

# МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ИЗМЕРЕНИЙ

УДК 620.187:548.135

## Особенности, методика и преимущества интегрального метода исследования текстур наноразмерных кристаллитов в электронной микроскопии

### II. Практическая реализация метода \*

*С.К.Максимов*

Московский государственный институт электронной техники  
(технический университет)

Отмечены преимущества от реализации электронографических исследований текстур (ЭИТ) в рамках электронно-микроскопических исследованиях (ЭМИ), превращающие его, по сути, в новый метод с уникальными: локальностью, информативностью и разрешением. Он отличается прецизионным контролем осей проекций, позволяет объединить в одном эксперименте и для одного и того же объема электронографические и электронно-микроскопические исследования, выбирать исследуемые объемы не только на основе особенностей ЭМИ картин, но также на основе ЭИТ и т.д. Указано, что экспериментатор, опираясь на описанные закономерности и предложенные методики, может сам развивать варианты исследований, отвечающие исследуемому объекту и собственным навыкам.

При исследованиях текстур возникают следующие задачи: индицирование электронограммы и идентификация вещества, которому она соответствует (если это вещество не известно); выявление текстуры; определение оси текстуры; определение типа текстуры (аксиальная, планальная); определение закономерностей дисперсии. Изучение текстурированных объектов требует получения электронограмм, которые соответствуют проекциям, определенным образом наклоненным относительно оси текстуры, и поэтому требует применения гониометрических держателей образца. Желательно (но не обязательно), чтобы гониометр допускал наклоны до  $60^\circ$ , что обеспечивает получение электронограмм для сечений, локализованных в пределах конуса с углом при вершине в  $120^\circ$ . При исследовании текстур могут использоваться гониометры любого типа. Однако держатели, которые имеют ось вращения, параллельную оси микроскопа, и, как минимум, одну ось наклона, лежащую в плоскости изображения (далее механические оси), представляются более удобными.

**Расшифровка электронограмм от текстур.** Расшифровка текстур предусматривает индицирование рефлексов и, если вещество текстуры не известно, – определение этого вещества. Индицирование текстур осуществляется с помощью процедур, традиционных при индицировании точечных электронограмм. Для всех случаев идентифика-

\* Настоящая статья является продолжением работы [1]

ция начинается с определения расстояния  $r_{xyz}$  между рефлексом  $huz$  и отражением  $000$ . Если вещество известно, то можно определить межплоскостное расстояние:

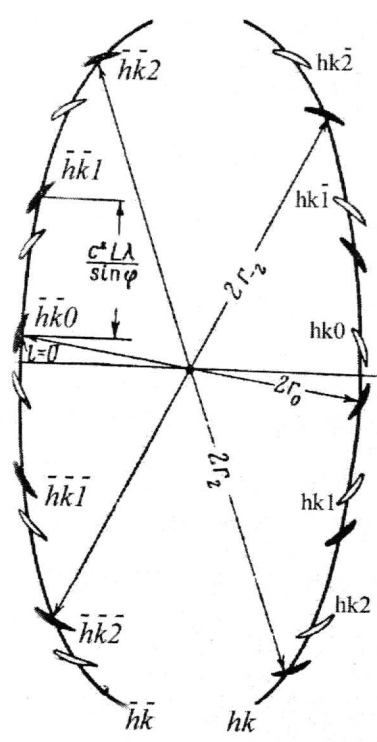
$$d_{xyz} = \frac{L\lambda}{r_{xyz}} \quad (1)$$

Полученные значения сопоставляются с табличными значениями  $d_{xyz}$  вещества исследуемой текстуры, что позволяет подобрать индексы обрабатываемых отражений.

Индицирование электронограммы неизвестного вещества проиллюстрируем для вещества с кубической решеткой. Найдем отношения  $\frac{r_i}{r_j}$  и подберем индексы отражений  $h_i k_i l_i, h_j k_j l_j$ , для которых

$$\frac{r_j}{r_i} = \frac{\sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}}{\sqrt{h_j^2 + k_j^2 + l_j^2}} \quad (2)$$

Во всех случаях для определения расстояний  $r_i, r_j$  дифракционный вектор следует проводить в фокальную точку рефлекса, т.е. точку, в которой он пересекается соответствующей кривой (эллипсом, параболой, гиперболой), как показано на рисунке. Электронограмма соответствует кристаллу с косоугольной элементарной ячейкой. Ось текстуры совпадает с осью  $z$ . Вдоль эллиптических кривых лежат рефлексы с постоянными  $hk$  и переменными  $l$ . Вследствие косоугольности решетки рефлексы смещены относительно нулевой линии и число рефлексов удвоено вследствие существования плоскости симметрии. На каждой ветви эллипса лежат истинные рефлексы  $huz$



