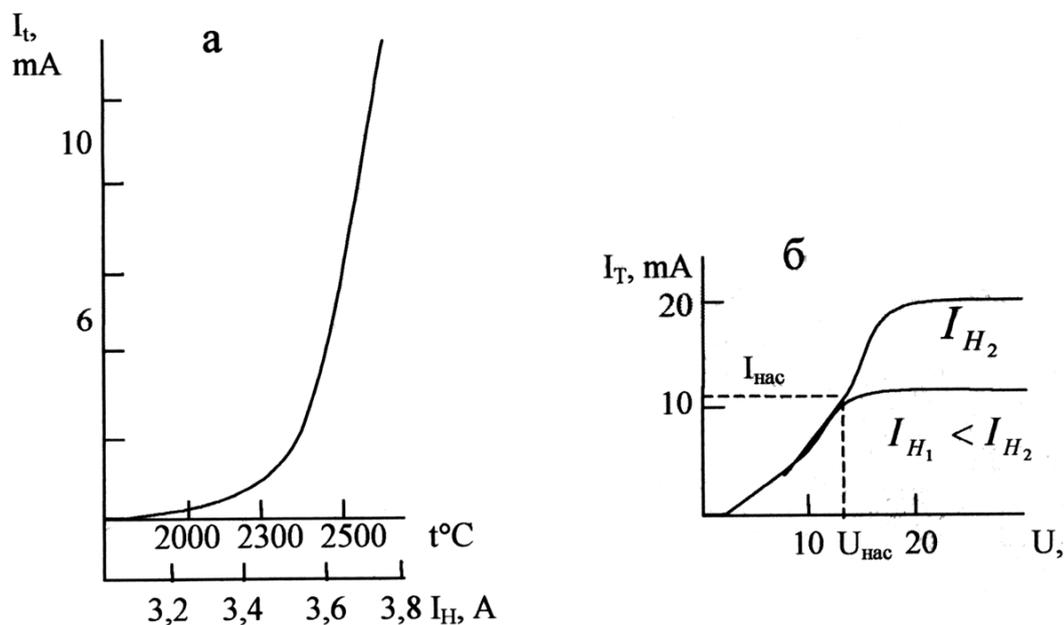


Рис. 2.2. График зависимости эмиссионного тока I_T в рентгеновской трубке от температуры нити накала (силы тока накала) (а), и зависимость I_T от анодного напряжения (б)

В дифрактометре D2 PHASER в качестве источника используется отпаянная рентгеновская трубка с линейным фокусом (12 x 0,4 мм), заземленным анодом и керамическим корпусом. Анод трубки медный ($\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1,541 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha_2) = 1,544 \text{ \AA}$). Максимальная мощность трубки 300 Вт.

2) Рентгеновская оптика для формирования первичного и вторичного (дифрагированного) пучков.

Рентгеновская оптика необходима для коллимации, монохроматизации пучка РИ, а также преобразования расходящегося пучка в параллельный/сходящийся (используется в так называемых рентгеновских зеркалах).

Коллимация пучка производится двумя типами устройств: стандартными щелевыми устройствами для ограничения расходимости пучка и, т.н. коллиматорами Соллера (набор тонких параллельных пластинок) для устранения расходимости пучка без уменьшения его размера. Одновременное использование щелей и коллиматоров Соллера позволяет уменьшить расходимость рентгеновского пучка в двух плоскостях и часто применяется для экспериментов с линейным фокусом (порошковая дифракция). Классическая рентгеновская оптическая схема, включающая в себя 4 щели и 2 коллиматора Соллера приведена на рис. 2.3.

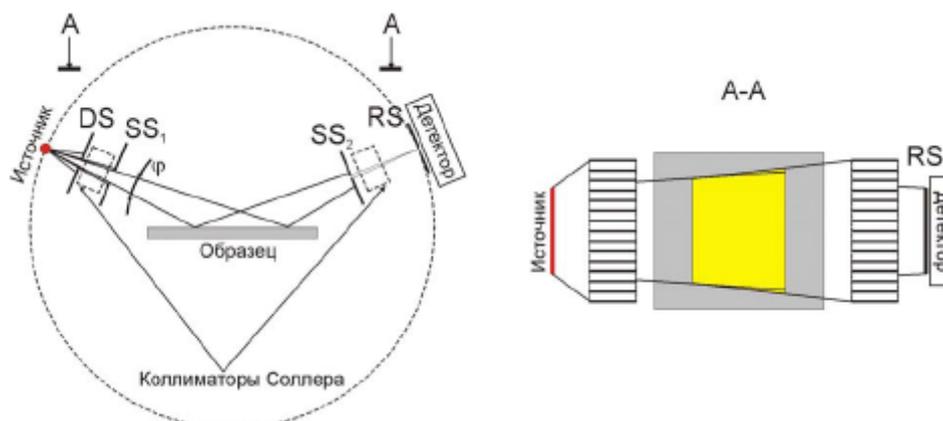


Рис. 2.3. Оптическая схема для геометрии «на отражение»: DS (DivergenceSlit), SS (ScatterSlit) – щели пространственно ограничивающие пучок, RS (ReceivingSlit) – приемная щель

Взаимное расположение рентгеновской трубки, перечисленных оптических элементов, образца и детектора называют геометрией съемки. Чаще всего используются две геометрии: Брегга-Брентано и Зеемана-Болина.

В наиболее часто используемой в коммерческих дифрактометрах геометрии Брегга-Брентано образец расположен в центре окружности гониометра. Существуют варианты реализации геометрии Брегга-Брентано «на отражение» и «на просвет» (рис. 2.4) для сильно и слабопоглощающих рентгеновское излучение образцов соответственно.

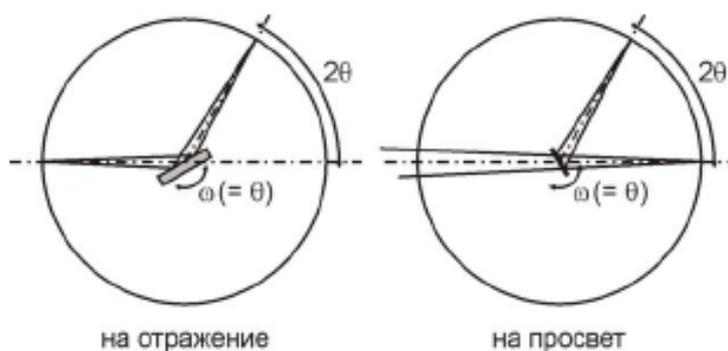


Рис. 2.4. Геометрия Брегга-Брентано в вариантах «на отражение» и «на просвет»

В геометрии Брегга-Брентано фокусирование происходит за счет одновременного поворота образца (ось ω) и детектора (ось θ) на половину дифракционного угла (2θ); такая геометрия называется «геометрией $\omega/2\theta$ », или симметричной дифракцией. В современных приборах реализован более удобный тип такой геометрии – неподвижный образец в совокупности с подвижными источником и детектором – « θ - θ геометрия».

Оптическая схема и ее исполнение в дифрактометре D2 PHASER приведена на рисунках 2.5, 2.6. В дифрактометре применяется геометрия Брегга-Брентано «на отражение» в варианте θ - θ , т.е. и трубка, и детектор движутся симметрично относительно неподвижного образца.

Излучение рентгеновской трубки (рис. 2.5) попадает на образец в центре гониометра. Прямая (b) показывает направление падающего пучка. Первичный пучок падает на образец и дифрагируется на кристаллической решетке. Дифрагированный пучок регистрируется детектором рентгеновского излучения (k). Угловые положения и интенсивности дифракционных пиков являются характеристикой кристаллической структуры образца. Порошковые материалы в процессе съемки вращаются с постоянной угловой скоростью вокруг оси (j) (рис. 2.5, 2.7) для уменьшения текстурного эффекта, который влечет появление паразитных относительных интенсивностей. Ось вращения образца (j) перпендикулярна оси гониометра и является биссектрисой угла между падающим и дифрагированным пучком.

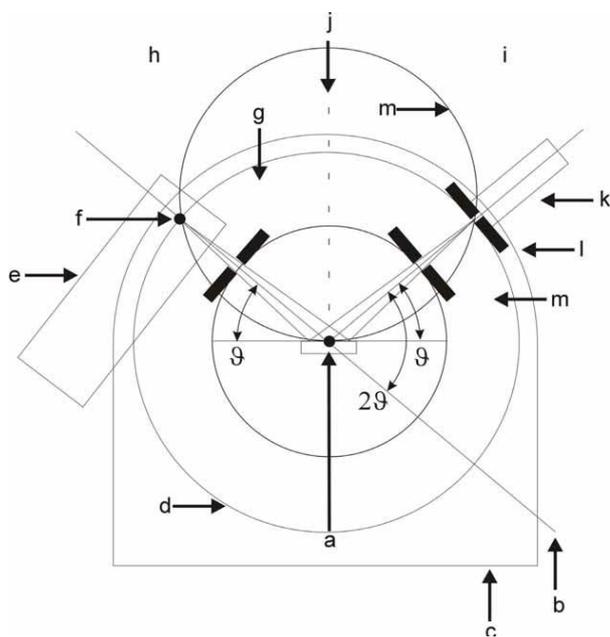


Рис. 2.5. Оптическая схема дифрактометра D2 PHASER:

a – центр гониометра; b – образец; c – гониометр; d – измерительная окружность; e – трубка; f – фокус; g – расходящаяся щель; h – первичная ветвь; i – вторичная ветвь; j – ось вращения; k – линейный детектор; l – щель детектора; m – противорассеивающая щель (предназначена для уменьшения фона)

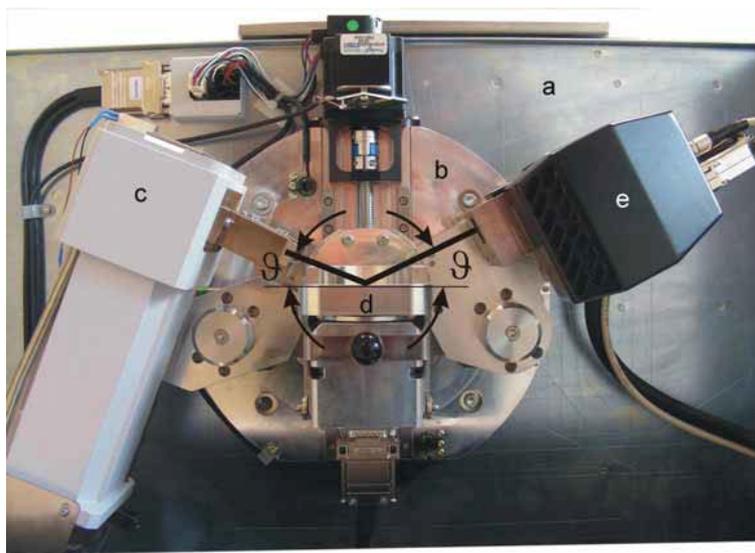


Рис. 2.6. Гониометр системы D2 PHASER:
 а – станина гониометра; b – крепежная пластина; с – трубка;
 d – прободержатель; e – детектор LYNXEYE

В процессе измерения характеристической дифрактограммы поликристаллической пробы, детектор и рентгеновская трубка (рис. 2.5) вращаются вокруг центра гониометра (а) под углом θ к поверхности пробы (геометрия θ - θ). Фокус трубки (f), центр гониометра (а) и апертура детектора (l) определяют измерительную окружность (d на рис. 2.5). Фокусирующую окружность (m на рис. 5) формируют фокус трубки (f), центр гониометра (а) и апертура детектора (l). Поверхность пробы является касательной к данной окружности. Диаметр фокусирующей окружности изменяется при вращении в геометрии θ - θ , диаметр измерительной окружности остается постоянным.



Рис. 2.7. Схема оси вращения образца, перпендикулярной его поверхности

Для оптимальной фокусировки образец должен являться сегментом фоку-

сирующей окружности. На практике поверхность образца представляет собой плоскость, и данное условие выполняется в определенном приближении. Соответственно, чем больше диаметр фокусирующей окружности (на малых углах 2θ), тем ближе приближение, условие фокусировки выполняется лучше.

Первичная и вторичная ветви дифрактометра D2 PHASER оборудованы системами щелей Соллера (рис. 2.8 а). Продольные щели Соллера в гнездах первичной и вторичной системы щелей уменьшают расходимость излучения в продольном направлении и позволяют существенно улучшить разрешение. Угловой размер первичной щели Соллера должен совпадать с угловым размером вторичной для получения оптимального разрешения. Между щелями Соллера располагаются противорассеивающие щели, щели детектора, абсорбера или фильтра (рис. 2.8).

Между системами щелей предусмотрено дополнительное гнездо для фильтра или абсорбера. Абсорберы (рис. 2.8 с) необходимы для уменьшения частоты импульсов в процессе регулировки прямого пучка, а также для защиты детектора при работе с прямым пучком.

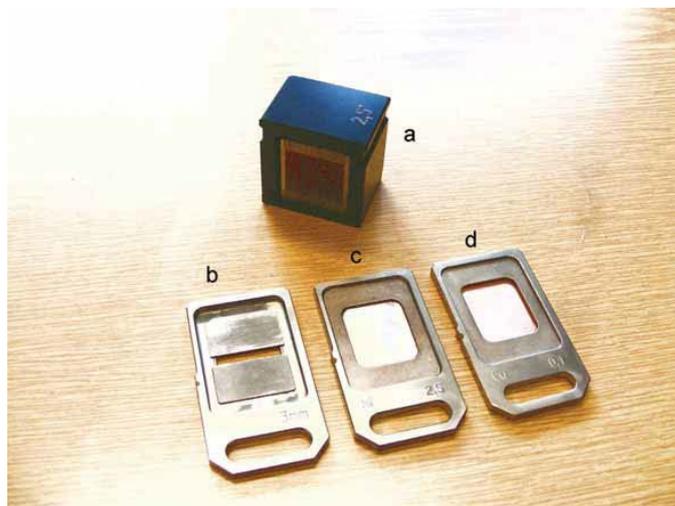


Рис. 2.8. Щель Соллера (а), щель (b), абсорбер (с) и фильтр (d) для линейного детектора

Для подавления паразитного K_{β} -излучения используется K_{β} -фильтр (рис. 2.8d). Фильтр устанавливается в гнездо системы щели для точечного детектора. Материал фильтра зависит от типа характеристического излучения.

3) Монохроматор – устройство, для выделения определенной характеристической линии из спектра излучения рентгеновской трубки

4) Держатель образцов (предметный столик).

5) Детектор дифрагированного излучения

Для регистрации рентгеновских лучей могут применяться фотографический, люминесцентный, и ионизационный методы.

В современных рентгеновских дифрактометрах обычно используются

сцинтилляционные детекторы. Данный тип детектора состоит из люминесцирующего кристалла-сцинтиллятора (NaI или KI с примесью активатора, например Tl) и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Квант РИ, попадая в кристалл, выбивает фотоэлектрон, который за счет движения в кристалле ионизирует другие атомы. Ионизированные атомы испускают кванты излучения в области видимого спектра (производят вспышку – сцинтилляцию). Таким образом, в кристалле происходит преобразование кванта рентгеновского излучения в световой. Далее свет, попадая в ФЭУ, выбивает следующие фотоэлектроны, которые умножаются последовательно расположенными электродами (динодами), усиливаясь до 10^8 раз, что соответствует току в 10^{-6} А.

б) Г о н и о м е т р – устройство, управляющее относительным движением трубки, образца, детектора и элементов оптики.

2.2. Профильный анализ

Получаемые на дифрактометре экспериментальные данные – дифрактограммы обычно записаны в виде текстового файла состоящего из нескольких столбцов: обычно $\{2\theta_k, I_k, \sigma\}_N$, где N - число строк, $k = 1 \div N$ определяется в соответствии с заданным угловым интервалом и величиной углового диапазона сканирования (шага сканирования), $\sigma = \sqrt{I_k}$, погрешность определения интенсивности.

При отображении дифрактограммы в виде графика зависимости $I=f(2\theta)$, можно увидеть, что для определенных величин 2θ наблюдаются острые максимумы интенсивности (рефлексы).

Точное определение параметров дифракционных максимумов (углового положения, интенсивности, ширины и др.) выполняется на этапе предварительной обработки дифрактограммы и необходимо для фазового анализа (качественного и количественного), а также для расчета кристаллографических параметров кристаллических фаз (параметров кристаллической решетки).

Среди параметров рефлекса выделяют следующие (рис. 2.9):

- 1) Абсолютная интенсивность I_{abs} .
- 2) Интегральная интенсивность I_{int} (площадь под кривой).
- 3) Положение рефлекса $2\theta_i$ (положение рефлекса i есть координата $2\theta_i$ его центра тяжести).

Положение рефлекса определяется из известного закона Вульфа-Брэгга как функция длины волны используемого излучения (λ) и межплоскостного расстояния (d_{hkl}):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (2.1)$$

- 4) Ширина на половине абсолютной высоты (FWHM).

5) Интегральная полуширина β – величина равная отношению интегральной интенсивности (площади под кривой) рефлекса к его абсолютной интен-

сивности.

б) Фоновая линия (фон), которая непосредственно не относится к рефлексу, но ее положение учитывается при вычислении всех основных параметров рефлекса (например от нее (не от 0!) отсчитывается абсолютная интенсивность).

Для повышения точности определения основных параметров рефлексов в настоящее время используют особую математическую процедуру – профильный анализ. Профильный анализ основан на моделировании дифрактограммы суммой специальных профильных функций для фона $B(2\theta)$ и отдельных рефлексов $P_i(2\theta_i, I_i, H_i, 2\theta)$:

$$I_{theor}(2\theta) = B(2\theta) + \sum_i P_i(2\theta_i, I_i, H_i, 2\theta), \quad (2.2)$$

где i – некоторый порядковый номер рефлекса на дифрактограмме.

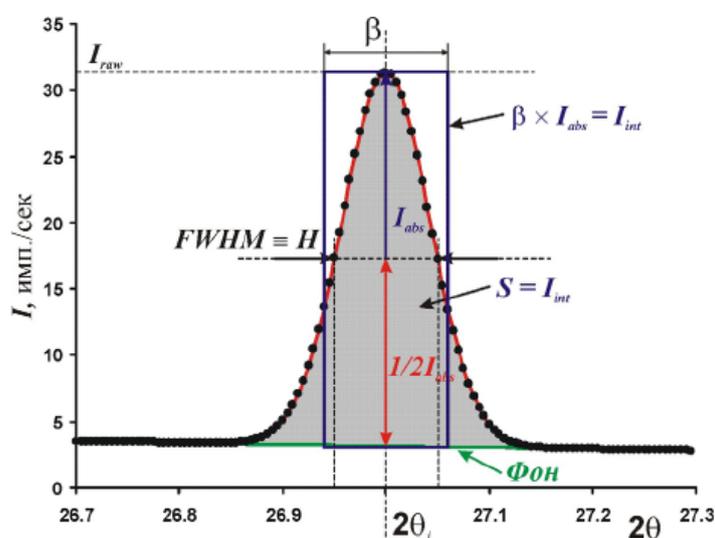


Рис. 2.9. Общий вид рентгеновского рефлекса

В качестве профильных функций рефлексов обычно используют две базовые функции: функцию Гаусса и функцию Лоренца. Фон обычно моделируют полиномами Чебышева или Лежандра.

Реальная форма рентгеновских максимумов обычно несколько отличается от формы Лоренца и Гаусса (чаще всего является их суперпозицией), поэтому при обработке спектров применяют особые профильные функции: функцию псевдо-Войта (P-V), или функцию Пирсона (P-VII), являющимися комбинациями базовых (линейной и экспоненциальной соответственно).

В первом приближении можно считать рефлекс сверткой функции инструмента и функции образца. В настоящее время принято связывать гауссовскую компоненту профиля с вкладом инструмента, а лоренцевскую с вкладом образца.

В современных приборах вклад инструмента по сравнению с вкладом образца невелик, поэтому профили близки к лоренцевской функции.

Большинство современных дифрактометров оснащено программным

обеспечением, позволяющим автоматически проводить соответствующую обработку. Пример подобной обработки приведен на рис. 2.10.

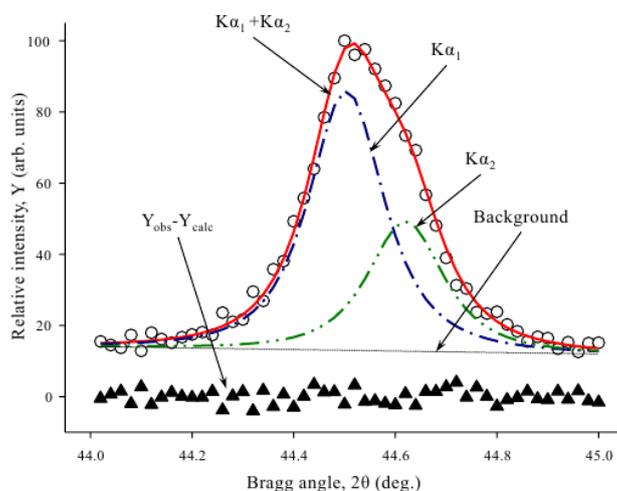


Рис. 2.10. Пример обработки экспериментальных точек (кружки) функций Пирсона, двумя брэгговскими рефлексами, соответствующими $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ компонентам излучения рентгеновской трубки (треугольниками обозначен разностный спектр)

Критерием достоверности обработки служит разностный спектр, который должен стремиться к прямой без существенных выбросов.

2.3. Качественный рентгенофазовый анализ

После предварительной обработки дифрактограммы приступают к поиску соответствующих фаз в базе данных дифракционных стандартов. Существует несколько методов поиска соответствий:

1) Автоматический (по всем рефлексам).

В данном способе поиска программа анализирует совпадение набора рефлексов из карточек базы данных набору экспериментальных рефлексов. В большинстве программ для автоматического поиска необходимо указать ряд параметров, для успешного поиска соответствия:

а. Окно отклонения (в единицах 2θ) – типичное значение составляет $0,05-0,10^\circ 2\theta$. Совпадение положения экспериментального рефлекса со стандартным считается успешным при разнице в угловом положении не превышающем размер окна отклонения.

б. Минимальное количество максимумов из карточки базы стандартов данной фазы, которое должно совпасть с наблюдаемыми в эксперименте.

в. Учитываемая минимальная относительная интенсивность максимума (этот вариант позволяет не принимать во внимание рефлексы малой интенсивности стандартов и/или эксперимента в ходе автоматического поиска).

г. Максимальное количество максимумов стандарта из базы, не совпав-

ших с экспериментальными на дифрактограмме.

Результаты поиска сортируются по критерию совпадения, показывающему качество совпадения экспериментальной и стандартной дифрактограмм.

2) Поиск по наиболее сильным рефлексам (метод Ханавальта).

Метод Ханавальта основан на сравнении положения наиболее интенсивных (например, с относительной интенсивностью $> 50\%$) максимумов стандарта с заданным угловым положением или межплоскостным расстоянием. Результаты программа сортирует по степени совпадения и карточке стандарта.

В связи с тем, что база содержит большое количество каточек индивидуальных соединений (>300000), то для получения более релевантных результатов указанные методы сочетают с другими ограничениями. Одним из основных типов подобных ограничений является указание возможного элементного состава исследуемого образца.

Элементный состав указывают строго (т.е. предполагается присутствие всех указанных элементов, и никаких других), или с некоторой возможностью выбора (применяя логические выражения). Например, запрос «(Ca AND Al AND Si AND O) ONLY» ограничит поиск по базе только сложными оксидами кальция, кремния и алюминия, а запрос «Ca OR Al OR O» приведет к получения списка кандидатов, в который входят все соединения кальция, все соединения алюминия и все соединения кислорода.

Существует возможность проводить поиск по названию соединения, его природе (сплавы, цеолиты, взрывчатые вещества, фарм-соединения), по сингнии, по цвету, по качеству дифракционных стандартов и т.п.

Критерии, на основании которых принимается решение о присутствии той или иной фазы в нетекстурированном материале: на дифрактограмме должны присутствовать все рефлексы дифракционного стандарта; соотношение интенсивности рефлексов должно соответствовать соотношению в карточке стандарта (в материале с текстурой соотношение интенсивностей рефлексов может отличаться от соотношения в карточке стандарта); предполагаемый элементный состав исследуемого образца и элементный состав карточки стандарта должны между собой коррелировать.

2.4. Определение состава многофазной смеси порошков

Оценку количественного состава смеси порошков проводят с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio). Эта величина равна отношению интенсивностей 100% линий I/I_c вещества и корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в смеси, содержащей по 50 вес.% компонентов.

Если все фазы в смеси идентифицированы и для них известны величины RIR, то $\sum_k X_k = 1$, $k=1 \dots n$, где n – количество фаз, а X_k – соответствующие им массовые доли. Тогда массовая доля компонента X_α из n присутствующих в смеси

определяется по следующей формуле:

$$X_{\alpha} = \frac{I_{i\alpha}}{RIR_{\alpha} \cdot I_{i\alpha}^{rel}} \cdot \left(\sum_k \frac{I_{jk}}{RIR_j \cdot I_{jk}^{rel}} \right)^{-1}, \quad (2.3)$$

где: $I_{i\alpha}$ – измеренная интенсивность для i рефлекса; $I_{i\alpha}^{rel}$ – относительная интенсивность этого рефлекса в базе рентгенографических порошковых стандартов; RIR_{α} – корундовое число для определяемой фазы; I_{jk} , I_{jk}^{rel} и RIR_j – соответствующие величины для всех (включая α) компонентов смеси.

Значения интенсивностей необходимо определять с максимально возможной точностью, поэтому обычно используются интегральные интенсивности рефлексов. Проведение расчётов для нескольких рефлексов позволяет использовать статистические методы обработки и повысить точность количественного определения компонентов смеси. При выполнении задачи берут значения высот пиков. Присутствие неидентифицированных фаз или аморфных примесей делает использование данного метода невозможным.

2.5. Определение размера области когерентного рассеяния нанодисперсного материала

Область когерентного рассеяния (ОКР)— область вещества, рассеивающая падающее излучение когерентно (согласованно). ОКР соответствует среднему размеру кристаллитов в поликристалле, или зерен в порошке, если последние представляют собой монокристаллы.

При *отсутствии в материале микронапряжений* размер ОКР можно определить по формуле Селякова-Шеррера:

$$D = n \lambda / \beta \cdot \cos \theta, \quad (2.4)$$

где β – физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах (!!), n – множитель, зависящий от формы частиц (для сферических частиц его принимают равным 0,94), λ – длина волны используемого излучения, θ – угловое положение максимума. По данной формуле возможно определить размеры ОКР в пределах от ~ 1500 - 2000 \AA до 15 - 20 \AA , (зависит от оптической схемы прибора) в различных кристаллографических направлениях. Используя максимумы с различными индексами Миллера, можно оценить форму кристаллитов, сравнивая полученные размеры вдоль выбранного направления.

С учетом инструментального расширения рефлексов, определяемого по эталону, в качестве которого используется микрокристаллический материал желательного аналогичного нанодисперсного фазового состава или специальный инструментальный стандарт, в формуле 4 величина β заменяется на β'

$$\beta' = (\beta^2 - \beta_{\text{эм.}}^2)^{1/2}, \quad (2.5)$$

где $\beta_{эм}$ - физическое уширение линии на дифрактограмме микрокристаллического порошка, с аналогичными для нанодисперсного порошка кристаллографическими индексами.

2.6. Лабораторно-практическая работа «Исследование фазового состава и структуры материалов методом рентгеновской дифрактометрии»

Цель работы: ознакомление с устройством и принципом работы рентгеновского дифрактометра, возможностями рентгеновской дифрактометрии в исследовании ультрадисперсных порошковых материалов.

Включение дифрактометра и подготовка к работе:

1) Вставьте ключ генератора и поверните его вправо. Воспользуйтесь сетевым кабелем для подключения дифрактометра к локальной сети. Кабель с красным разъемом служит для подключения к внешнему компьютеру. Подсоедините кабель питания к электросети и включите систему. Процесс загрузки заканчивается после появления окна ввода пароля.

2) После окончания загрузки останется ввести пароль администратора «password» (без кавычек).

На рабочем столе для удобства присутствует значок «DIFFRAC.MEASUREMENT Suite» для быстрого запуска программы.

На левой панели инструментов расположены четыре индикатора состояния. При включении высокого напряжения «X-ray on» посредством программного обеспечения включается индикатор «ready». После выключения высокого напряжения (и, соответственно, рентгеновского излучения) нагрев трубки остается включенным, индикатор «ready» мигает. Красный индикатор загорается вследствие какой-либо неисправности прибора. Индикатор мигает, если есть т.н. «предупреждение». Индикатор «busy» включается, когда запущено измерение, и отключается после его завершения.

3) Закрепите исследуемый образец в соответствующем прободержателе. Установите 2θ в положение 60° (положение для смены держателя образца), откройте дверцу, опустите вниз сферическую ручку прободержателя, возьмите держатель образца и вставьте в положение измерения. Поднимите держатель в верхнее положение.

4) Запуск измерений при помощи программы «commander». Закройте переднюю панель, включите высокое напряжение, установите напряжение генератора = 30 кВ ток = 10 мА. При необходимости выполните инициализацию 2θ и/или ϕ -привода командой «motor». Проверьте тип детектора (сцинтилляционный, LYNXEYE в точечном или линейном режиме) и его свойства. Для детектора LYNXEYE в линейном режиме установите раствор окна детектора в градусах или в точечном режиме (в мм). Установите частоту вращения пробы (в об/мин) и нажмите кнопку «set» для начала вращения. Выберите в списке «scan

type» значение «locked coupled», в списке «scan mode» - «continuous psd fast scan» или «step scan». Введите «time» (длительность) шага или инкремент (в сек.), средний диапазон для детектора LYNXEYE составляет 0,1-1,0 с в зависимости от типа пробы и несколько секунд для сцинтилляционного счетчика. Измерения при использовании LYNXEYE в 100-150 раз быстрее, чем для сцинтилляционного счетчика.

5) Запуск измерения при помощи списка пакетных измерений. Выберите «start jobs», нажмите кнопку «experiment name». Выберите файл пакетных измерений с расширением «*.bsml» и нажмите «ОК». В поле «result file name» введите название и путь файла с результатом измерений «*.brml». Аналогично запускается серия измерений кнопкой «start jobs». После запуска первого пакета, измерение отображается в режиме реального времени в окне графика программы DIFFRAC.MEASUREMENT.SUITE «commander».

Порядок работы

1. Проверить юстировку прибора, сняв кварцевый эталон в диапазоне углов 2θ $26-27^{\circ}$. Положение рефлекса должно быть в точке $26,5^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$. В случае отклонения, отрегулировать высоту столика и повторить съемку эталона.

2. Подготовить пробу заданного образца.

3. Установить пробу на предметный столик дифрактометра.

4. Произвести съемку дифрактограммы.

5. Провести профильный анализ дифрактограммы.

6. В базе дифракционных стандартов, найти достоверные карточки, относящиеся к предполагаемым фазам.

7. Произвести индигирование дифрактограммы (с учетом $\lambda_{\text{изл.}} = 1,54178 \text{ \AA}$), определить фазовый состав. По результатам индигирования заполнить табл. 2.1.

Таблица 2.1

№ образца	№ рефлекса	2θ , град.	Интенсивность (I_{ia}), отн. ед.	d_{hkl} , \AA	фаза	hkl
1 (нанокр. порошок)	1					
	2					
	...					
	n					
2 (микрокр. порошок)	1					
	2					
	...					
	n					

8. Определить весовые доли компонентов многофазных порошков с использованием корундового числа. По результатам индигирования заполнить табл. 2.2.

Таблица 2.2

№ образца	фаза	hkl	$d_{hkl}, \text{Å}$	$I_{ia},$ отн. ед.	$I_{ia}^{rel},$ отн. ед.	RIR	Вес. %
1 (нанокр. порошок)							
2 (микрокр. порошок)							

9. Определить размер области когерентного рассеяния (D) нанодисперсных фаз. По результатам индирования заполнить табл. 2.3.

Таблица 2.3

№ образца	фаза	hkl	$2\theta,$ град.	$\theta,$ град.	β	$\beta_{эм.}$	β'	$D, \text{Å}$
1 (нанокр. порошок)						-		
						-		
						-		
						-		
2 (микрокр. порошок)					-		-	-
					-		-	-
					-		-	-
					-		-	-

3. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ

3.1. Дифракция электронов

При прохождении быстрых электронов через вещество различают два вида их рассеяния:

- неупругое, происходящее в результате взаимодействия с электронами атомов;

- упругое, происходящее под влиянием неоднородного электростатического потенциала в материале, обусловленного наличием положительно заряженных ядер, окруженных отрицательно заряженными электронами.

В результате первого вида рассеяния происходит потеря энергии электрона на возбуждение атомов, ионизацию, возбуждение вторичного электронного и рентгеновского излучения. Второй вид рассеяния приводит к изменению направления движения электрона без потери энергии.

Упругое рассеяние (дифракция) электронов с энергией от десятков до сотен кэВ (быстрые электроны) при прохождении через вещество лежит в основе метода электронографии. Дифракция электронов так же, как и дифракция рентгеновского излучения, описывается соотношением Вульфа-Бреггов (2.1). При этом необходимо учитывать следующие особенности дифракции электронов:

- *атомная амплитуда рассеяния электронов существенно больше, чем для рентгеновских лучей* (на 2-3 порядка) вследствие разного механизма рассеяния. Большая сила взаимодействия обуславливает высокую чувствительность электронографии (возможность анализа слоев толщиной до 1 нм); малое время экспозиции (доли секунды) при регистрации дифрагированного излучения с помощью фотопленки или полупроводниковых детекторов; ограничение по толщине образца (не более 0,1 мкм для электронов с энергией 100 кэВ) при исследовании «на просвет».

- сильная угловая зависимость атомной амплитуды рассеяния быстрых электронов обуславливает крайне низкую интенсивность лучей, рассеянных на большие углы.

- значительное влияние динамического рассеяния на интенсивность дифракции электронов. Данный вид рассеяния обусловлен взаимодействием между падающим лучом и кристаллом. Такое рассеяние нельзя рассматривать как однократное, как в случае рентгеновских лучей (кинематическое приближение). Чтобы учесть многократное рассеяние, рассеивающие центры необходимо рассматривать как единую систему, а результат рассеяния – как интерференционную картину излучения внутри образца, зависящую от его толщины. Чем толще образец, тем сильнее этот эффект [7, 8].

- высокая энергия электронов, обуславливающая согласно соотношению де-Бройля малую длину его волны ($\lambda = h/(mV) = 12,25/\sqrt{U} \leq 0,037 \text{ \AA}$), приводит к малой величине брегговских углов. Так для отражений первого по-

рядка брегговский угол Θ равен около $0,5^\circ$. Следствием локализации отражений в малом телесном угле является аппроксимация в нем сферы Эвальда плоскостью, в которой располагаются узлы hkl обратной решетки, лежащие в одной плоскости (uvw) обратной решетки (рис. 3.1).

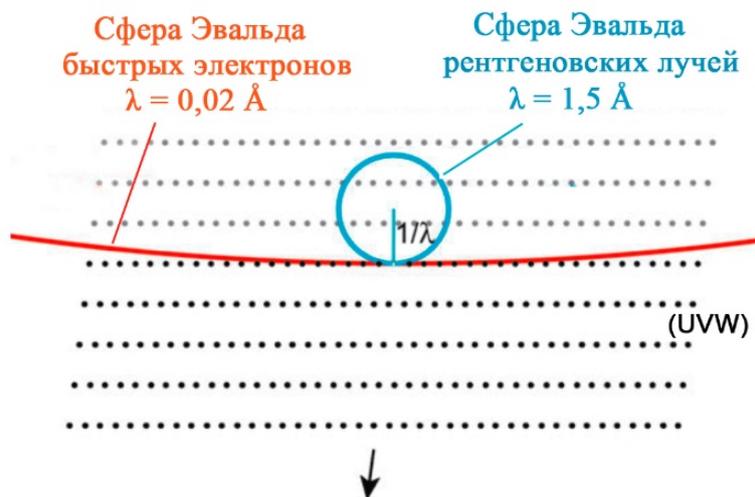


Рис. 3.1. Сечение сферы Эвальда рентгеновского и электронного излучения и плоскостей обратной решетки кристалла (uvw)

В случае дифракции электронов на монокристалле траектории их дальнейшего распространения представляют собой лучи, проходящие через узлы hkl , пересекаемые сферой Эвальда (рис. 3.2). Эти лучи при пересечении с экраном образуют электронограммы в виде точечных максимумов, расположенных симметрично относительно максимума от первичного пучка. В представленной схеме g_{hkl} – вектор дифракции. Расстояние от нулевого узла до узла hkl обратной решетки равно $1/d_{hkl}$.

В случае дифракции электронов на поликристалле с произвольной ориентацией зерен обратная решетка принимает вид серии концентрических сфер, являющихся совокупностью узлов обратной решетки всех кристаллов. Данную совокупность можно получить вращением узлов обратной решетки отдельного кристалла вокруг нулевого узла. Расстояние от нулевого узла до узла hkl обратной решетки и, следовательно, радиус соответствующей сферы, равны $1/d_{hkl}$. Электроны, упруго отраженные от поликристалла, для которых выполняется условие Вульфа-Бреггов (условие конструктивной интерференции), распространяются по прямолинейным траекториям, образующим в пространстве систему коаксиальных конусов. Пересечение этих электронов с экраном приводит к образованию электронограмм в виде концентрических дифракционных колец с индексами hkl , соответствующих плоскостям кристаллитов (hkl). Набор колец на электронограмме определяется структурным фактором кристаллической решетки кристалла, который в общем случае равен:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\theta) \exp[-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)], \quad (3.1)$$

в случае centrosимметричных кристаллов

$$F_{hkl} = f(\theta) \sum_j \cos 2\pi(hu_j + kv_j + lw_j) \quad (3.2)$$

где $f_j(\theta)$ - амплитуда волны, рассеянной на j -м атоме, u_j, v_j, w_j - координаты рассеивающих центров (атомов) в базисной ячейке.

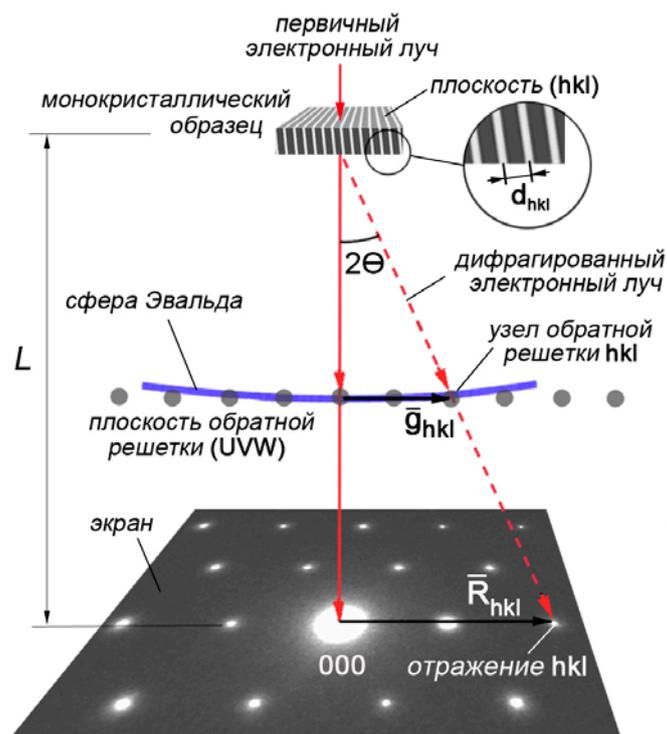


Рис. 3.2. Схема формирования электронограммы в случае дифракции электронов на монокристаллическом образце

Таким образом, в случае произвольной ориентации зерен на электронограмме наблюдается весь набор отражений, допустимых структурным фактором для исследуемого материала (рис. 3.3 а). Набор допустимых отражений для известных кристаллических материалов и интенсивность отражений в случае поликристаллической структуры материала с произвольной ориентацией кристаллитов представлен в международных базах межплоскостных расстояний CPDS - International Centre for Diffraction Data.

Если исследуемый образец имеет одноосную текстуру с осью $[uvw]$ (в координатах обратной решетки ¹), то нормальная оси сетка узлов hkl , лежащая в плоскости обратной решетки (uvw) , образует вокруг оси концентриче-

¹ Векторы одной оси зоны в прямой и обратной решетках всегда параллельны, при этом только в случае кубических кристаллов эти векторы всегда имеют одинаковые индексы

ские кольца, индексы которых удовлетворяют условию

$$hu + kv + lw = N, \quad (3.3)$$

где N – натуральное число. В случае параллельности электронного луча оси зоны $N = 0$. Таким образом, на электронограмме образца с текстурой наблюдается ограниченный условиями (3.1) и (3.3) набор отражений с отличной от эталона интенсивностью максимумов.

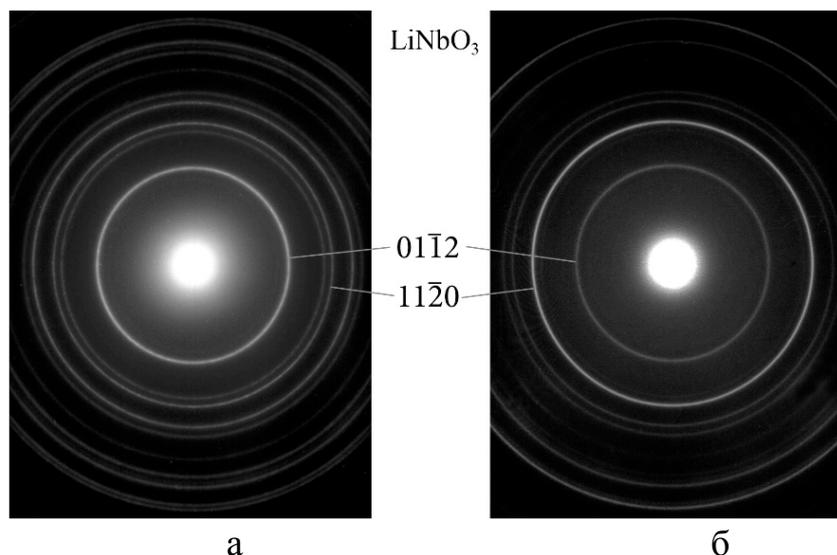


Рис. 3.3. Электронограммы пленок ниобата лития (LiNbO_3) с произвольной ориентацией кристаллитов (а) и с преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль оси $[0001]$, параллельной электронному пучку (б)¹

Учитывая особенности упругого рассеяния электронов, при анализе электронограмм удобно пользоваться формализмом, согласно которому интерференционная картина формируется электронами, отраженными только от атомных плоскостей, имеющих очень малый (не более нескольких градусов) наклон относительно первичного электронного пучка, т.е. практически параллельных первичному пучку (рис. 3.2). А вектор, соединяющий на электронограмме нулевой узел и узел hkl (вектор \mathbf{R}_{hkl}), является нормалью к рассеивающей атомной плоскости (hkl).