(сплошные изображения) и отражения рефлексов  $h\bar{k}\bar{l}$  (контурные изображения). Показаны правила измерения  $r_i, r_j$ . Однако при определении фокальной точки могут возникать сложности. Во-первых, сечение может проходить только через часть рефлекса, при этом фокальная точка лежит ближе к «срезке» дугообразного рефлекса или вообще отсутствует на электронограмме. Во-вторых, для электронограмм, на которых рефлексы лежат вдоль гипербол, необходимо учитывать направления, которым соответствуют эти гиперболы. Поэтому один и тот же рефлекс, лежащий в точке пересечения кривых, может иметь индексы, отвечающие разным комбинациям  $huz$  (см. рис.12 [1]).

**Выявление текстурированности объекта.** Для доказательства существования текстуры достаточно выявить на электронограмме отражения в форме дуг или расположение рефлексов вдоль дуг эллипсов, парабол или гипербол. Особенно сложно выявлять текстурированность для двух крайних случаев: если степень текстурированности мала и электронограммы близки к электронограммам поликристаллов; если существует ограниченная текстура, т.е. текстура с выделенным направлением, лежащим в выделенной плоскости [2]. Дугообразный харак-

Особенности электронограмм при эллиптическом расположении отражений

тер рефлексов трудно выявляется также, если дисперсия текстуры мала, а ось текстуры случайным образом образует с осью проекций углы, превышающие  $70^\circ$ . Эллипсы, параболы, гиперболы могут быть слабо выражены для высокосимметричных кристаллов в силу малой плотности узлов обратного пространства. Оба эти эффекта прослеживаются на рис.12 [1], на котором дугообразность рефлексов почти не заметна, а гиперболы обнаруживаются только при тщательном исследовании дифракционной картины. Параболы и гиперболы следует выявлять путем изучения расположения рефлексов, лежащих в обратной решетке на направлениях, наиболее плотно заселенных рефлексами и не проходящих через узел  $000$  (см. рис.12 [1]).

Кроме того, следует проверять ряды рефлексов, которые потенциально могут быть слоевыми линиями (рис.8 [1]). Слойные линии смещены относительно друг друга вдоль направления проекции оси текстуры на плоскость проекций. Изменяя наклон кристалла путем вращения вокруг направления предполагаемых слоевых линий, можно перейти к проекциям, приближающимся к проекции  $[xyz]$ . Для таких проекций дугообразность рефлексов выражена максимально, а гиперболы преобразуются в эллипсы с малым эксцентриситетом.

**Определение оси текстуры.** Простейший вариант определения оси текстуры связан с получением двух сечений, на электронограммах которых наблюдаются эллипсы, причем малые оси этих эллипсов не лежат на одном направлении. Точность определения оси текстуры зависит от того, насколько точно определены направления малых осей, поэтому желательно, чтобы направления малых осей соответствовали осевым прямым с большим числом рефлексов (систематическому ряду отражений). Причем оси должны проходить через фокальные точки рефлексов (см. рисунок). Существование систематического ряда еще не означает, что ось проекций не наклонена относительно оптической оси микроскопа в плоскости, проходящей через малую ось и ось проекций, поскольку узлы обратного пространства представляют собою сферические пояса. Оптимальную ориентацию оси проекций легче получить с помощью дефлектора темного поля.

После того как определены направления малых осей двух эллипсов, направление оси текстуры для агломерата из кубических кристаллов может быть определено на основе системы уравнений:

$$uh_1 + vk_1 + wl_1 = 0, \quad (3a)$$

$$uh_2 + vk_2 + wl_2 = 0. \quad (3b)$$

где  $uvw$  – индексы оси текстуры;  $h_i k_i l_i$  – индексы направлений малых осей.

Альтернативой описанному методу определения оси текстуры является метод, в котором она ищется на основе направлений больших осей двух или более эллипсов, поскольку направления больших осей эллипсов отвечают проекциям оси текстуры на плоскость сечения.

**Определение типа текстуры и особой плоскости для планальной текстуры.** Особые плоскости планальной текстуры  $\{uvw\}$  пересекают плоскость  $(xyz)$  в каждом кристаллите по направлению  $XYZ$ , индексы которого отвечают уравнениям:

$$Xu + Yv + Zw = 0, \quad (4a)$$

$$Xh + Yk + Zl = 0. \quad (4b)$$

Поэтому при изменениях плоскостей сечения на электронограммах должны систематически возникать осевые прямые, отвечающие условию

$$Xx + Yy + Zz = 0. \quad (5)$$

Если на электронограммах для сечений, пересекающих плоскость ( $xyz$ ) по разным направлениям, наблюдаются осевые прямые с отражениями от плоскостей, в которых лежит одно и то же направление  $XYZ$ , то текстура имеет планальный характер. Отсутствие систематического появления этих прямых говорит об осевом характере текстуры. При аксиальной текстуре могут возникать осевые прямые с отражениями от плоскостей, в которых лежит направление  $[xyz]$ .