1

¹ На электронограмме (а) присутствуют все ¹максимумы, соответствующие решетке LiNbO_3 , разрешенные структурным фактором, а наиболее интенсивное кольцо $01\bar{1}2$ соответствует наиболее интенсивному максимуму стандартного образца в базе межплоскостных расстояний International Centre for Diffraction Data. На электронограмме (б) присутствует неполный по сравнению с табличным набор максимумов LiNbO_3 , а наиболее интенсивным является отражение $11\bar{2}0$, которое для нетекстурированного эталона согласно базе межплоскостных расстояний имеет интенсивность около 20%

3.2. Получение электронограмм

Электронограммы получают либо в электронографах, либо в просвечивающих электронных микроскопах, работающих в режиме дифракции или микродифракции. Для получения электронограмм используют две геометрии съемки:

- при прохождении электронного пучка сквозь тонкий (около 0,1 мкм) образец (съемка «на просвет») (рис. 3.4 а),
- при «скольжении» электронного пучка под углом до 3° вдоль плоской поверхности массивного образца (съемка «на отражение») (рис. 3.4 б).

Фокусировка электронов в плоскости флуоресцентного экрана 4 осуществляется линзами 2 и 3. Регистрацию электронограмм осуществляют на фотопленку или на полупроводниковую матрицу с зарядовой связью (ПЗС-матрицу).

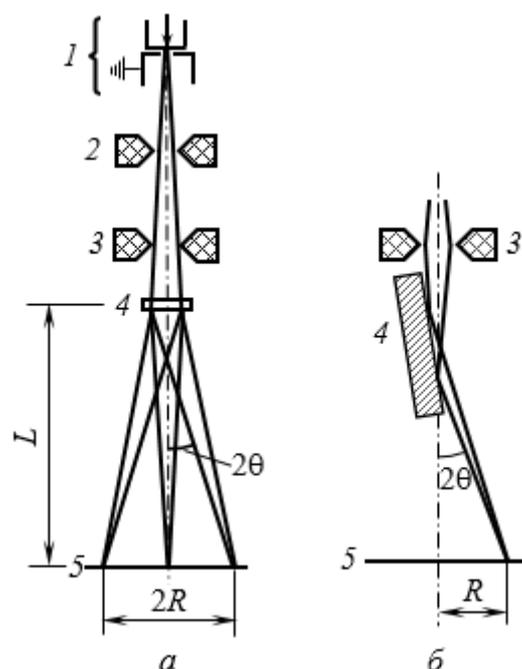


Рис 3.4. Схема, иллюстрирующая формирование дифракционной картины в электронографе в режиме «на просвет» (а) и в режиме «на отражение» (б): 1 – электронная пушка; 2 – I линза; 3 – II линза; 4 – исследуемый образец; 5 – экран

Электронограммы, полученные в режиме «на просвет», приведены на рис. 3.2 и 3.3. На рис. 3.5 приведены электронограммы, полученные в режиме «на отражение» для эпитаксиальной (а) и поликристаллической нетекстурированной (б) пленки.

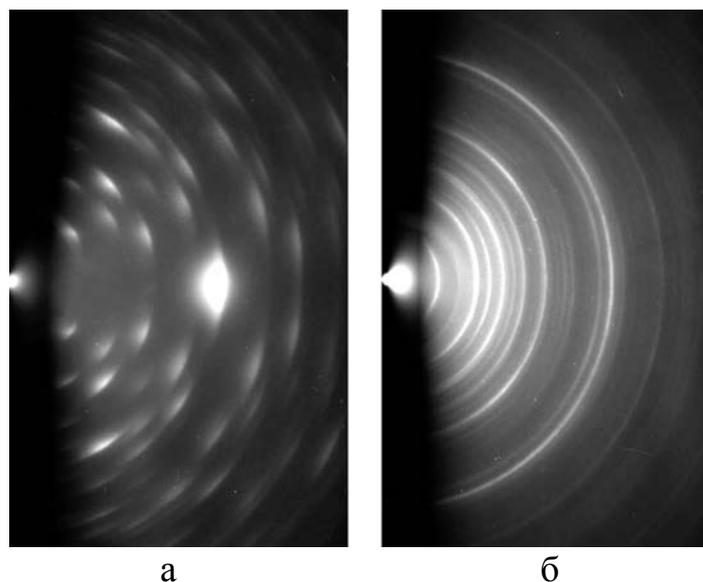


Рис. 3.5. Электронограммы, полученные в режиме «на отражение», эпитаксиальной (а) и поликристаллической нетекстурированной (б) пленки ниобата лития на поверхности кремниевой пластины

Поскольку на электронограммах формируются лишь максимумы с малыми углами, уравнение Вульфа-Бреггов можно представить в виде:

$$2d_{hkl}\theta = n\lambda. \quad (3.4)$$

Как следует из рис. 3.3, для малых углов

$$2\theta = \operatorname{tg}2\theta = R_{hkl}/L, \quad (3.5)$$

где R_{hkl} – расстояние от нулевого максимума (формируемого первичным лучом) до дифракционного максимума hkl в случае электронограммы от монокристалла или радиус дифракционного кольца в случае электронограммы от поликристалла.

Таким образом, выражение (3.5) можно записать

$$R_{hkl} \cdot d_{hkl} = n \cdot L \cdot \lambda, \quad (3.6)$$

где $L \cdot \lambda$ – постоянная прибора.

3.3. Анализ электронограмм

Поликристаллические образцы.

Анализ электронограмм от поликристалла сводится к определению межплоскостных расстояний d_{hkl} согласно формуле (3.6) и типа кристаллической решетки путем сопоставления набора полученных межплоскостных расстояний с данными баз межплоскостных расстояний.

Монокристаллические образцы.

При работе с монокристаллическими образцами **известной структуры и неизвестной ориентировкой** индцирование точечной электронограммы можно произвести путем сопоставления ее с электронограммами, построенными для различных ориентировок монокристалла относительно электронного луча. Построение и индцирование электронограммы для ориентировки кристалла $[uvw]$ сводится к построению плоскости (uvw) обратной решетки и исключению узлов, запрещенных структурным фактором (правилом погасания).

Для всех узлов hkl , принадлежащих плоскости обратной решетки (uvw) , выполняется условие (3.3) для $N = 0$. Данное условие равнозначно выполнению условия зональности (1.44) для оси зоны $[uvw]$.

Построение начинается с выбора узла $h_1k_1l_1$ с минимальными индексами, удовлетворяющими условию зональности для заданной оси $[uvw]$ и правилу погасания для решетки кристалла. Длина вектора обратной решетки, соответствующего узлу, определяется из значения межплоскостного расстояния плоскости $(h_1k_1l_1)$: $|\mathbf{g}_{h_1k_1l_1}| = 1/d_{h_1k_1l_1}$.

В общем случае второй узел $h_2k_2l_2$ выбирается аналогично первому. Угол между векторами $\mathbf{g}_{h_1k_1l_1}$ и $\mathbf{g}_{h_2k_2l_2}$ определяется как угол между плоскостями $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ по соответствующему решетке кристалла соотношению из приложения А. Затем строится третий узел с индексами $h_3 = h_1 + h_2$, $k_3 = k_1 + k_2$, $l_3 = l_1 + l_2$. Трансляцией полученной примитивной ячейки можно построить плоскость (uvw) обратной решетки кристалла (рис. 3.6).

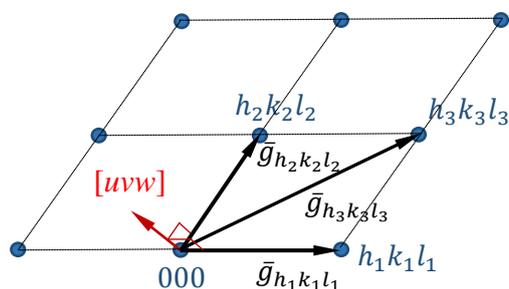


Рис. 3.6 Схема общего случая построения точечной электронограммы для оси зоны $[uvw]$

При построении электронограммы для кубических кристаллов удобно выбирать второй узел таким, чтобы выполнялось условие нормальности векторов обратной решетки $\mathbf{g}_{h_1k_1l_1} \perp \mathbf{g}_{h_2k_2l_2}$ (рис. 3.6). Это условие определяется выражением:

$$h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2 = 0. \quad (3.7)$$

Таким образом, поиск индексов для второго узла $h_2k_2l_2$ для кристалла с кубической решеткой можно осуществить с помощью полученного решением

$$g_{\frac{h_3}{n} \frac{k_3}{n} \frac{l_3}{n}} \text{ И } g_{\frac{h_2}{m} \frac{k_2}{m} \frac{l_2}{m}} \text{ ИЛИ } g_{\frac{h_3}{n} \frac{k_3}{n} \frac{l_3}{n}} \text{ И } g_{h_1 k_1 l_1}.$$

На практике более распространены случаи, когда **структура кристалла неизвестна**, но известен его химический состав. Анализ электронограмм в этом случае производится путем выполнения следующих операций:

- измерения расстояния D_{hkl} между парами рефлексов, противоположащих и равноудаленных относительно центра электронограммы (или измерения расстояния от центра электронограммы до отдельных рефлексов $R_{hkl} = D_{hkl}/2$) (рис. 3.8);

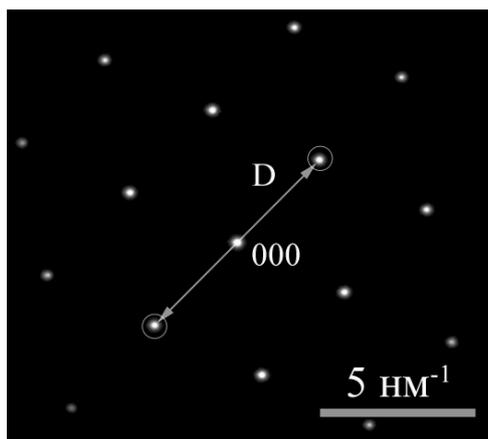


Рис. 3.8 Анализ электронограммы: измерение расстояний D_{hkl} между рефлексами

- измерения углов φ между векторами дифракции R_{hkl} , т.е. между плоскостями, отвечающими за появление соответствующих рефлексов hkl (рис. 3.9);

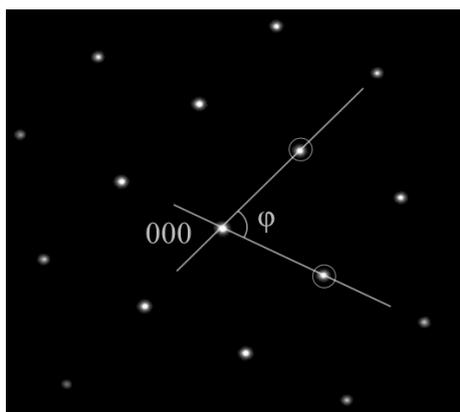


Рис. 3.9 Анализ электронограммы: измерение углов между векторами дифракции

- идентификации кристаллической фазы путем сравнения полученных по соотношению (3.6) межплоскостных расстояний d_{hkl} с табличными значениями

для предполагаемой фазы;

- подтверждения структуры кристаллической фазы путем сопоставления измеренных на электронограмме углов между парами плоскостей $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ и расчетных углов между теми же плоскостями в кристалле (сложность этой процедуры может заключаться в наличии семейств плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями и различными комбинациями индексов hkl ; в этом случае необходимо, определив все возможные пары плоскостей, установить наличие пары, расчетный угол между которыми соответствует измеренному);

- присвоения рефлексам индексов таким образом, чтобы все узлы плоскости обратной решетки (uvw) были связаны друг с другом векторным сложением, а углы между парами векторов R_{hkl} соответствовали расчетным (рис. 3.10);

- определения по соотношению (1.46) оси зоны кристалла.

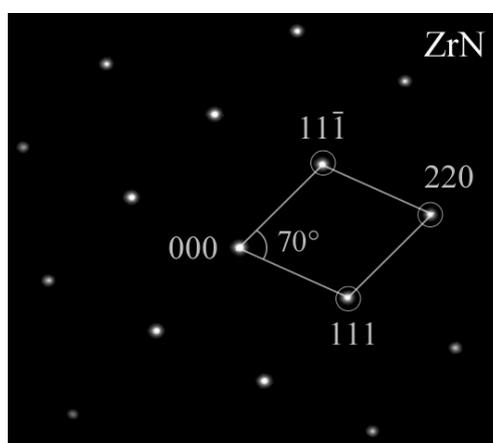


Рис. 3.10. Анализ электронограммы: построение примитивной ячейки плоскости (uvw) обратной решетки

Задача анализа электронограмм заметно усложняется, если на ней имеются отражения от двух и более кристаллов; возникают дополнительные отражения, связанные с наличием субзеренной структуры; возникают отражения, принадлежащие нескольким зонам вследствие искривления образца. Наибольшую сложность представляет анализ электронограмм от образцов с неизвестным составом и структурой. В указанных случаях задачу анализа можно упростить, если получить несколько электронограмм с различными осями зон для одного и того же участка образца путем его наклона под различными углами по отношению к электронному пучку. Такой способ приводит к получению большего набора межплоскостных расстояний по сравнению с однократной съемкой электронограммы.

3.4. Практическое задание по теме «Электронография»

Постройте электронограмму для:

- 1) ГЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [211].
- 2) ОЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [211].
- 3) ГЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [103].
- 4) ОЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [103].
- 5) ГЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [311].
- 6) ОЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [311].
- 7) ОЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [321].
- 8) ОЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [111].
- 9) ГЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [221].
- 10) ОЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [110].
- 11) ОЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [210].
- 12) ГЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [111].
- 13) ГЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [210].
- 14) ГЦК кристалла ориентации, параллельной электронному пучку осью [321].

3.5. Лабораторно-практическая работа «Исследование кристаллической структуры и фазового состава тонких пленок методом электронографии»

Цель работы: Ознакомление с методом электронографии. Ознакомление с конструкцией и техническими характеристиками электронографа ЭГ-100М; освоение методики работы на электронографе (подготовка рабочего вакуума, исследование образцов в режимах "на просвет", "на отражение"). Проведение анализа электронограмм.

Назначение электронографа ЭГ-100М

Электронограф ЭГ-100М предназначен для исследования атомной структуры веществ. Он позволяет исследовать структуру:

- твердых веществ методом дифракции электронов в проходящих и отраженных лучах;

- молекул газов и легколетучих веществ в проходящих лучах;

- веществ при охлаждении и нагреве.

Технические характеристики электронографа ЭГ-100М

Электронограф разделяет рефлексы с разницей межплоскостных расстояний $0,001 \text{ \AA}$ при $d_{\text{нк}} = 0,5 \text{ \AA}$.

Эллиптичность колец электронограммы 0,4.

Ускоряющее напряжение: 40, 60, 80, 100 кВ.

Нестабильность за 1 мин.: не хуже 0,02.

Вакуум в приборе: $5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

Время восстановления рабочего вакуума после смены образца от атмосферного давления до $2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$: 5 мин.

Имеется возможность нагрева образца до температуры 1000°C .

Имеется возможность охлаждения образца до $t = -140^\circ\text{C}$.

Имеется возможность исследования газов и легколетучих веществ, нагретых до температуры $300\text{-}400^\circ\text{C}$.

Имеется возможность снятия заряда с полупроводников и диэлектриков с помощью пушки медленных электронов.

Имеется возможность ослабить фон атомного рассеивания с помощью секторного устройства.

Количество фотопластинок: 18 шт. размером $9 \times 12 \text{ см}^2$.

Схема вакуумной системы ЭГ-100М представлена на рис. 3.6, электронооптическая схема – на рис. 3.11.

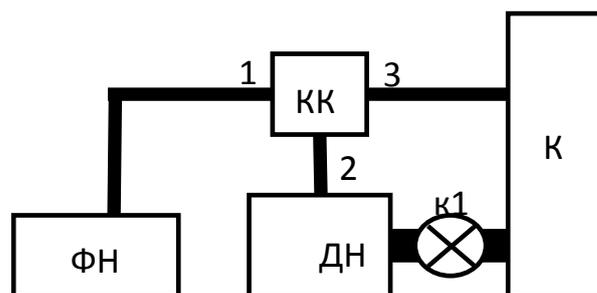


Рис. 3.11. Схема вакуумной системы ЭГ-100М:

ФН – форвакуумный насос; ДН – диффузионный насос; К – колонна;

КК – клапанная коробка форвакуумных линий (положение «1» – откачка магистрали, положение «2» – откачка ДН, положение «3» – откачка колонны);

к1 – высоковакуумный клапан

Упражнение 1

Освоение методики работы на электронографе

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с техническими характеристиками и конструкцией электронографа, с его основными блоками.

2. Усвоить последовательность подготовки высокого вакуума, выполнив указанные ниже операции

2.1. Включить пускателем напряжение сети. При этом загорается лампочка ЗАКРЫТО на пульте управления вакуумной системы. Включить прибор для измерения вакуума ВИТ-1А. Измерение вакуума производить согласно описанию и инструкции по эксплуатации вакуумметра ВИТ-1А;

2.2. Включить форвакуумный насос переключателем МЕХ. НАСОС. Откачать клапанную коробку до вакуума 3-5 Па;

2.3. Нажать кнопку ДИФ. НАСОС. При этом загорается лампочка ДИФ. НАСОС. Откачать диффузионный насос до вакуума не ниже 2 Па;

2.4. Пустить воду в охлаждающую систему диффузионного насоса;

2.5. Включить печь диффузионного насоса тумблером ДИФ. НАСОС на левом пульте. Разогрев диффузионного насоса длится 40-45 мин;

2.6. Нажать кнопку КОЛОННА. Откачать колонну до вакуума 4 Па;

2.7. Нажать кнопку ЗАКРЫТО, затем ДИФ. НАСОС; поставить тумблер ВЫСОКИЙ ВАКУУМ - ЗАКРЫТО в положение ВЫСОКИЙ ВАКУУМ. Включить манометрическую лампу ЛМ-2 и через 5 мин. замерить высокий вакуум в колонне. Он должен быть не ниже $2 \cdot 10^{-2}$ Па;

2.8. Перед напуском воздуха в колонну перевести тумблер ВЫСОКИЙ ВАКУУМ - ЗАКРЫТО в положение ЗАКРЫТО, лампочка ВЫСОКИЙ ВАКУУМ должна погаснуть. Оттягивая на себя клапан напуска воздуха, расположенный на фотокамере справа, напустить воздух в колонну;

2.9. Для откачки колонны после напуска воздуха повторить пп. 2.6 и 2.7.

ПРИМЕЧАНИЕ. Клапан напуска воздуха не имеет блокировки. Необходимо следить, чтобы не напустить воздух при открытом высоковакуумном клапане.

3. Включение электронной пушки:

3.1. Потенциометр НАКАЛ ПУШКИ поставить в крайнее левое положение, включить тумблер ПУШКА;

3.2. Переключатель киловольты поставить в положение "0" и через 1-2 мин. выключить тумблер ЯРКОСТЬ;

3.3. Поставить пакетный выключатель в положение СХЕМА;

4. Получить изображение электронограммы от объекта:

4.1. Поставить объектодержатель с исследуемыми образцами в колонну. В колонне должен быть воздух;

4.2. Подготовить прибор к работе, т.е. откачать колонну, включить накал пушки и высокое напряжение.

ПРИМЕЧАНИЕ. Стабильное высокое напряжение устанавливается через 40 мин после включения и через 2-3 мин после переключения с одной ступени на другую;

4.3. Выключить вторую линзу и ручками юстировки объектодержателя подвести образец под луч. При необходимости включить первую линзу в положении РАБОТА;

4.4. Полученную дифракционную картину сфокусировать с помощью изменения тока второй конденсорной линзы (дифракционная картина наблюдается на экране);

4.5. В зависимости от образца и чувствительности фотопластинок выбрать нужный режим прибора, т.е. ускоряющее напряжение и яркость.

5. Сфотографировать электронограммы объектов:

5.1. Ручку, расположенную слева от фотокамеры, перевести в крайнее правое положение;

5.2. Для экспонирования электронограммы на фотопластинку нажать кнопку, расположенную в левой части фотокамеры, и держать ее во время выдержки;

5.3. Отпустить кнопку, ручку фотокамеры отвести до конца влево и вернуть в крайнее правое положение.

6. Усвоить порядок выключения электронографа.

6.1. Выключить ускоряющее напряжение, для этого:

а) переключатель "киловольты" поставить в положение "0";

б) тумблер ЯРКОСТЬ выключить;

6.2. Ручкой НАКАЛ ПУШКИ вывести в крайнее левое положение и тумблер ПУШКА выключить;

6.3. Пакетный переключатель на левом пульте поставить в положение ВЫКЛ;

6.4. Тумблер ВЫСОКИЙ ВАКУУМ - ЗАКРЫТО поставить в положение ЗАКРЫТО;

6.5. Выключить печь диффузионного насоса.

Упражнение 2

Определение постоянной прибора

Знание постоянной прибора $L\lambda$ необходимо для индицирования электронограмм. Масштаб электронограммы определяется как $R = 2L\theta$, где θ - брегговский угол отражения.

Постоянную прибора можно определить по электронограмме объекта с известными межплоскостными расстояниями d_{hkl} [8]:

$$R \cdot d_{hkl} = n \cdot L \cdot \lambda, \quad (3.9)$$

где n - порядок отражения.

Порядок выполнения работы:

1. Сфотографировать электронограмму поликристаллической пленки известного материала (получить у преподавателя);
2. Измерить радиусы дифракционных колец и данные записать в табл. 3.1;
3. По справочнику найти соответствующие межплоскостные расстояния d_{hkl} и занести данные в табл. 3.1;
4. Рассчитать постоянную прибора $L\lambda$. Результаты занеси в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Определение постоянной электронографа

№	hkl	$d_{hkl}, \text{Å}$	$R_{hkl}, \text{мм}$	$L\lambda$
1				
2				
...				
n				

Упражнение 3

Структурно-фазовый анализ тонкой пленки

Порядок выполнения работы

1. Подготовить вакуумную систему электронографа к работе.
2. Ввести в камеру электронографа образцы следующих материалов:
 - поликристаллическая однофазная пленка,
 - монокристаллическая пленка,
 - эталон (MgO, Au).
3. Откачать камеру с объектами.
4. Включить электронно-оптическую систему электронографа.
5. Получить изображение и произвести фотографирование электронограмм от всех объектов; сфотографировать электронограммы эталона для трех различных ориентировок.
6. Проявить и высушить фотопластинки.
7. Определить межплоскостные расстояния, тип и постоянную решетки поликристаллической однофазной пленки.
8. Результаты свести в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Расчет электронограммы вещества кубической сингонии

Номер кольца	Интенсивность	$R, \text{мм}$	$L \cdot \lambda, \text{мм}$	$d_{hkl}, \text{Å}$

9. Произвести индцирование и определить оси зон для электронограммы монокристаллической пленки.

Контрольные вопросы

1. Каков принцип работы электронографа?
2. В чем преимущество двухлинзовой конденсорной системы?
3. Изобразить ход лучей в электронографе с объектом.
4. Изобразить схему вакуумной системы электронографа.
5. Чем обусловлены погрешности в определении межплоскостных расстояний?
6. Чем обусловлены погрешности в определении ориентировки монокристалла?

4. АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

4.1. Основы метода сканирующей зондовой микроскопии

В основу методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) положена регистрация эффектов взаимодействия с поверхностью исследуемого образца сканирующего острого зонда. Возможность регистрировать различные эффекты взаимодействия зонда и поверхности делает методы СЗМ многомодовыми.

В процессе "пробегания" зонда по поверхности или над поверхностью объекта можно регистрировать следующие физические характеристики: электрический ток между зондом и поверхностью (регистрация туннельного тока положена в основу метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ)), а также его изменение с изменением положения сканирующего зонда по высоте над образцом; величину, знак и изменение силы взаимодействия зонда и приповерхностных атомов исследуемого образца; электрические потенциалы; величину магнитной индукции; температуру; излучение и другие физические параметры. Каждый из этих способов может быть осуществлён (реализован) (по различному алгоритму регистрации сигнала и условиям сканирования) в виде конкретного приёма, который принято называть модой измерения.

Условно выделяют *контактные*, *полуконтактные* и *бесконтактные* моды сканирования. Моды обеспечивают специфические подходы к отображению различных типов сил взаимодействия зонда с образцом образцов и получения достоверной информации. Различные АФМ-моды отличаются использованием различных видов взаимодействия между зондом и образцом, алгоритмов перемещения зонда над поверхностью и обработки данных, чтобы получить изображение поверхности. Выбор соответствующего способа зависит от типа образца, загрязнения и среды, в которой происходит сканирование.

Контактные моды соответствуют таким режимам сканирования, при которых поверхностные атомы зонда постоянно находятся в состоянии деформации и упругого взаимодействия с поверхностью объекта (под действием сил отталкивания).

Контактными методами можно регистрировать:

- топографию образца при условии неизменности силы взаимодействия между зондом и образцом;
- изменение величины силы трения (так называемые тангенциальные или латеральные силы, регистрируемые по величине тангенциальной деформации зонда) в процессе движения по объекту при неизменной нормальной составляющей силы взаимодействия зонд – образец;
- изменение силы нормальной реакции опоры в момент вынужденных колебаний образца с заданной частотой и амплитудой;
- величину силы адгезии в момент отрыва зонда от поверхности по величине его изгибных деформаций;
- силу тока при неизменной силе прижима зонда к образцу в процессе

сканирования;

- топографию (профиль) поверхности при неизменной силе тока между образцом и зондом;

- изменение тока с изменением положения зонда по высоте над поверхностью образца ($\left(\frac{\partial I}{\partial z}\right)$ при постоянном значении разности потенциалов между зондом и поверхностью);

- проводимость контакта, как $\left(\frac{\partial I}{\partial U}\right)$ при постоянном значении высоты зонда над поверхностью образца в процессе сканирования;

- изменение ёмкости системы зонд – образец.

Полуконтактные моды, в которых зонд (кантилевер), при консольном креплении, совершает вынужденные резонансные колебания над поверхностью образца с фиксированной амплитудой и в нижней точке касается поверхности объекта, позволяют исследовать следующие параметры поверхности образца:

- топография поверхности по относительному перемещению зонда по оси Z, которое необходимо для поддержания неизменного значения величины амплитуды резонансных колебаний кантилевера;

- изменение амплитуды $\left(\frac{\partial a}{\partial x}, \frac{\partial a}{\partial y}\right)$ и фазы $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)$ колебаний кантилевера в процессе сканирования по образцу;

- изменение фазы колебаний кантилевера, сканирующего по образцу, относительно фазы возбуждающих колебаний сигнала;

- ангармонизм резонанса кантилевера, регистрируемый на частотах, кратных собственной частоте колебаний ($2\omega_0, 4\omega_0$ и т. д.)

- топография поверхности в режиме регистрации тангенциальных (латеральных) сил, действующих на зонд, колеблющийся в плоскости образца; для регистрации таких сил используют кварцевые резонаторы, которые в контакте с кантилевером совершают вынужденные колебания на собственной частоте.

Бесконтактные моды характеризуются отсутствием контактного взаимодействия зонда с образцом. Они позволяют получить следующую информацию:

- топография поверхности через измерение сил Ван-дер-Ваальса по величине деформации (изгиба) кантилевера;

- профиль поверхности в режиме регистрации сдвига резонансной частоты в низкочастотную область вследствие взаимодействия зонда и поверхности; эта мода эффективна в вакууме, когда отсутствует сопротивление среды и добротность колеблющейся системы максимальна.

- распределение поверхностного потенциала (так называемая Кельвин мода) по величине силы электростатического взаимодействия, которая по определению

$F = qE \approx q \frac{U}{z} \approx \frac{cU^2}{z}$ при $E = const$ и, следовательно, $F(\omega) \approx \frac{\partial c}{\partial z} \cdot \varphi(x, y) \cdot U_0 \cdot \cos \omega t$, где $\frac{\partial c}{\partial z}$ – изменение электрической ёмкости системы образец – зонд, U_0 – амплитуда вынужденных колебаний, $\varphi(x, y)$ – потен-

циал в заданной точке поверхности;

- доменная структура магнитных материалов (микроскопия магнитных сил) у поверхности образца может быть установлена при использовании кантилевера с магнитно-чувствительным покрытием на острие; чтобы компенсировать или не учитывать другие (не магнитные) силы, используют многопроходные методы сканирования. В этом случае, при первом проходе реализуется какая либо контактная мода и регистрируется топография, а при втором проходе зонд позиционируется на одинаковом расстоянии от всех точек поверхности образца, т. е. двигается по траектории первого прохода, но без контакта с поверхностью. Регистрация доменной структуры поверхности производится по величине деформации (изгиб) кантилевера в процессе повторного сканирования. При этом кантилевер может совершать резонансные колебания;

- контраст, обусловленный электростатическим взаимодействием (микроскопия электростатических сил), формируется аналогично предыдущей методике, но используются проводящие кантилеверы с диэлектрическим покрытием.

Использование нескольких мод всегда предпочтительнее, т. к. сравнительный анализ результатов, полученных от одного и того же объекта, но разными методами, позволяет не только избежать ошибок при интерпретации результатов исследования морфологии поверхности, но и получить другие характеристики поверхности - нанотвёрдость, проводимость, концентрацию и подвижность носителей заряда, величину работы выхода электрона, намагничённость, электрические потенциалы и т.д.

4.2. Описание метода атомно-силовой микроскопии

Принцип действия силового сенсора основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества. Совершенно аналогичные силы действуют и между любыми сближающимися телами. В атомно-силовом микроскопе (Atomic Force Microscope — AFM) такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над нею остриё. При изменении силы, действующей между поверхностью и остриём, кантилевер, на котором оно закреплено, отклоняется от положения равновесия, и такое отклонение регистрируется датчиком положения кантилевера. Таким образом, атомно-силовой сенсор представляет собой механический зонд, аналогичный обычному механическому профилометру, однако его чувствительность настолько высока, что позволяет регистрировать силы взаимодействия между отдельными атомами.

Соотношение между силой, действующей на зонд F и отклонением кантилевера x определяется законом Гука:

$$F = -kx. \quad (4.1)$$

Возможно изготовление кантилевера с упругой константой k порядка

1 Н/м. Под действием силы взаимодействия между двумя атомами порядка 0,1 наноньютона величина отклонения таких кантилеверов составляет порядка 0,1 нм.

На рис. 4.1 приведена принципиальная схема взаимодействия основных узлов АСМ. Обязательными элементами любого прибора АСМ являются зонд, пьезосканер, система регистрации упругих деформаций зонда (кантилевер), система управления сканером. Согласно приведенной схеме пространственное перемещение образца может осуществляться грубо (шаговый двигатель) или прецизионно (пьезосканер), а кантилевер закреплен и испытывает изгибные деформации под действием нормальных и тангенциальных сил реакции опоры, т.е. образца. Для реализации модуляционных методик головка СЗМ подает от генератора переменный электрический сигнал на кантилевер. В ином конструктивном исполнении возможен обратный вариант, когда образец неподвижен, а сканирование осуществляет кантилевер.

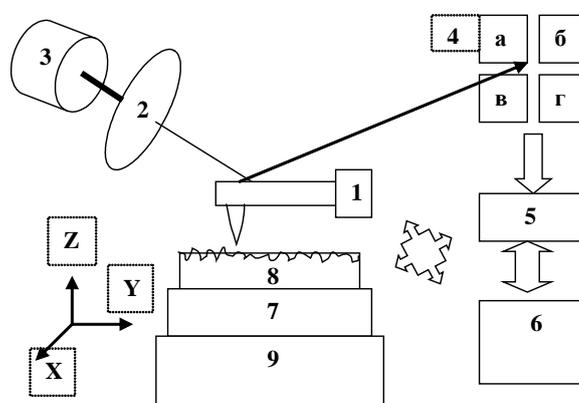


Рис.4.1. Структурная схема реализации метода АСМ:

- 1 – кантилевер с иглой на юстировочном столике; 2 – линза;
- 3 – полупроводниковый лазер; 4 – четырехсекционный фотодиод;
- 5 – аналоговый или электронный контроллер; 6 - персональный компьютер;
- 7 – система трех взаимно перпендикулярных пьезосканеров; 8 – образец;
- 9 – шаговый двигатель

В любом случае, зонд взаимодействует с поверхностью и кантилевер отклоняется. При сканировании величина отклонения изменяется и регистрируется оптической системой. Одновременно информация о перемещении пьезосканера (в координатах X,Y,Z) и перемещении зонда в координатах X,Z или Y,Z записывается в память компьютера, и преобразуются в графическое построение рисунка (скана) - цифрового отображения рельефа или состояния поверхности исследуемого объекта. В каждой сканируемой точке поверхности система обратной связи управляет сканером и образец перемещается по Z так, чтобы вернуться к значению параметра взаимодействия зонд-подложка, которое было задано в первоначальный момент сканирования.

Рассмотрим некоторые технические характеристики элементов и блоков АСМ.

Зонд АСМ представляет собой острую иглу на свободном конце кантилевера (балка), другой конец которого жестко закреплен на юстировочном столике головки СЗМ. Острие иглы имеет радиус кривизны не более 10 нм и длину 3-15мкм. Радиус кривизны определяют разрешение прибора, а длина выбирается в зависимости от интегральной шероховатости объекта. Кантилевер представляет собой балку (Si, SiN) треугольного или прямоугольного сечения длиной 50-400мкм. Ширина кантилевера 40-60мкм, а толщина около 1-2мкм. Главным параметром кантилевера является его коэффициент жесткости, который определяет резонансную частоту. Обычно резонансные частоты в интервале 100-400кГц.

Пьезосканер обеспечивает независимые перемещения образца относительно зонда в плоскости X, Y (сканирование) и в направлении Z. Конструктивно пьезосканер представляет собой систему из двух пьезокерамических трубок разного диаметра (одна внутри другой). Пьезотрубка меньшего диаметра обеспечивает перемещение по осям X и Y, большего – по оси Z. Пьезотрубки изменяют свою длину пропорционально величине и знаку приложенного напряжения, обеспечивая максимальное сканирование по площади 3×3мкм, 10×10мкм, 50×50мкм для разных модификаций сканеров и до 3мкм по высоте. Максимальная точность позиционирования, которая при этом возможна – 0,03нм.

Шаговый двигатель обеспечивает прецизионную подачу столика объекта по вертикали – в интервале высот до 10мм точность позиционирования 1мкм.

Оптическая система регистрации упругих деформаций кантилевера состоит из источника излучения (полупроводниковый лазер) и позиционно – чувствительного детектора (четырёхсекционный фотодиод). Оптическая система включает также фокусирующую линзу и зеркальную поверхность кантилевера. Луч лазера фокусируется линзой на зеркальной поверхности кантилевера (с обратной стороны от иглы) в эллиптическое пятно размером менее 50мкм, отражается и попадает на четырехсекционный фотодиод. Отклонение кантилевера вызывает перемещение лазерного пятна в сегментах а, б, в, г фотодиода (рис. 4.1). Сигнал, регистрирующий вертикальное перемещение луча можно представить как результирующий сигнал фотодиодов (а+б-в-г), а горизонтальное – (а+в-б-д). Чувствительность такой регистрирующей системы по углу отклонения достигает 0,05сек., что при соответствующей длине кантилевера обеспечивает разрешение по вертикали 0,03нм.

Аналоговый контроллер обеспечивает управление всеми узлами СЗМ, коммутирует цепи, регистрирует и преобразует сигналы. Контроллер управляет режимами сканирования по сигналу обратной связи или по параметрам, задаваемым оператором.

Через персональный компьютер осуществляется реализация эксперимента, сохранение данных, визуализация данных сканирования на мониторе, редактирование.

Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния.

При приближении зонда к образцу он сначала притягивается к поверхности благодаря наличию нескольких типов притягивающих сил (силы Ван-дер-Ваальса и др.).

При дальнейшем приближении зонда к образцу электронные оболочки атомов на конце иглы и атомов на поверхности образца начинают перекрываться, что приводит к появлению отталкивающей силы. При дальнейшем уменьшении расстояния отталкивающая сила становится доминирующей.

В общем виде зависимость силы межатомного взаимодействия F от расстояния между атомами R имеет вид:

$$F(R) = -\frac{a}{R^m} + \frac{b}{R^n}, \quad (4.2)$$

где константы a и b и показатели степени m и n зависят от сорта атомов и типа химических связей. Данная зависимость отражена на рис. 4.2

Для сил Ван-дер-Ваальса, которые являются наиболее дальнедействующими из некулоновских сил, $m=7$. На близких расстояниях доминирует кулоновская сила отталкивания ядер, так что $n \approx 2$.

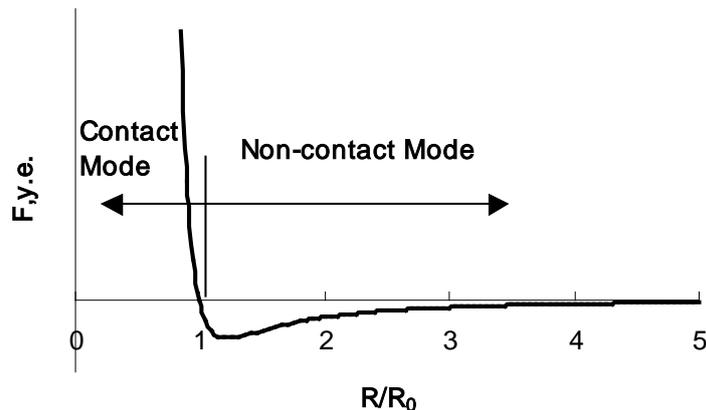


Рис. 4.2. Зависимость сил взаимодействия между атомами от расстояния между ними

Основные стадии и операции полуконтактного режима АСМ. Для реализации любой полуконтактной моды необходимо определить собственную частоту колебаний кантилевера, затем установить амплитуду резонансных колебаний в условиях невзаимодействия зонда с поверхностью. Далее необходимо осуществить подвод зонда к исследуемой поверхности. Суть методики состоит в том, что колеблющееся острие в момент максимума амплитуды колебания кантилевера входит в зону взаимодействия с атомными силами образца или даже касается поверхности. Таким образом, основная доля периода колебаний протекает без взаимодействия и лишь короткое время зонд взаимодействует с потенциальным полем атомных сил, а также передает часть своей кинетической

энергии в момент соударения с поверхностью. В зависимости от характера и условий протекания этих процессов может меняться сдвиг фазы основной гармоники колебания кантилевера относительно возбуждающего колебания, а также резонансная амплитуда. Зонд АСМ является резонансной системой, характеризующейся высокой добротностью и резонансными частотами в диапазоне 100 – 400 кГц. Возбуждение механических колебаний производится от пьезодатчика (в головке СЗМ) с которым контактирует подложка кантилевера. Амплитуду колебаний обычно выбирают в интервале 1-100 нм. Колебания кантилевера вызывают осциллирующие колебания отраженного лазерного луча относительно фотодиодов. Контроллер регистрирует переменный электрический сигнал и сравнивает его частоту, фазу и амплитуду с задаваемыми. В итоге реализуется возможность регистрировать набор сигналов, характеризующих изменяющиеся условия резонанса зонда, в процессе сканирования по образцу. Такими сигналами являются:

- амплитуда (А) переменной составляющей деформации (изгиба или сдвига) кантилевера на частоте резонанса и модуляции;
- сигнал, пропорциональный произведению амплитуды на синус или косинус сдвига фазы колебаний относительно опорного сигнала (величина сдвига фазы относительно опорного сигнала складывается из сдвига фазы колебаний кантилевера и задающего генератора, а также сдвига фазы между возбуждающим и опорным сигналами);
- сигнал среднеквадратичного детектирования (СКД) по спектру частот;
- сигнал пропорциональный сдвигу фазы (Ф) относительно возбуждающих колебаний или опорного сигнала.

Использование различных мод АСМ увеличивает достоверность получаемой информации и дает возможность на фоне топографического изображения анализировать фазовый и другие контрасты. Главным преимуществом полуконтактной методики по сравнению с контактной является малое воздействие зонда на образец, т.е. возможность артефактов можно свести к нулю.

Важным преимуществом СЗМ является оперативная математическая обработка массива данных, графическим выражением которой является гистограмма распределения высот исследуемого участка образца (рис. 4.3). Расчетными статистическими характеристиками поверхности исследуемого объекта являются:

- перепад высот

$$S_y = Z_{max} - Z_{min}; \quad (4.3)$$

- средняя высота

$$S_m = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} Z_{ij}; \quad (4.4)$$

- шероховатость

$$S_a = \frac{1}{N_X N_Y} \sum_{i=1}^{N_X} \sum_{j=1}^{N_Y} |Z_{ij} - S_m|; \quad (4.5)$$

- среднеквадратичное отклонение высоты

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N_X N_Y} \sum_{i=1}^{N_X} \sum_{j=1}^{N_Y} (Z_{ij} - S_m)^2}; \quad (4.6)$$

- асимметрия, или отклонение от нормального распределения высот

$$S_{sk} = \frac{1}{N_X N_Y S_q^3} \sum_{i=1}^{N_X} \sum_{j=1}^{N_Y} (Z_{ij} - S_m)^3; \quad (4.7)$$

- эксцесс – пикообразность распределения

$$S_{ka} = \frac{1}{N_X N_Y S_q^4} \sum_{i=1}^{N_X} \sum_{j=1}^{N_Y} (Z_{ij} - S_m)^4; \quad (4.8)$$

где N_X и N_Y – количество шагов зонда в процессе сканирования по осям X и Y соответственно.

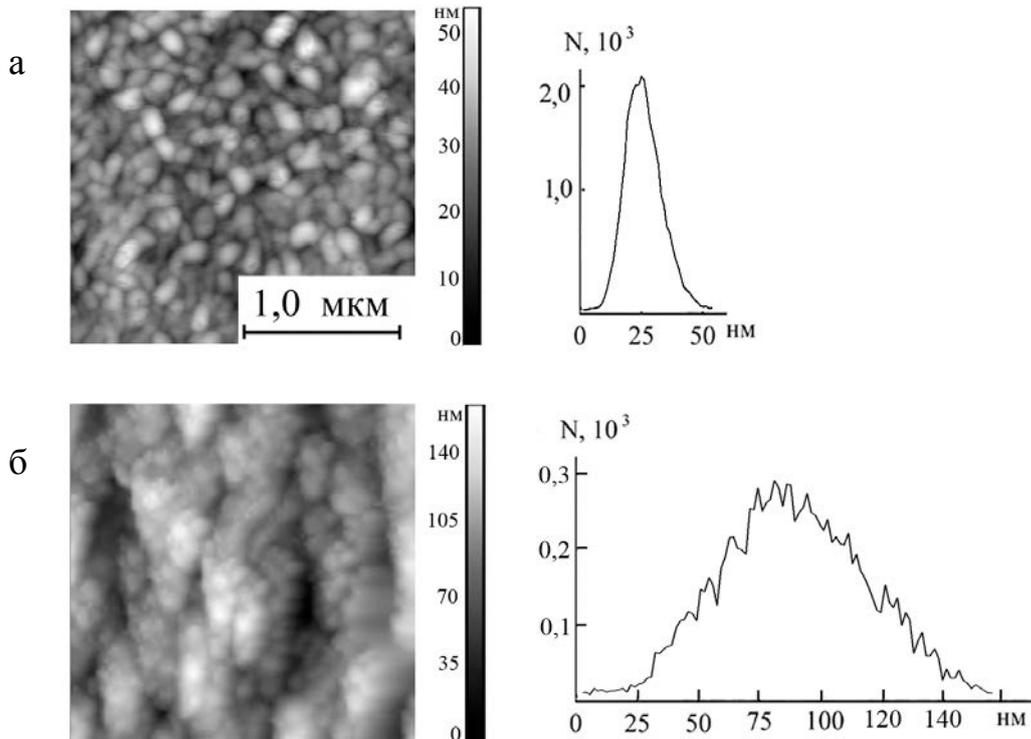
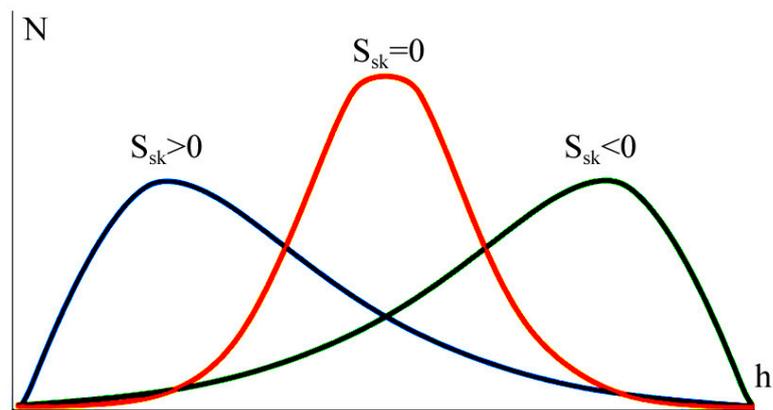
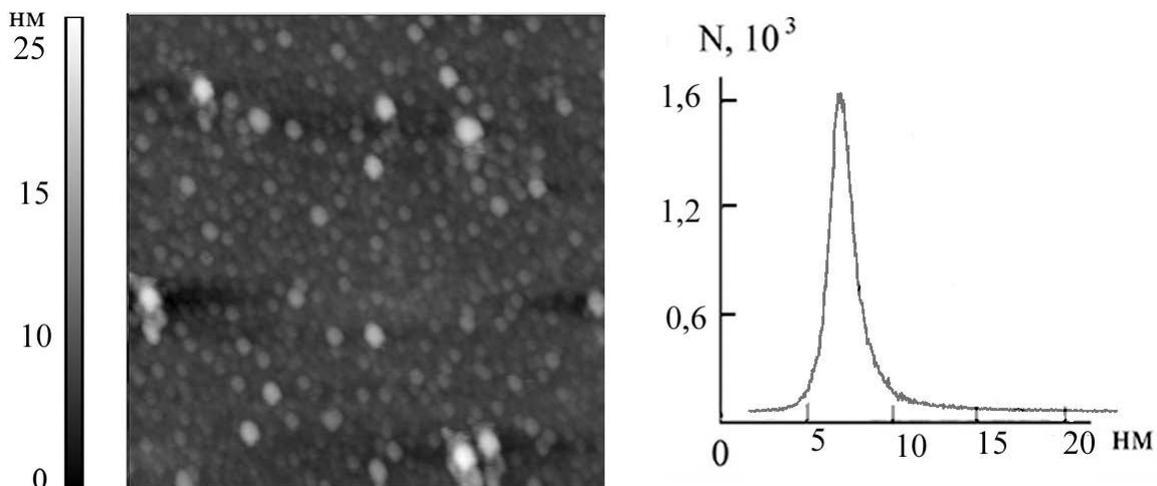


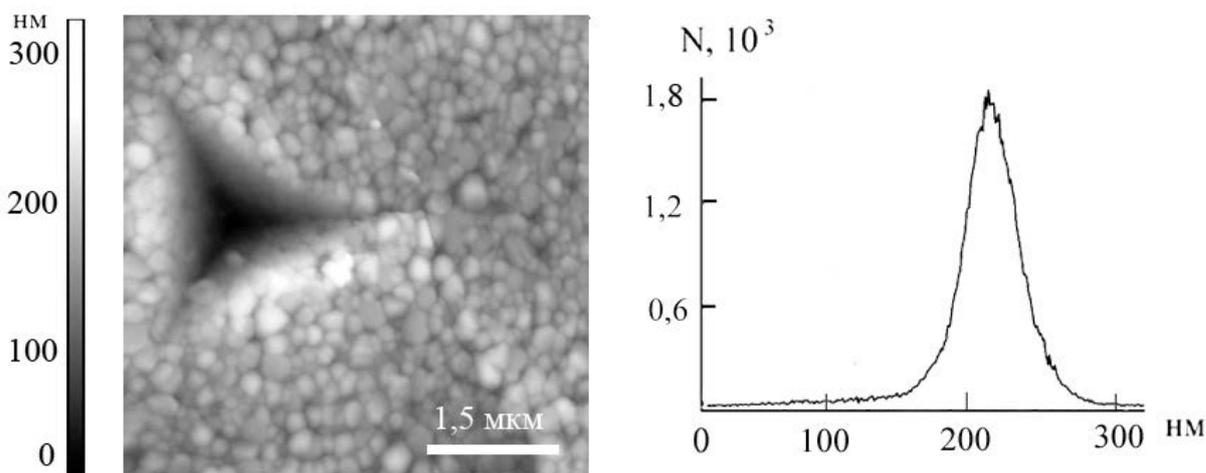
Рис. 4.3. АСМ-сканы и гистограммы распределения высот поверхности нанокристаллических покрытий с шероховатостью в пределах выделенного участка 7 нм (а) и 22 нм (б)



a



б



в

Рис. 4.4. Модели гистограмм распределения высот для различных значений асимметрии рельефа поверхности (а) и пример поверхности с $S_{sk} > 0$ (шипы на гладкой поверхности) (б) и с $S_{sk} < 0$ (ямка от укола индентора) (в).

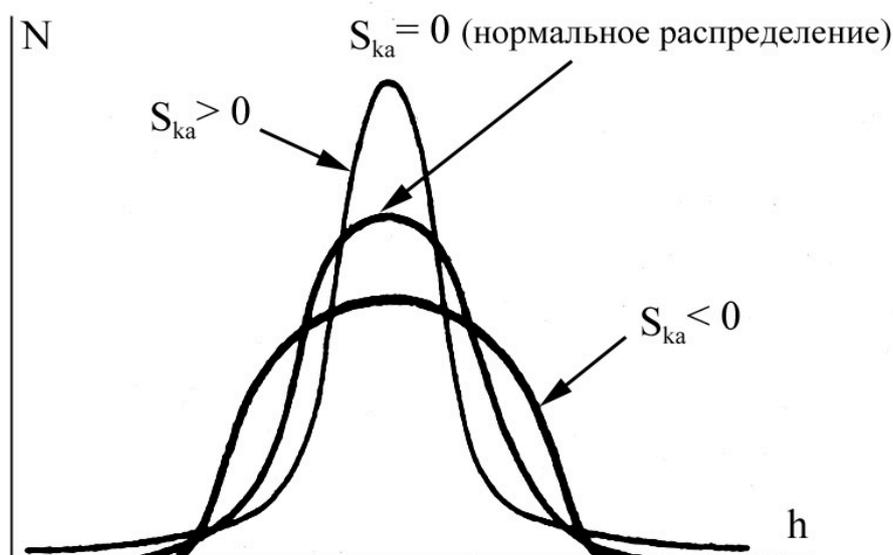


Рис. 4.5 Модели гистограмм распределения высот для различных значений эксцесса рельефа поверхности

Основными параметрами, определяющими качество изображения в полуконтактных модах АСМ, являются скорость сканирования, величина коэффициента обратной связи и исходное значение Set point. Оптимальное значение каждого из них устанавливается экспериментально для конкретных объектов и областей сканирования. Гладкую поверхность можно сканировать с большей скоростью, чем поверхность с развитым рельефом. Минимальное значение скорости сканирования выбирается исходя из размера скана, числа точек по строке и по кадру, допустимой длительности эксперимента и технических возможностей прибора СЗМ. Обычно скорость сканирования может принимать значения в интервале $0,05 - 50000 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$.

4.3. Лабораторно-практическая работа «Анализ морфологии поверхности материалов методами сканирующей зондовой микроскопии»

Последовательность работы на приборе Solver-47

Исходное состояние прибора:

- прибор включен;
- программа «Nova» запущена, на дисплее главное окно программы;
- зонд установлен и система регистрации отклонений кантилевера настроена;
- образец установлен;
- измерительная головка установлена;

- образец подведен к зонду на расстояние 0,5-1 мм (с помощью ручного подвода).

Переключите прибор в полуконтактный режим работы, выбрав *SemiContact* в меню выбора электронной конфигурации прибора (рис. 4.6) на панели основных операций.

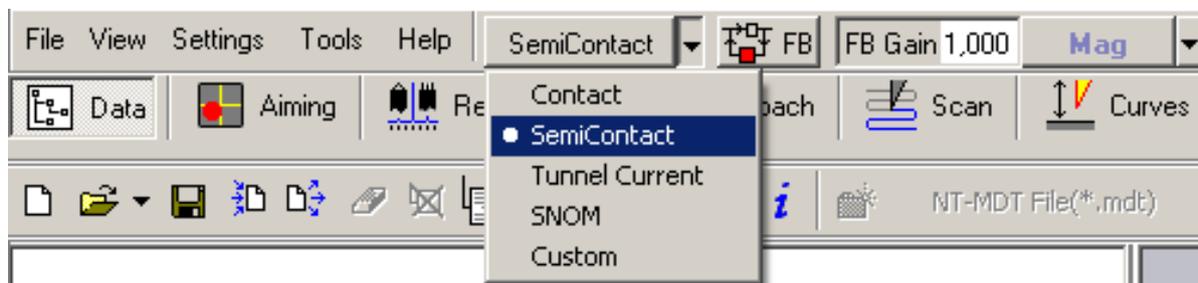


Рис. 4.6. Выбор конфигурации работы прибора

Для установки рабочей частоты пьезогенератора выполните следующие действия:

- Перейдите в окно *Resonance* (кнопка *Resonance* на панели основных операций) (рис. 4.7);

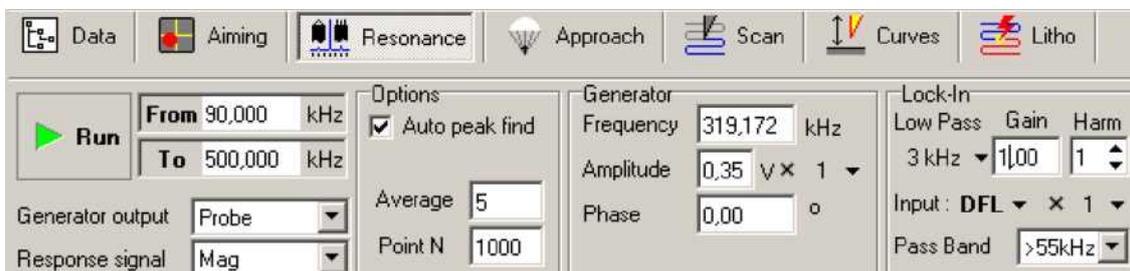


Рис. 4.7

- Проверьте состояние опции автоматической настройки частоты. В поле *Auto peak find* должен стоять флажок;

- Установите диапазон частот 90-2500 кГц;

- Запустите процедуру автоматического поиска резонансной частоты, нажав на кнопку *Run*.

В результате выполнения этой процедуры будет измерена частотная зависимость амплитуды колебаний кантилевера (сигнала *Mag*); определена резонансная частота кантилевера; установлена рабочая частота пьезогенератора, равная резонансной частоте кантилевера; на осциллографе будет отображена частотная зависимость сигнала *Mag* вблизи максимума (рис. 4.8).

Если вид полученной зависимости в области пика примерно соответству-

ет зависимости, приведенной на рис. 4.8, то автоматическая настройка прошла успешно.

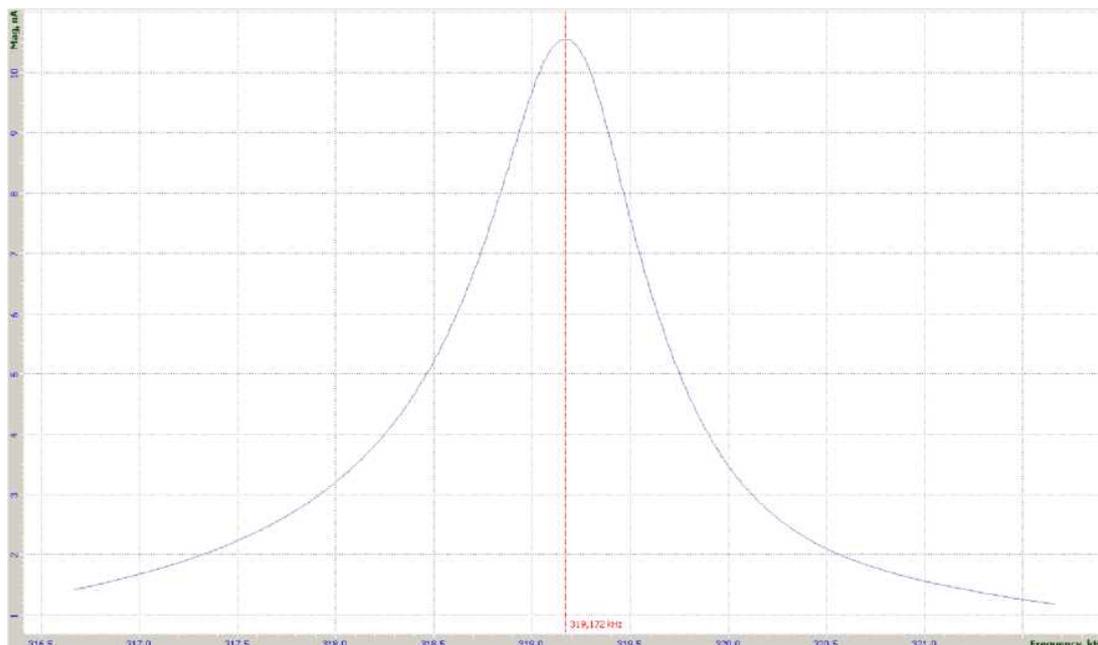


Рис. 4.8

В некоторых случаях после выполнения процедуры автоматической установки частоты резонансная кривая, отображаемая на осциллографе, имеет искаженную форму пика. Искажения могут быть связаны с тем, что кантилевер имеет слишком большую амплитуду колебаний (установлена слишком большая величина напряжения генератора), или установлен слишком большой коэффициент усиления (параметр *Gain* синхронного усилителя, параметр *Amp Gain* предусилителя) или оба из перечисленных факторов одновременно.

Подвод образца к зонду

- Перейдите в окно *Approach* (кнопка *Approach* на панели основных операций) (рис. 4.9).



Рис. 4.9

- Проверьте состояние кнопки автоматической установки параметра *Set Point*. Кнопка *Auto SetPoint* должна быть во включенном состоянии, как показана

но на рис. 4.9.

- Запустите процедуру подвода щелкнув на кнопке *Landing*.

В результате будет автоматически установлено значение параметра *Set Point*, равным половине величины текущего значения сигнала *Mag* (т.е. $Set\ Point = Mag/2$); включится обратная связь, и Z-сканер выдвинется на максимальную величину; включится шаговый двигатель, выполняющий процедуру подвода.

В процессе подвода следите за изменениями сигнала *Mag* в окне осциллографа и за состоянием индикатора выдвижения сканера и ждите окончания процесса подвода. Через некоторое время, при правильной настройке параметров подвода, процедура подвода закончится и произойдет следующее:

- сигнал *Mag* уменьшится до значения параметра *Set Point*, обратная связь будет поддерживать Z-сканер в положении, при котором сигнал *Mag* равен *Set Point*, причем это положение сканера будет соответствовать примерно половине диапазона выдвижения сканера (рис. 4.10);

- длина цветной линии индикатора уменьшится и займет некоторое промежуточное положение (поз. 1 на рис. 4.10);

- шаговый двигатель остановится;

- уменьшение сигнала *Mag* до значения параметра *Set Point* будет отображено на зависимости $Mag(t)$, на программном осциллографе;

- в журнале находящемся в правой части панели управления появится сообщение «...Approach Done.» (поз. 2 на рис. 4.10).

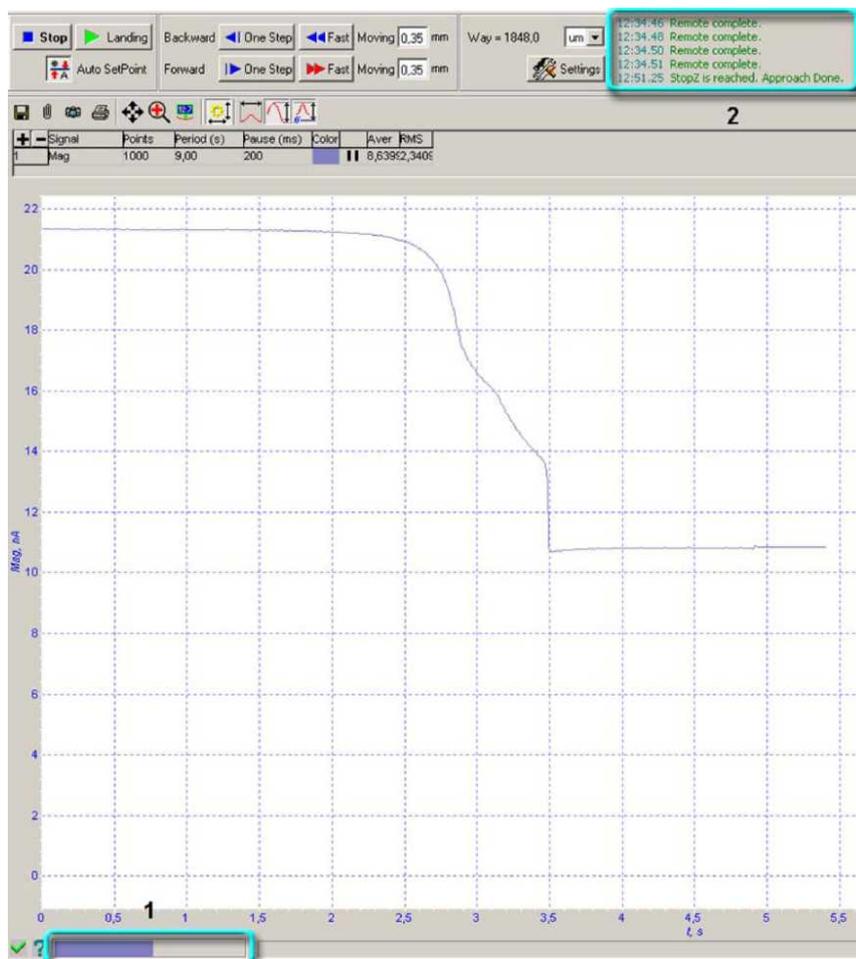


Рис. 4.10. Изменение сигнала *Mag* в процессе подвода зонда к поверхности образца

Установка рабочего уровня коэффициента усиления обратной связи

Чем больше величина коэффициента усиления (параметр *FB Gain*), тем больше скорость отработки обратной связи. Однако при достаточно большой величине коэффициента усиления (назовем ее пороговой), режим работы следящей системы становится неустойчивым и начинается генерация. Это проявляется как появление значительной величины переменной составляющей сигнала *Mag*.

Для устойчивой работы рекомендуется устанавливать уровень коэффициента усиления не более 0,5-0,7 от порогового значения, при котором начинается генерация. Регулировка коэффициента усиления производится в поле ввода *FB Gain*.

Для установки рабочего уровня коэффициента усиления обратной связи:

- Для вызова бегунка установки коэффициента обратной связи произведите двойной щелчок мышью на поле ввода параметра *FB Gain* (рис. 4.11).

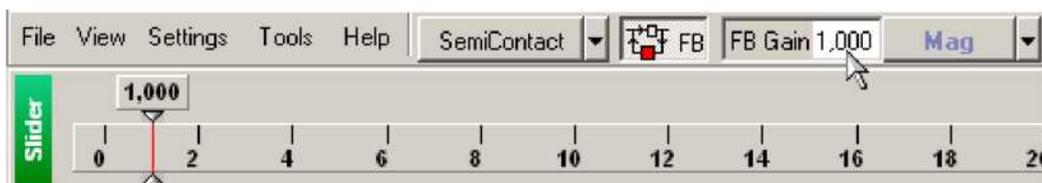


Рис. 4.11

- Увеличивая величину *FB Gain*, следите за уровнем сигнала *Mag* при помощи программного осциллографа.

- Определите значение коэффициента *FB Gain*, при котором начинается генерация. Начало генерации регистрируется по резкому увеличению переменной составляющей сигнала *Mag*.

- Уменьшая параметр *FB Gain*, установите в качестве рабочей величины значение равное 0,5-0,7 от значения коэффициента усиления *FB Gain*, при котором начинается генерация сигнала *Mag*.

Установка параметров сканирования

Перейдите в окно *Scan* (кнопка *Scan* на панели основных операций) (рис. 4.12).

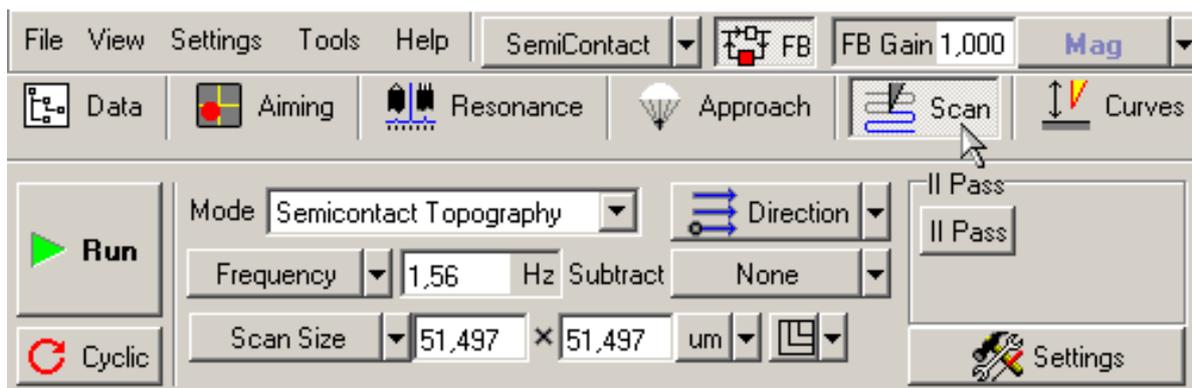


Рис. 4.12

В верхней части окна *Scan* находится панель управления. Под ним находится осциллограф, в котором при сканировании будет построчно отображаться измеряемый сигнал. Под осциллографом находится окно, в котором будет отображаться сканируемое изображение.

Установка СЗМ метода

На панели управления в списке *Mode* (выбор методов сканирования) выберите метод *Semicontact Topography* (для полуконтактного метода) (рис. 4.13). При этом в приборе автоматически будут выполнены соответствующие переключения.

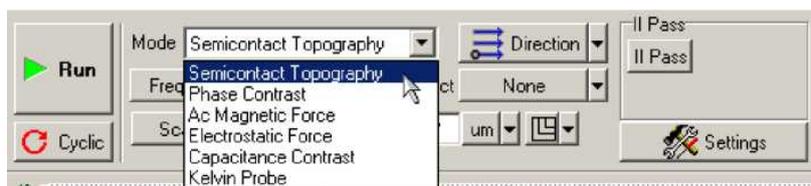


Рис. 4.13

Выбор области сканирования

Установите размер областей сканирования $6 \times 6 \text{ мкм}^2$ и $2 \times 2 \text{ мкм}^2$.

Чтобы изменить размер и выбрать область сканирования в пределах максимально возможной, выполните следующие действия:

- Включите режим изменения размера и выбора области щелкнув на кнопку  на панели инструментов окна просмотра сканированных изображений (рис. 4.14).

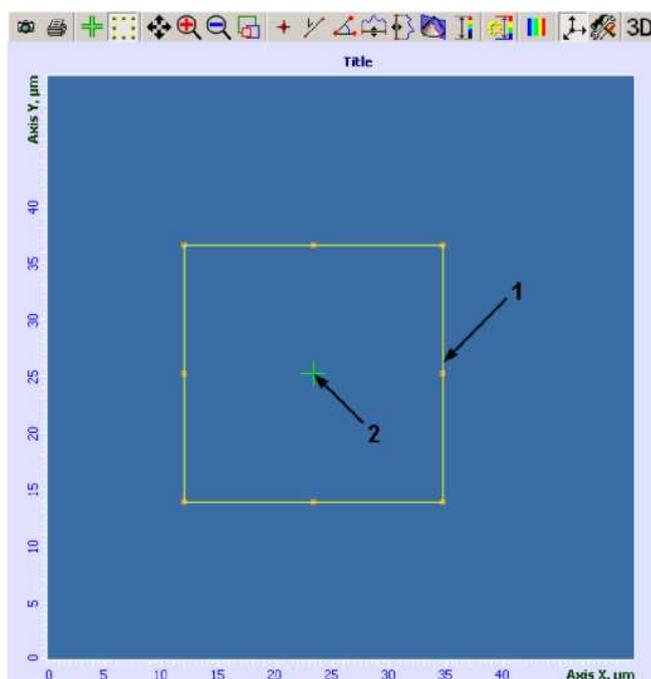


Рис. 4.14. Окно просмотра сканированных изображений:

1 – границы выбранной области сканирования; 2 – курсор, показывающий положение зонда относительно поверхности образца

- При помощи мыши измените размер и положение области сканирования (поз. 1 на рис. 4.14).

Установка скорости сканирования

Рекомендуется установить частоту сканирования строк (параметр Frequency) в пределах 0,5-2 Гц.

Сканирование

Для запуска сканирования щелкните на кнопке *Run*, расположенной на панели управления в окне *Scan* (рис. 4.15).

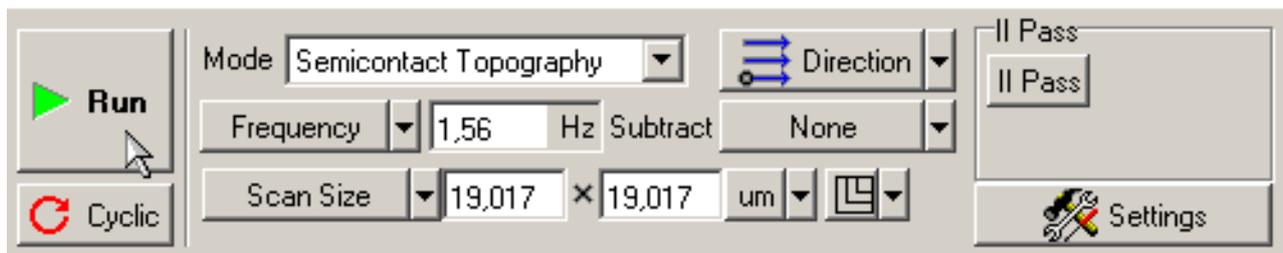


Рис. 4.15. Панель управления в окне сканирования

Изменение параметров в процессе сканирования

Наклон можно вычесть непосредственно в процессе сканирования, используя кнопку *Subtract*. По умолчанию она находится в состоянии *None*.

Если эту кнопку установить в положение *Plane* (рис. 4.16), то будет выполнено вычитание плоскости, и наклон изображения исчезнет.

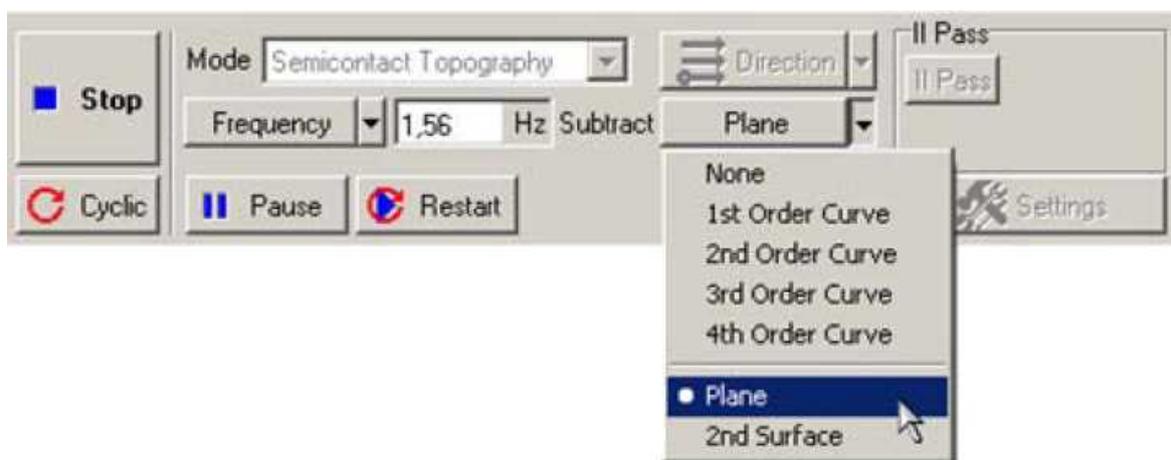


Рис. 4.16

Качество получаемого изображения поверхности существенно зависит от частоты сканирования *Frequency* (рис. 4.17), величины рабочей точки *Set Point* (рис. 4.15), коэффициента усиления обратной связи *FB Gain* (рис. 4.18.). Любой из этих параметров можно изменять непосредственно в процессе сканирования.

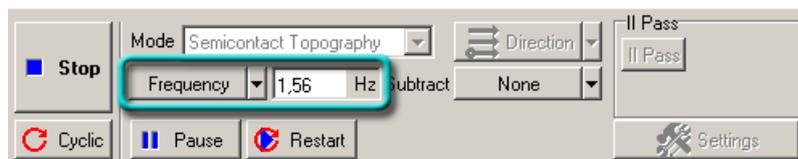


Рис. 4.17

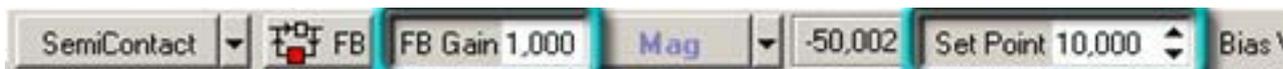


Рис. 4.18

Кнопка *Restart* осуществляет повторный запуск сканирования.

Сохранение полученных данных

После завершения сканирования поверхности образца, полученные данные изображения поверхности хранятся в оперативной памяти.

Для записи полученных данных на жесткий диск выполните следующие действия:

- В главном меню последовательно выберите *File, Save*.
- В открывшемся диалоговом окне введите название файла, щелкните на *Save*. Данные будут сохранены в виде файла с расширением *.mdt. Каждому сканированному изображению поверхности соответствует отдельный фрейм. Нумерация фреймов соответствует порядку их получения.

Если данные не были сохранены, то при выходе из программы управления они будут потеряны.

Завершение работы

Для выключения микроскопа выполните следующие действия:

1) Отведите образец от зонда примерно на 2-3 мм. Для этого:

Откройте окно *Approach* (закладка *Approach* на панели закладок основных операций (рис. 4.19)).



Рис. 4.19

Дважды щелкните в поле ввода параметра *Moving* для *Backward* (рис. 4.20).



Рис. 4.20

Установите значение, равное 2-3 мм, при помощи появившегося бегунка

(рис. 4.21).

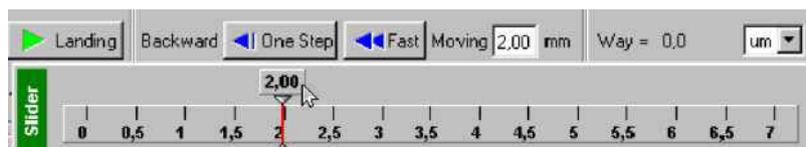


Рис. 4.21

Нажатием кнопки *Fast* активируйте процесс опускания предметного столика (рис. 4.22).



Рис. 4.22

- 2) Выключите СЗМ контроллер.
- 3) Закройте программу управления.

Анализ результатов АСМ-сканирования

Получить серию изображений (разного масштаба) поверхности пленок.

Провести статистическую обработку "сканов" аппаратными средствами СЗМ, построить гистограммы распределения высот и графические зависимости $BR(Z)$. Характерные значения высоты рельефа и статистические коэффициенты распределения занести в предлагаемую табл. 4.1.

Таблица 4.1

Режим сканирования \ Характер рельефа	Контактная АСМ	Полуконтактная АСМ	
	Топография	Топография	Фазовый контраст
Максимальный перепад высоты			
Среднее значение высоты			
Среднее арифметическое отклонение			
Среднеквадратичное отклонение			
Асимметрия распределения			
Пикообразность распределения			

Аналогично, занести в табл. 4.2 статистические характеристики топографии поверхности для 5-7 "сканов" разного масштаба, полученных с различным шагом сканирования.

Провести сравнительный анализ статистических характеристик рельефа поверхности и их зависимости от размера области сканирования. Считая, что характеристиками шероховатости поверхности служат величины среднеарифметического и среднеквадратичного отклонения, а характеристикой нормального (гауссова) распределения высоты рельефа - равенство нулю коэффициентов асимметрии и пикообразности, сформулировать выводы о зависимости шероховатости от размеров исследуемой поверхности и приближении к нормальному распределению глубин впадин и высот выступов рельефа при увеличении области сканирования. Если распределение отличается от нормального необходимо найти объективную причину, например, наличие микропор или лабиринтный характер пленки дают распределение высоты рельефа существенно отличное от нормального.

Таблица 4.2

Статистика	Мода	Размер области сканирования [мкм×мкм]		
		1×1	2×2	6×6
Перепад высоты	Контакт.			
	Полуконтакт.			
Средняя высота	Контакт.			
	Полуконтакт.			
Ср. арифм. отклонение	Контакт.			
	Полуконтакт.			
Среднекв. отклонение	Контакт.			
	Полуконтакт.			
Асимметрия распредел.	Контакт.			
	Полуконтакт.			
Пик. распредел.	Контакт.			
	Полуконтакт.			

5. ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

5.1. Основы и возможности метода Оже-спектроскопии

Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) - это неразрушающая электронная спектроскопия на уровне ядра для полуколичественного определения элементного состава поверхностей, тонких пленок и границ раздела. Популярность этого метода можно объяснить высокой чувствительностью поверхности (глубина анализа менее 100 ангстрем) и относительно низким пределом обнаружения (~0,1 Ат.%). В дополнение к элементному охвату от лития до урана и за его пределами, ОЭС обладает способностью различать два элемента, которые находятся близко друг к другу в периодической таблице. Кроме того, ОЭС обладает чувствительностью, зависящей от атомного номера, которая изменяется не более чем на один порядок. Химические сдвиги и формы линий ОЭС также могут давать информацию о связывании (химическом состоянии), хотя и с меньшей точностью, чем это возможно с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), другой электронной спектроскопии на уровне ядра. Оже-электронная спектроскопия имеет глубинное разрешение 5-25 ангстрем и может быть использована при одновременном ионном распылении для профилирования глубины. При боковом разрешении (< 100 ангстрем), которое значительно лучше, чем у XPS, сканирующая Оже-микроскопия может быть эффективно использована для визуализации наноразмерных структур и получения двумерных карт элементного состава поверхности. Съемка Оже-спектров обычно занимает менее десяти минут, что обеспечивает быстрый сбор данных. Несмотря на некоторую сложность и дороговизну, оборудование относительно просто в использовании. Перечисленные выше причины объясняют, почему Оже-электронная спектроскопия стала, пожалуй, наиболее широко используемым методом поверхностного анализа.

Последние разработки в области ОЭС расширили сферу применения этой методики за пределы зондирования поверхностного элементного состава. Например, спиновая поляризация Оже-электронов может быть использована для изучения намагниченных твердых поверхностей. Оже-дифракция электронов также может быть использована для определения структуры поверхности. Наконец, результаты последних экспериментов показали, что Оже-электронная спектроскопия с угловым разрешением может служить средством изучения процессов возбуждения в твердых телах.

Процесс Оже- это трехэлектронный процесс. Когда пучок электронов с энергетическим диапазоном 3 - 20 кэВ, ударяет по твердому атому, электрон на внутреннем уровне покидает орбиту, образуя ионизированный возбужденный атом (рис. 5.1). Электрон внешнего уровня может заполнить образовавшуюся вакансию. После этого безрадиационного перехода избыточная энергия образующегося иона возбужденного состояния может быть удалена путем испускания либо (I) рентгеновского излучения, либо (II) другого элек-

трона из атома. Испускаемые электроны в процессе (II) называются Оже-электронами, в честь Пьера Оже, который открыл этот процесс в 1920-х годах [13]. Хотя Лиза Мейтнер независимо обнаружила этот эффект примерно в то же время [14], она получила очень мало признания в литературе. В то время как испускание рентгеновских лучей (процесс (I)) производит однократно ионизованные атомы, эмиссия Оже-электронов (процесс (II)) образует дважды ионизированные атомы.

Поскольку Оже -это трехэлектронный процесс, водород и гелий не могут быть обнаружены с помощью этого метода. Хотя Li имеет три электрона, изо-лированный атом Li основного состояния не дает Оже-пигов, потому что атом имеет только два энергетических уровня, содержащих электроны. Однако Оже-пики были обнаружены у многократно возбужденных атомов Li [15]. Наличие электронов в валентной зоне твердого Li также допускает Оже-переходы типа KVV.

Поверхностная чувствительность ОЭС обусловлена малой длиной свободного пробега относительно низкоэнергетических Оже-электронов. Хотя атомные возбуждения могут иметь место на глубине $\sim 10\ 000$ ангстрем ниже поверхности, Оже-электроны только из самых верхних атомных слоев, вплоть до глубины ~ 100 ангстрем, вылетают из образца без каких-либо потерь энергии.

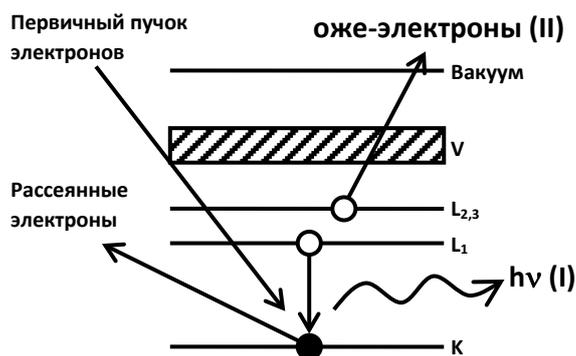


Рис. 5.1. Схема процесса возбуждения электронов, приводящего к образованию характеристического рентгеновского излучения (I) или оже-электронов (II)

Из-за очень короткого времени жизни электронных состояний, связанных с процессом Оже, пики Оже относительно широки (обычно 1-2 эВ), что согласуется с принципом неопределенности Гейзенберга.

Кинетические энергии Оже-электронов характерны для каждого излучающего атома. Таким образом, измерение кинетических энергий Оже-электронов может быть использовано для идентификации элементов, присутствующих на поверхности образца. Поскольку кинетические энергии Оже-электронов зависят от энергий связи электронных уровней, участвующих в Оже-процессе, сдвиги этих кинетических энергий могут дать полезную информацию о состояниях окисления и других химических связях по-

верхностных атомов. В дополнение к вышеприведенному качественному анализу количественная информация может быть также получена по интенсивности Оже-пиков.

Прямой (интегральный) Оже-спектр представлен в виде графика числа обнаруженных электронов в зависимости от кинетической энергии электронов (рис 5.2 а). Однако, чтобы сделать небольшие Оже-пики более заметными, часто спектры ОЭС отображаются как первая производная от числа испускаемых электронов в зависимости от кинетической энергии электронов (дифференцированный спектр, рис. 5.2 б). Производная форма Оже-спектра усиливает Оже-пики и подавляет фон, возникающий из вторичных и обратно рассеянных электронов.

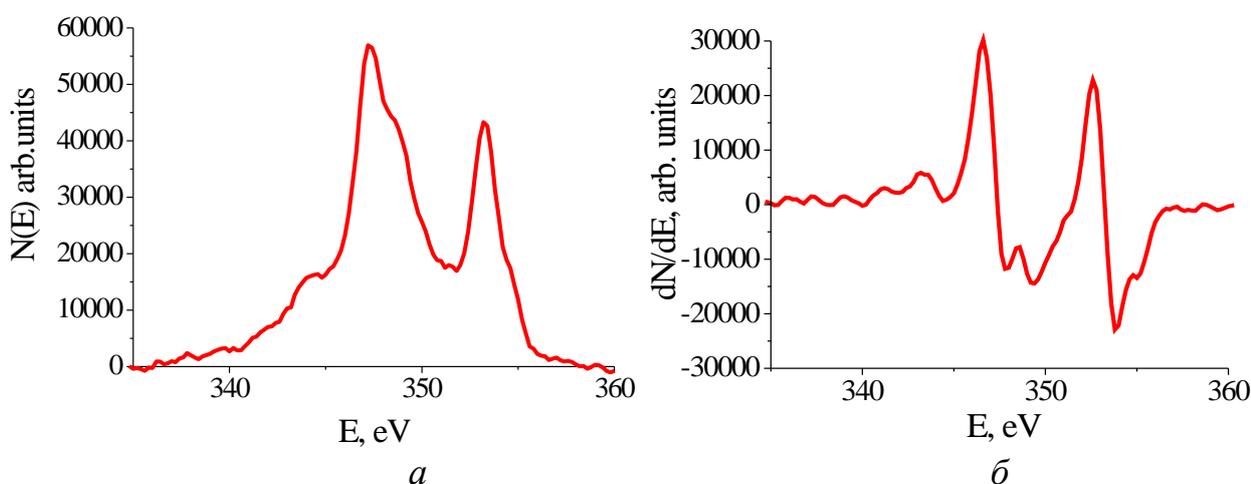


Рис. 5.2. Оже-спектр Ag: а – прямой (интегральный) $N(E)$; б – дифференцированный dN/dE .

Анализ ОЭС проводится в камере сверхвысокого вакуума, в которой непрерывно поддерживается давление $\sim 10^{-9}$ торр или ниже. Высокий вакуум необходим, чтобы обеспечить непрерывное прохождение электронного пучка, а сверхвысокий вакуум необходим, чтобы избежать загрязнения поверхности атмосферными газами во время анализа.

5.2. Историческая справка

Исторические разработки Оже-электронной спектроскопии были всесторонне рассмотрены [16]. Название "Оже-электронная спектроскопия" происходит от эффекта, описанного в 1923 году французским физиком Пьером Оже. Прошло три десятилетия, прежде чем Дж. Дж. Ландер впервые применил это явление к твердым телам в 1953 году [17]. Л. А. Харрис продемонстрировал в 1968 году эффективность использования производных для построения спектров ОЭС [18]. В 1969 году Палмберг и его коллеги разработали анализатор цилинд-

рическое зеркало для обнаружения Оже-электронов [19]. Первые коммерческие Оже - электронные спектрометры также появились в 1969 году. Сканирующая Оже-микроскопия была впервые продемонстрирована в 1971 году Макдональдом и Уолдропом [20], а затем широко развита Пруттоном и его коллегами [21, 22]. Профилирование по глубине с помощью распыления ионов благородных газов было впервые продемонстрировано Палмбергом в 1972 году [23]. Оборудование для ОЭС претерпело значительное усовершенствование, что привело к автоматизации с компьютерным управлением и использованию современного программного обеспечения для сложного анализа данных.

5.3. Физические основы метода Оже-электронной спектроскопии

Оже-процесс для твердого тела схематически проиллюстрирован на рис. 5.1. Оже-переход KL_2L_3 , проиллюстрированный на этой диаграмме, включающий ионизацию и эмиссию, может быть визуализирован следующим образом:

(1) Первичный электрон в атоме удаляется высокоэнергетическим падающим электроном, создающим вакансию в К-оболочке и дающим электроново-возбужденный ион (ионизацию).

(2) Электрон с уровня L_2 почти сразу же падает вниз без излучения, чтобы заполнить вакансию в К-оболочке (релаксация).

(3) Избыточная энергия Иона возбужденного состояния удаляется выбросом Оже-электрона с уровня L_3 (эмиссия).

Номенклатура Оже-перехода указывает энергетические уровни в том порядке, в котором они участвуют во всем процессе. Таким образом, описанный выше переход может быть обозначен как KL_2L_3 . В контексте связи Рассела-Сондерса существует шесть переходов KLL , соответствующих трем конечным электронным конфигурациям.

Хотя существует много Оже-переходов, особенно для атомов с высоким атомным номером, большинство из них имеют низкую вероятность. Некоторые переходы, хотя и энергетически разрешены, не реализуются из-за правил отбора. Когда речь идет о валентном электроном, часто используется буква V (например, KLV , KVV и LMV). Буква С иногда используется для обозначения основного уровня (например, CVV). Самые вероятные переходы Оже-типа АВВ (например, KLL и LMM). Специальные переходы типа ААВ, обычно называемые переходами Костера-Кронига, также очень вероятны.

Рентгеновское излучение является конкурирующим процессом для Оже-излучения, поскольку разность энергий между внутренним и внешним уровнями также может быть высвобождена в виде характерного рентгеновского излучения. Сумма выхода Оже- и выхода рентгеновского излучения равна единице. Было замечено, что вероятность рентгеновского излучения значительно ниже, чем Оже-излучение для диапазона энергий, обычно измеряемых в ОЭС.

5.4. Кинетическая энергия Оже-электронов

Оже-электронная спектроскопия включает в себя измерение кинетических энергий Оже-электронов, характерных для элементов, присутствующих в образце. Неопределенность от 1 до 2 эВ в измерении кинетической энергии приемлема для идентификации элементов. Однако для целей анализа химического сдвига Оже неопределенность в измерениях кинетической энергии должна быть уменьшена до 0,1-0,2 эВ. Были проведены обширные работы по калибровке и стандартизации энергий Оже-электронов. До появления Оже-баз данных идентификация элементов с помощью ОЭС требовала вычисления энергий Оже-электронов, как показано ниже.

Кинетическая энергия Оже-электрона – это разность энергий между двукратно ионизированным конечным состоянием и однократно ионизированным начальным состоянием. Вычисление энергий Оже-электронов на основе первых принципов очень сложно, а ошибки порядка ~10 эВ приемлемы для большинства практических целей. Рассмотрим ABC-Оже-переход, при котором первый электрон вылетает, создавая дырку на уровне А, второй электрон падает с уровня В на уровень А, а третий электрон (Оже-электрон) выбрасывается с уровня С. Пусть E_A , E_B и E_C – энергии связи электронов на уровнях А, В и С соответственно нейтрального атома. Высвобождаемая энергия ($E_A - E_B$) от падения электрона падает с уровня В на уровень А, передается третьему электрону. Следовательно, кинетическую энергию этого Оже-электрона можно аппроксимировать следующим образом:

$$E_{ABC} \approx E_A - E_B - E_C \quad (5.1)$$

Уравнение (5.1) показывает, что энергия Оже-электронов не зависит от энергии первичного пучка и зависит только от уровней атомной энергии. Таким образом, измеренные энергии Оже-электронов являются репрезентативными для элементного состава поверхности образца. Поскольку каждый элемент имеет уникальный набор энергетических уровней, каждый элемент имеет уникальный набор Оже-пиков. Энергия Оже-перехода KL_1L_3 для Al, например, может быть рассчитана следующим образом:

$$E_{KL_1L_3} \approx E_{KA} - E_{L_1} - E_{L_3C} \approx 1560 - 118 - 73 \approx 1369 \text{ эВ.}$$

Соответствующее измеренное значение составляет 1354 эВ. Обсудим две поправки, которые могут объяснить это несоответствие. Уравнение (5.1) должно быть модифицировано с учетом рабочей функции спектрометра, поскольку энергии Оже обычно привязаны к уровню Ферми. Если образец находится в хорошем электрическом контакте с держателем образца, уровни Ферми образца и прибора идентичны. Следовательно, кинетическую энергию ABC-Оже-электрона можно аппроксимировать следующим образом:

$$E_{ABC} \approx E_A - E_B - E_C - \varphi_A. \quad (5.2)$$

В приведенном выше выражении φ_A – это рабочая функция анализатора. Поскольку рабочая функция типичного электронного анализатора составляет приблизительно 4 эВ, уравнение (5.2) дает значение 1365 эВ для энергии Оже-перехода KL_1L_3 для Al. Теперь расхождение между измеренным и расчетным значением уменьшилось с 15 эВ до 4 эВ. Уравнение (5.1), основанное на энергиях связи нейтрального атома, может быть дополнительно уточнено с учетом изменения энергии связи уровня, сопровождающего образование Иона.

$$E_{ABC} \approx E_A - E_B - E_C^* - \varphi_A. \quad (5.3)$$

Здесь E_C^* – энергия связи уровня в присутствии вакансии на нижнем уровне. Уравнение (5.3) может быть использовано для оценки энергий Оже-электронов на основе различных эмпирических приближений. Более сложные полуэмпирические методы были также использованы для выполнения расчетов кинетической энергии Оже-электронов.

5.5. Оборудование для ОЭС

Поскольку атомарно чистая поверхность должна поддерживаться на протяжении всего процесса анализа ОЭС, а электронный луч должен достигать образца без столкновений с промежуточными молекулами газа, турбомолекулярные насосы и/или ионные насосы обычно используются для достижения условий сверхвысокого вакуума (10^{-9} торр и ниже) внутри камеры из нержавеющей стали, оснащенной металлическими уплотнениями. Вакуумные замки (шлюзы) в современном сверхвысоковакуумном оборудовании позволяют вводить новые образцы менее чем за 30 минут без нарушения вакуума. Для проведения Оже-анализа границ зерен образцы могут быть разрушены *in situ* в сверхвысоком вакууме.

Основные компоненты типичного Оже-электронного спектрометра: (1) источник электронов и электронно-оптическая колонка для формирования электронного зонда на поверхности образца; (2) ионно-оптическая колонка для очистки поверхности образца и/или распыления для профилирования глубины; (3) электронный энергетический анализатор; (4) вторичный электронный детектор (ВЭУ) и счетчика импульсов; (5) компьютерные системы управления и отображения данных. Первые четыре модуля расположены внутри высоковакуумной камеры.

Электронные анализаторы энергии используются для измерения количества «выброшенных» электронов (N) в зависимости от энергии электронов (E). Наиболее часто используемыми анализаторами энергии в ОЭС являются: анализатор замедляющего поля, анализатор цилиндрическое зеркало и концентрический полусферический анализатор. Из-за ограниченного энергетического разрешения и плохого отношения сигнал / шум, обусловленного посредственной эффективностью передачи, анализатор замедляющего поля, не

является оптимальным выбором для Оже-электронной спектроскопии.

Высокая эффективность передачи, компактные размеры и простота использования цилиндрического зеркального анализатора (рис. 5.3) делают его предпочтительным анализатором для Оже-электронной спектроскопии.

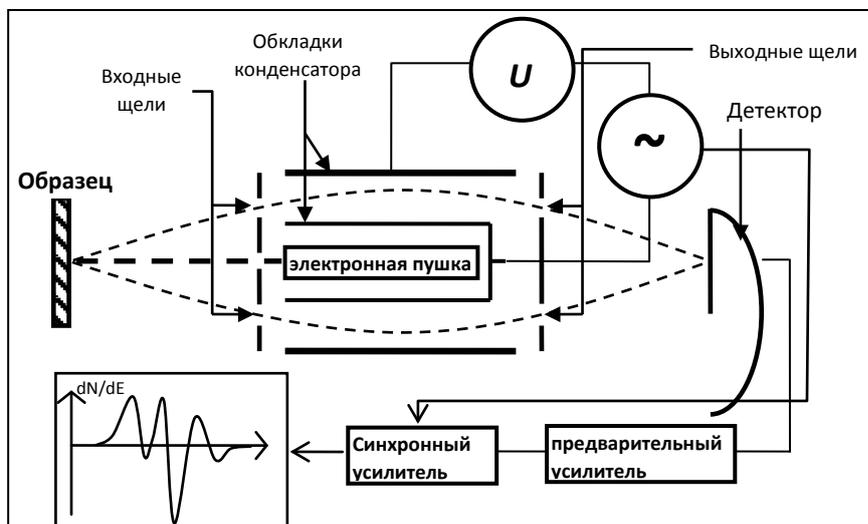


Рис.5.3. Схема энергетического анализатора типа цилиндрическое зеркало

Благодаря более высокому разрешению концентрический полусферический анализатор (рис. 5.4) используется в Оже-электронной спектроскопии, когда требуется информация о химическом состоянии. Все анализаторы энергии для XPS являются концентрическими полусферическими анализаторами.

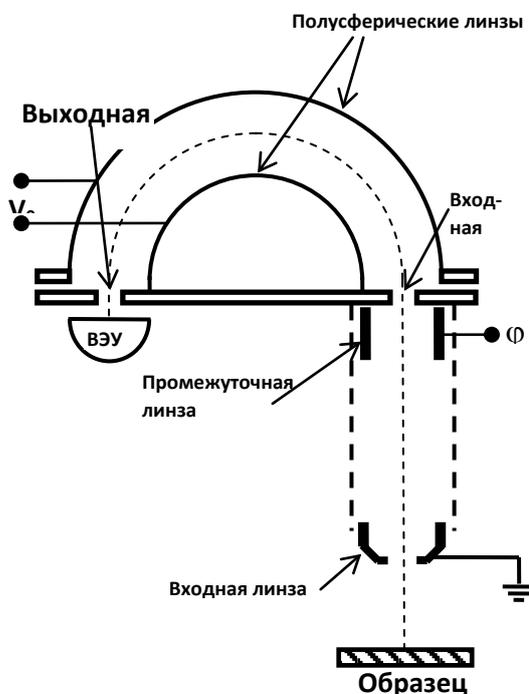


Рис.5.4. Схематическое изображение полусферического энергоанализатора.

Цилиндрическое зеркало и концентрические полусферические анализаторы являются полосовыми фильтрами в отличие от анализатора замедляющего поля, который является фильтром высоких частот. Полосовой фильтр обеспечивает прохождение электронов в диапазоне энергии (ΔE) на передачу энергии (E), в результате чего энергетическое разрешение $\Delta E / E$. Поскольку анализатор замедляющего поля собирает электроны с энергией, превышающей заданную энергию E , спектр должен быть дифференцирован один раз, чтобы получить спектр $N(E)$.

Электроны, выходящие из анализатора и поступающие на детектор, усиливаются и подсчитываются электронным умножителем. Электроны, ударяющиеся о специально покрытую внутреннюю часть каналитрона, конусообразного динода, производят много вторичных электронов, которые ускоряются к аноду. Многочисленные промежуточные столкновения создают лавинный эффект, который приводит к усилению $\sim 10^8$ для канального электрона. Микроканальная пластина состоит из множества крошечных каналитронов, слитых вместе, образуя диск. Измерение интенсивности электронов обычно производится путем подсчета импульсов.

5.6. Образцы для ОЭС

Как монокристаллические, так и поликристаллические твердые образцы могут быть проанализированы с помощью ОЭС. Поскольку плоский гладкий образец повышает качество Оже-спектров, порошки прессуются в форме пластины перед анализом ОЭС. Образец должен быть совместим с условиями сверхвысокого вакуума. Например, образец, содержащий значительное количество Zn, не подходит из-за высокого давления паров Zn. Даже если подходящий образец помещен в камеру сверхвысокого вакуума, перед анализом может потребоваться дополнительная обработка, такая как распыление инертного газа или ионное травление для удаления поверхностных загрязнений. Современные приборы ОЭС позволяют исследовать образцы размером до 300 мм в диаметре, используемые в полупроводниковой промышленности.

В то время как большинство металлов и полупроводников поддаются Оже-анализу, диэлектрики представляют собой особую проблему. Зарядка не проводящих образцов при электронной спектроскопии проблематична, поскольку: (1) измерения кинетической энергии могут быть ошибочными на десятки эВ и (2) спектральные пики могут быть искажены из-за неоднородного распределения поверхностного заряда. Поскольку электронный пучок используется в Оже-электронной спектроскопии, компенсация заряда образцов изолятора должна быть достигнута одним или несколькими методами: (1) снижение энергии падающего электронного пучка для увеличения эмиссии вторичных электронов; (2) Наклон образца для уменьшения угла между поверхностью образца и пучком и, следовательно, увеличения числа электронов, покидающих образец; (3) нейтрализация заряда с помощью низкоэнергетических (~ 50 эВ)

положительных ионов, таких как Ar^+ ; (4) размещение тонких пленок изолирующего образца на проводящей поверхности, такой как графит; (5) уменьшение плотности падающего тока. Такие методы позволяют проводить анализ даже непроводящей керамики.

Оже-спектры обычно получают и отображают одним из двух способов: (а) прямой (интегральный) формой, где полный электронный сигнал измеряется как функция кинетической энергии электронов, покидающих образец; (Б) (дифференцированный) производной формой, где производная полного электронного сигнала измеряется как функция кинетической энергии. Производный спектр помогает подчеркнуть сигнал Оже, подавляя фон из-за вторичных и обратно рассеянных электронов. Взаимодействие электронного пучка с твердым образцом приводит к испусканию вторичных и обратно рассеянных электронов, распределение которых, построенное в зависимости от кинетической энергии, показано на рис. 5.5. Схематическое вторичное и обратнорассеянное распределение электронов, показанное на этом рисунке, демонстрирует четыре особенности (справа налево):

(1) сильный пик при падающей энергии электрона обусловлен упруго обратно рассеянными первичными электронами.

(2) пики потерь при дискретных энергиях на низкоэнергетической стороне упругого пика обусловлены электронами, потерявшими энергию в поверхностных и объемных плазмонах.

(3) острые пики, не зависящие от энергии первичного пучка, обусловлены Оже-электронами.

(4) широкий пик при низких энергиях (<50 эВ) обусловлен вторичными электронами, которые подверглись многократным неупругим столкновениям внутри твердого тела.

Прямые спектры, однако, в настоящее время используются более часто из-за значительного снижения чувствительности в дифференцированной форме. Отсутствие вторичных электронов в газовой фазе делает прямые спектры идеальным выбором.



Рис. 5.5. Типичный спектр вторичных, рассеянных и оже-электронов

5.7. Качественный анализ

Элементный анализ поверхности основан на кинетических энергиях наблюдаемых Оже-переходов. Для положительной идентификации необходимо сопоставить не только энергии, но и формы и относительные силы наблюдаемых Оже-пиков. Современные приборы ОЭС используют компьютерные программы для быстрой идентификации Оже-пиков. Однако такая идентификация должна проводиться с осторожностью, особенно когда два или более элемента имеют перекрывающиеся или почти перекрывающиеся шнековые пики. Учитывая новые международные стандарты [24], неправильная калибровка шкалы кинетической энергии в будущем не должна способствовать дополнительной неопределенности в идентификации элементов. Как и в большинстве других спектроскопических методов, окончательная идентификация элементов облегчается, если эталонный и выборочный Оже-спектры получены на одном и том же приборе.

Первый шаг в качественном Оже-анализе заключается в получении спектра съемки с относительно скромным разрешением за довольно короткое время. Обзорные Оже-спектры обычно регистрируются при энергиях от 0 эВ до 1000 эВ, поскольку большинство элементов имеют Оже-переходы в этом диапазоне. Кроме того, Оже-электроны с энергиями более 1000 эВ не сильно чувствительны к поверхности, поскольку эти электроны имеют более длинные неупругие средние свободные пути. Поскольку Оже-признаки гораздо более выражены в производных спектрах, такие спектры обычно используются в качественных исследованиях ОЭС.

Каждый элемент имеет набор характерных Оже-пиков, о чем свидетельствует график зависимости энергии Оже-электрона от атомного номера (Z) (рис.5.6). На рисунке показано, что Оже-переходы выбора для различных элементов можно суммировать следующим образом: $3 < Z < 14$ (переходы KLL), $14 < Z < 40$ (переходы LMM), $40 < Z < 82$ (переходы MNN) и $82 < Z$ (переходы NOO).

5.8. Количественный анализ

Целью количественного анализа с помощью ОЭС является определение химического состава твердых поверхностей путем расчета атомных концентраций по измерениям интенсивности Оже-пиков. В случае прямого Оже-спектра пиковые интенсивности получаются из измерений площади пика после соответствующего вычитания базовой линии. В случае производного спектра пиковые интенсивности характеризуются высотами от пика до пика. Прямой спектр является более предпочтительным проведения количественного анализа. Оценка глубинного распределения элементов имеет важное значение при количественном анализе поверхностной концентрации элементов.

Даже если твердый состав однороден до глубины нескольких нанометров, поверхностная концентрация может быть не пропорциональна измеренной пиковой интенсивности. Более точная количественная оценка может быть достигнута, если форма пика также учитывается при проведении анализа поверхности.

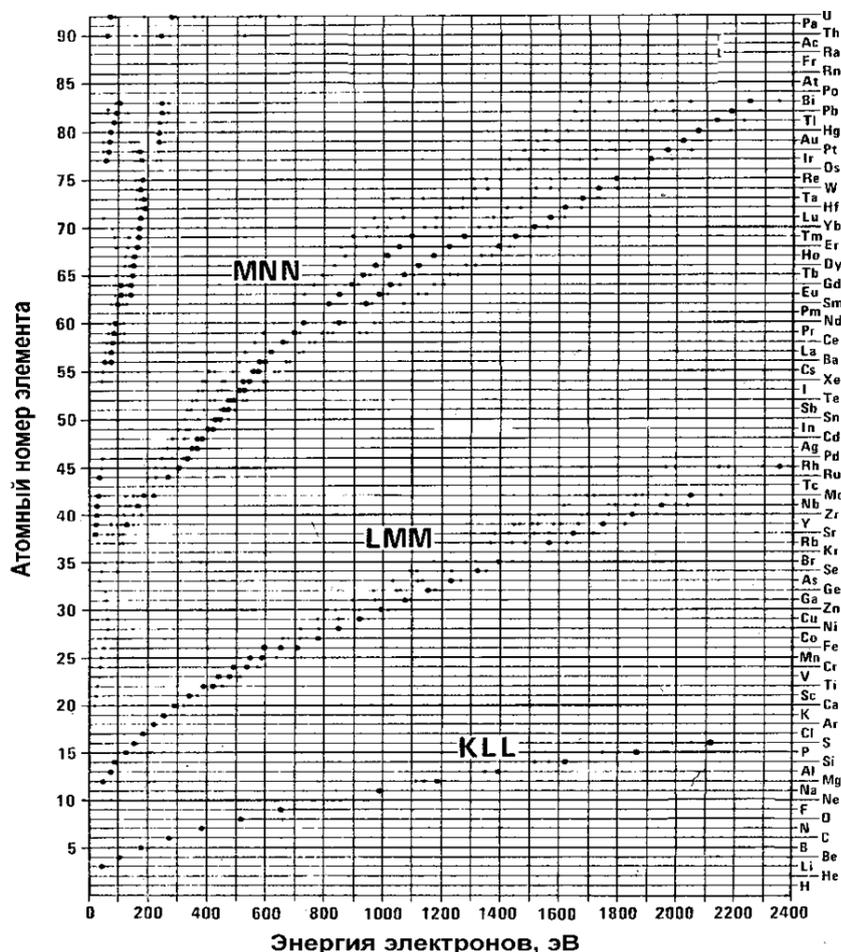


Рис. 5.6. Наиболее выраженные оже-переходы, наблюдаемые в ЭОС. Точки, имеющие более интенсивную черную окраску, представляют собой наиболее вероятные оже-переходы

Воспроизводимость коэффициентов интенсивности Оже может быть нарушена: (1) проблемами с выравниванием образца, (2) отклонениями электронов паразитными магнитными полями и (3) энергозависимой эффективностью детектора.

Исходя из первых принципов, рассматривая суммарный вклад, вносимый различными механизмами в образование сигнала оже-электронов, можно записать в общем виде следующее выражение для тока оже-электронов данного атома i :

$$I_i = I_p(E_p) X_i \sigma_{Ai}(E_p) [1 + r_i(E_i)] \lambda_i(E_i, X_i) w_i RT, \quad (5.4)$$

здесь $I_p(E_p)$ – ток первичных электронов с энергией E_p , X_i – концентрация элемента i в анализируемой точке, $\sigma_{Ai}(E_p)$ – сечение ионизации уровня A элемента i при энергии E_p , $[1 + r_i(E_i)]$ – фактор обратного рассеяния, характеризующий дополнительную ионизацию уровня данного атома вторичными(рассеянными назад) электронами, $\lambda_i(E_i, X_i)$ – длина свободного пробега электрона (глубина выхода), w_i - вероятность соответствующего оже-перехода и неизлучательного выхода оже-электронов, R - фактор шероховатости поверхности, T - регистрационная эффективность энергоанализатора.

Изменение сечения при ионизации электронным ударом различных атомных уровней достаточно хорошо изучена как теоретически, так и экспериментально. Характерной чертой этой зависимости является резкое возрастание сечения вблизи порога ионизации, равного энергии связи основного уровня. После достижения максимума при энергии в 3 - 4 раза, превышающей пороговую, сечение ионизации медленно уменьшается.

Важным источником дополнительной ионизации основных уровней и соответствующего выхода оже-электронов являются рассеянные назад или вторичные электроны, создаваемые в поверхности твердого тела первичным пучком. Использование первичных электронов с энергией 3 - 5 кэВ для возбуждения атомных уровней с энергиями связи до 1,5 кэВ приводит к тому, что многие неупруго рассеянные электроны имеют энергию, достаточную для ионизации основных уровней, что приводит к дополнительной эмиссии оже-электронов. Для неосновных уровней этот источник может быть главным источником ионизации.

Глубина выхода или средняя длина свободного пробега оже-электрона зависит от его энергии и атомной плотности образца N . Наиболее удовлетворительное согласие с многочисленными экспериментальными данными определяется выражением

$$\lambda_i = 538E_i^{-2}N^{-1/3} + 0,41E_i^{1/2}N^{-1/2}, \quad (5.5)$$

где λ_i измеряется в нанометрах, E_i - в электронвольтах.

Совершенно очевидно, что расчет всех параметров, приведенных в уравнении (5.4), довольно сложен и сопряжен с большими ошибками. Поэтому, на практике пытаются осуществить замену возможно большого числа переменных константами и калибруют сигналы от атомов различного сорта для известных (стандартных) поверхностей. Наиболее простой и наиболее распространенный приближенный метод количественного анализа в электронной оже-спектроскопии - метод коэффициентов элементной чувствительности.

Отправной точкой метода коэффициентов элементной чувствительности является допущение, что интенсивность оже-сигнала I_i элемента i просто пропорциональна его концентрации на поверхности X_i . Это соответствует замене всех сомножителей в уравнении (5.4), кроме X_i , константой S_i :

$$I_i = S_i X_i \quad (5.6)$$

Коэффициент S_i определяет чувствительность метода к данному элементу и поэтому называют *коэффициентом элементной чувствительности*. Коэффициенты элементной чувствительности можно определить из атласов эталонных спектров чистых элементов (таблица). Все спектры в этом атласе сняты в идентичных условиях и перед записью каждого спектра производилась калибровка по сигналу серебра с энергией 351 эВ. Для каждого спектра указана чувствительность спектрометра. В этом случае коэффициент элементной чувствительности определяется по формуле

$$S_i = I_i^A / (k_i I_{Ag}^A), \quad (5.7)$$

здесь I_i^A - амплитуда оже-пика элемента i в атласе, I_{Ag}^A - амплитуда оже-пика Ag (351 эВ) в этом же атласе, k_i - чувствительность спектрометра, указанная в атласе (для серебра $k_{Ag} = 1$).

Таблица

Коэффициенты элементной чувствительности S_i и энергии оже-пиков E_i некоторых элементов ($E_p = 3$ кэВ)

№ №	Элемен т	E_i , эВ	S_i	№ №	Элемен т	E_i , эВ	S_i
1	C	272	0.18	8	S	152	0.80
2	N		0.11	9	Ba	584	0.12
3	O	503	0.51	10	In	404	0.96
4	Si	92	0.35	11	Sb	454	0.60
5	P	120	0.24	12	Fe	703	0.23
6	Cl	181	1.15	13	Be	104	0.13
7	Ca	291	0.48	14	Ag	351	1.00

Поскольку $\sum_{i=1}^n X_i = 1$, где n - число элементов в исследуемой системе, то из (5.6) получим рабочую формулу для вычисления концентраций элементов на поверхности.

$$X_i = \frac{(I_i/S_i)}{\sum_{j=1}^n I_j/S_j} = \left(\frac{I_1 S_i}{I_i S_1} + \frac{I_2 S_i}{I_i S_2} + \frac{I_3 S_i}{I_i S_3} + \dots + \frac{I_n S_i}{I_i S_n} \right)^{-1}. \quad (5.8)$$

Для более детального рассмотрения метода и его применения следует обращаться к всеобъемлющему трактату по Оже-и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, опубликованному недавно [24, 25].

5.9. Лабораторно-практическая работа: «Исследование атомного состава приповерхностного слоя материала методом Оже-спектроскопии»

Цель работы – ознакомление с устройством и принципом работы оже-спектрометра, возможностями оже-электронной спектроскопии в исследовании наноструктурированных материалов.

Экспериментальная установка

Для записи оже-спектров используется электронный спектрометр с энергетическим анализатором типа цилиндрическое зеркало (рис. 5.7). Электронная пушка, расположенная на оси энергоанализатора формирует электронный пучок диаметром 200 мкм с энергией до 1,5 кэВ.

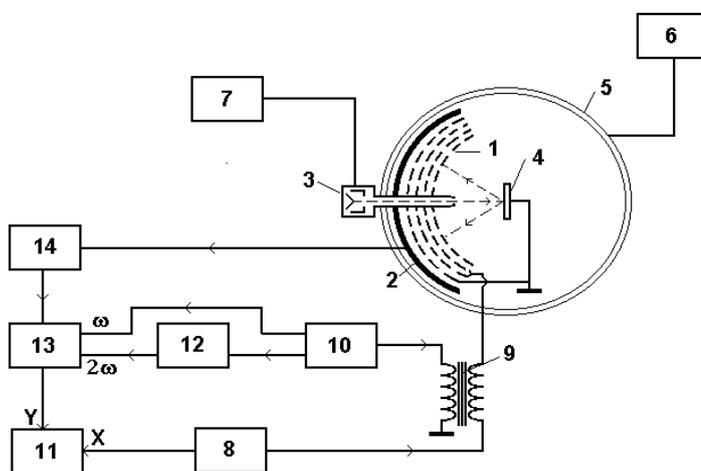


Рис. 5.7. Блок-схема экспериментальной установки:

1 - энергоанализатор; 2 - коллектор электронов; 3 - электронная пушка; 4 - образец; 5 - сверхвысоковакуумная камера; 6 - система откачки и контроля вакуума; 7 - блок управления электронной пушкой; 8 - генератор пилообразного напряжения; 9 - разделительный трансформатор; 10 - генератор переменного напряжения; 11 - двухкоординатный самописец; 12 - удвоитель частоты; 13 - синхронный детектор; 14 - основной усилитель.

Управление питанием электронной пушки и энергоанализатора осуществляется блоком 7. Энергоанализатор, электронная пушка и образец располагаются в сверхвысоковакуумной камере, в которой поддерживается давление приблизительно 10^{-7} Па.

11 – кривая распределения электронов записывается в виде дифференциальной кривой dN/dE . Для этого на вторую и третью сетки энергоанализатора, кроме постоянной составляющей задерживающего напряжения, подается с генератора переменного напряжения 10 небольшое по амплитуде синусоидальное модулирующее напряжение. После усиления сигнал с

коллектора детектируется с помощью синхронного детектора 13. Поскольку опорным сигналом синхронного детектора является сигнал с частотой в два раза большей, чем частота напряжения модуляции, то регистрируется первая гармоника сигнала коллектора, которая пропорциональна первой производной кривой распределения электронов по энергии.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с описанием установки и ее отдельных блоков.
2. Под руководством преподавателя поместить образцы в камеру оже-спектрометра.
3. Откачать рабочую камеру оже-спектрометра до остаточного давления не ниже 10^{-6} Па.
4. Произвести ионную очистку поверхности образца.
5. В модуле управления анализатором оже-спектрометра выбрать значение ускоряющего напряжения электронной пушки в диапазоне 1000 - 1200 эВ. Чувствительность по оси "Y" и усиление оже-спектрометра устанавливается в соответствии с амплитудой оже-пика.
6. Записать оже-спектр в выбранной точке поверхности образца.
7. Выключить экспериментальную установку.
8. Произвести обработку полученных спектров. Определить энергию каждого пика оже-электронов (энергия определяется по отрицательному максимуму дифференциальной кривой распределения электронов по энергии). Используя атлас оже-спектров чистых элементов идентифицировать элементы на поверхности исследуемого образца.
9. Оформить отчет по лабораторной работе.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные методы электронной спектроскопии, дайте их сравнительную характеристику.
2. Сущность эффекта оже. ЭОС как метод элементного анализа.
3. Почему в атомах H и He оже-электроны возникать не могут?
4. Глубина выхода оже-электронов.
5. Чем обусловлена тонкая структура оже-спектров?
6. В чем заключаются особенности метода оже-спектроскопии в сравнении с другими методами спектроскопии, используемые для диагностики состава полупроводников?
7. Чем обусловлен химический сдвиг в кинетической энергии оже-электрона?
8. Применение ЭОС для анализа поверхности материалов с низкой проводимостью.
9. Интегральный и дифференцированный энергетический спектр оже-электронов.
10. Типы анализаторов энергий применяющихся в ЭОС. Детекторы.

11. Зачем используется ионное распыление поверхности образца при анализе состава твердых тел методом ЭОС?
12. Методы количественного анализа электронной оже-спектроскопии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белов, Н. В. Структурная кристаллография / Н. В. Белов. – М.: Издательство академии наук СССР, 1951. – 88 с.
2. Биннинг, Г. Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности / Г. Биннинг, Г. Рорер // УФН. – 1998. – Т. 154. - № 2. – С. 261-277.
3. Бухарев, А. А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии / А. А. Бухараев, Д. В. Овчинников, А. А. Бухараева // Заводская лаборатория. -1997. - N 5. - С. 10-27.
4. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
5. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
6. Задачи по кристаллографии / под ред. Е. В. Чупрунова, А. Ф. Хохлова. – М. : Издательство Физико-математической литературы, 2003. – 208 с.
7. Иевлев, В. М. Просвечивающая электронная микроскопия неорганических материалов / В.М. Иевлев, С.Б. Куцев. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2003. – 163 с.
8. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов / под ред. В. М. Иевлева. – Воронеж : Воронежский государственный технический университет, 2003. – 484 с.
9. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. / В. Л. Миронов. – М. : Техносфера. – 2005. – 144 с.
10. Сиротин, Ю. И. Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. – М. : Наука. Глав. ред. физ.-мат. лит., 1975. – 680 с.
11. Уманский, Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю.А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев / Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.
12. Шульце, Г. Металлофизика / Г. Шульце. – М. : Мир, 1981. – 504 с.
13. Auger, P. Sur l'effet photoélectrique composé // J. Phys. Radium. – 1925. – V. 6, N 6, P. 205-208.
14. Meitner, L. Das β -Strahlenspektrum von UX1 und seine Deutung /L. Meitner // Z. Physik. – 1923. – N. 17, P. 54–66.
15. Hollow-atom - hollow-ion decay routes of triply excited lithium: first Auger results and a comparison with R-matrix calculations / S. Diehl et. al. // J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys. – 1997. – V. 30. – N. 18. – L595.
16. Gergely, G. Commemoration of the 25th anniversary of Auger electron spectroscopy / G. Gergley // Vacuum. – 1994. – V. 45. – N. 2-3, P. 311-313.

17. Lander, J. J. Auger Peaks in the Energy Spectra of Secondary Electrons from Various Materials / J. J. Lander // 1953. – Phys. Rev. – V. 91. – N. 6. – P. 1382-1387.
18. Harris, L. A. Analysis of Materials by Electron-Excited Auger Electrons / L. Harris // Appl. Phys. – 1968. – V. 39. – N. 3. – P. 1419-1427.
19. Palmberg, P. W. High Sensitivity Auger Electron Spectrometer / P. W. Palmberg, G. K. Bohn, J. C. Tracy // Appl. Phys. Lett. – 1969. – V. 15. – N. 8. – P. 254-255.
20. Macdonal, N. C. Auger Electron Spectroscopy in the Scanning Electron Microscope: Auger Electron Images / N. C. Macdonal, J. R. Waldrop // Appl. Phys. Lett. – 1971. – V. 19. – N. 9. – P. 315-318.
21. Barkshire, I. R. The application of a low energy loss electron detector in conjunction with scanning Auger microscopy: an aid to quantitative surface microscopy / I. R. Barkshire, R. H. Roberts, M. Prutton, // Appl. Surf. Sci. – 1997. – V. 120. – N. 1-2, P. 129-138.
22. Prutton, M. Quantitative surface chemical mapping with Auger and backscattered electron signals / M. Prutton, I. R. Barkshire, M. Crone // Ultramicroscopy. – 1995. – V. 59. – N. 1-4. – P. 47-62.
23. Palmberg, P. W. Use of Auger Electron Spectroscopy and Inert Gas Sputtering for Obtaining Chemical Profiles / P. W. Palmberg // Vac. J. Sci. Technol. – 1972. – V. 9. – N. 1. – P. 160-163.
24. Seah, M. P. Summary of ISO/TC 201 Standard XII. ISO 17973:2002—Surface chemical analysis—Medium-resolution Auger electron spectrometers—Calibration of energy scales for elemental analysis / M. P. Seah // Surf. Interface Anal. – 2003. – V. 35. – N. 3. – P. 329.
25. Matthew J. Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy / D Briggs and J T Grant (eds). – IMPublications, Chichester, UK and SurfaceSpectra, Manchester, UK. – 2003. – 900 p.
26. Watts, J. F. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. / J. F. Watts, J. Wolstenholme. – John Wiley & Sons Ltd., Chichester. – 2003. – 212 p.

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Межплоскостное расстояние d

Кубическая система:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Тетрагональная система:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Гексагональная система:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Тригональная система (ромбоэдрическая):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$$

Ромбическая система:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Моноклинная система:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

Триклинная система:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

где

$$S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha; \quad S_{22} = a^2c^2 \sin^2 \beta; \quad S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma;$$

$$S_{12} = abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma);$$

$$S_{23} = a^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha);$$

$$S_{13} = ab^2c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$$

Угол φ между плоскостями $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$

Кубическая система:

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

Тетрагональная система:

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1h_2 + k_1k_2}{a^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Гексагональная система:

$$\cos \varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3a^2}{4c^2}l_1l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2}{4c^2}l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2}{4c^2}l_2^2\right)}}$$

Тригональная система (ромбоэдрическая):

$$\cos \varphi = \frac{a^4d_1d_2}{V^2} [\sin^2 \alpha (h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2) + (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)(k_1l_2 + k_2l_1 + l_1h_2 + l_2h_1 + h_1k_2 + h_2k_1)]$$

Ромбическая система:

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1h_2}{a^2} + \frac{k_1k_2}{b^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Моноклинная система:

$$\cos \varphi = \frac{d_1d_2}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h_1h_2}{a^2} + \frac{k_1k_2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l_1l_2}{c^2} - \frac{(l_1h_2 + l_2h_1) \cos \beta}{ac} \right]$$

Триклинная система:

$$\cos \varphi = \frac{d_1 d_2}{V^2} [S_{11} h_1 h_2 + S_{22} k_1 k_2 + S_{33} l_1 l_2 + S_{23} (k_1 l_2 + k_2 l_1) + S_{13} (l_1 h_2 + l_2 h_1) + S_{12} (h_1 k_2 + h_2 k_1)]$$

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ.....	4
1.1. Пространственная решетка, элементарная ячейка, базис	4
1.2. Кристаллографические индексы плоскостей	10
1.3. Кристаллографические индексы направлений.....	13
1.4. Индексы Бравэ	14
1.5. Обратная решетка.....	16
1.6. Зона и правило зон	23
1.7. Вычисление расстояний и углов в кристаллах	26
1.8. Обратная решетка и дифракция рентгеновских лучей.....	28
1.9. Задачи	30
2. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ.	35
2.1. Основы метода и используемое оборудование	35
2.2. Профильный анализ	42
2.3. Качественный рентгенофазовый анализ.....	44
2.4. Определение состава многофазной смеси порошков.....	45
2.5. Определение размера области когерентного рассеяния нанодисперсного материала.....	46
2.6. Лабораторно-практическая работа «Исследование фазового состава и структуры материалов методом рентгеновской дифрактометрии».....	47
3. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ	50
3.1. Дифракция электронов	50
3.2. Получение электронограмм	54
3.3. Анализ электронограмм.....	55
3.4. Практическое задание по теме «Электронография»	60
3.5. Лабораторно - практическая работа «Исследование кристаллической структуры и фазового состава тонких пленок методом электронографии»	60
4. АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ.....	66
4.1. Основы метода сканирующей зондовой микроскопии	66
4.2. Описание метода атомно-силовой микроскопии.....	68
4.3. Лабораторно-практическая работа «Анализ морфологии поверхности материалов методами сканирующей зондовой микроскопии»	75
5. ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ.....	86
5.1. Основы и возможности метода Оже-спектроскопии	86
5.2. Историческая справка.....	88

5.3. Физические основы метода Оже-электронной спектроскопии.....	89
5.4. Кинетическая энергия Оже-электронов.....	90
5.5. Оборудование для ОЭС.....	91
5.6. Образцы для ОЭС.....	93
5.7. Качественный анализ.....	95
5.8. Количественный анализ.....	95
5.9. Лабораторно-практическая работа: «Исследование атомного состава приповерхностного слоя материала методом Оже-спектроскопии».....	99
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	101
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	103

Учебное издание

Ожерельев Виктор Вадимович
Костюченко Александр Викторович
Канныкин Сергей Владимирович
Донцов Алексей Игоревич

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Компьютерный набор В.В. Ожерельва, А.В. Костюченко,
С. В. Канныкина, А. И. Донцова

Редактор Четвертухина Е. А.

Подписано к изданию 22.11.2021
Объем данных 3,8 Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет
394026 Воронеж, Московский просп., 14