Для планальной структуры направление  $\langle uvw \rangle$  соответствует проекции направления малой оси на плоскость ( $xyz$ ). Чтобы определить направление  $\langle uvw \rangle$ , необходимо первоначально найти плоскость, в которой лежат направления оси проекций и малой оси эллипса. Индексы этой плоскости определяются с помощью двух уравнений:

$$xh + yk + zl = 0, \quad (6a)$$

$$xX + yY + zZ = 0, \quad (6b)$$

где  $xyz$  – индексы искомой плоскости;  $XYZ$  – индексы направления малой оси. Далее направление  $\langle uvw \rangle$  находится как направление пересечения плоскостей ( $xyz$ ) и  $(hkl)$ :

$$uh + vk + wl = 0, \quad (7a)$$

$$ux + vy + wz = 0. \quad (7b)$$

**Проверочные операции.** Рефлексы на электронограммах соответствуют сечениям сферических поясов. Сечения могут не проходить через центр рефлекса. Вектора, проведенные из отражения  $000$  к отражениям  $xyz$ , могут быть проведены не в фокальные точки рефлексов. Все это может приводить к ошибкам при индексации отдельных рефлексов, оси текстуры и особой плоскости. Поэтому (далее будут указаны приемы, позволяющие уменьшать ошибки этих операций) крайне желательна проверка результатов индексации.

**Проверка правильности индексации оси текстуры и отражений.** Угол между плоскостью сечения и обратной решеткой текстуры  $\psi$  определяется по формуле (5) [1] на основе координат в пространстве электронограммы  $\eta$  и  $\xi$ , связь которых с геометрией электронограммы иллюстрируется рис.4, 5 [1]. Угол  $90^\circ - \psi$  – это угол между направлениями проекции и большой оси эллипса. Для получения проекции, в которой направление большой оси четко определено, можно воспользоваться закономерностями осевых прямых и зафиксировать ситуацию, при которой два рефлекса  $h'_i k'_i l'_i$  и  $h''_i k''_i l''_i$ , отображающие один и тоже узел обратного пространства текстуры  $h_i k_i l_i$ , сливаются в один рефлекс  $h_i k_i l_i$ , локализованный в точке пересечения большой оси и эллиптической кривой. Для этой ситуации индексы  $h_i k_i l_i$  являются также индексами направления большой оси эллипса и угол между направлением  $h_i k_i l_i$  и осью текстуры определяется по формуле

$$\psi = \frac{uh + vk + wl}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (8)$$

где  $uvw$  – индексы оси текстуры;  $hkl$  – индексы направления большой оси.

При равенстве углов  $\psi$  и  $90^\circ - \psi$  индексирование электронограммы и индексы оси определены правильно. Эта операция подтверждает также правильность индексирования отдельных рефлексов.

В соответствии с закономерностями формирования электронограмм на электронограммах косых текстур возникает плоскость симметрии, отсутствующая в решетке кри-

сталлитов. Для неортогональных решеток на некоторых проекциях на одной и той же ветви эллипса могут лежать и истинные рефлексы  $huz$ , и отражения рефлексов с противоположными знаками индексов, обусловленные влиянием этой плоскости (см. рисунок). При этом на одной ветви эллипса лежит рефлекс  $huz$ , а на противоположной в позиции, симметричной относительно большой оси эллипса, находится отражение рефлекса  $\bar{h}\bar{u}\bar{z}$ . Эту пару рефлексов можно принять за пару отражений, лежащих на разных осевых прямых и отвечающих одному и тому же узлу обратной решетки. Чтобы различить две ситуации, необходимо наклонять образец вокруг малой оси эллипса. Два рефлекса  $x'y'z'$  и  $x''y''z''$ , отвечающие одному и тому же узлу обратной решетки  $huz$ , должны скользить вдоль ветвей эллипса и до исчезновения сойтись в точке пересечения большой оси эллипса и эллиптической кривой. Отражения рефлексов  $hkl$  исчезают вместе с породившими их рефлексами при выходе из отражающего положения плоскостей  $\{hkl\}$ .

**Проверка правильности индексации особой плоскости планальной текстуры.** Осевая прямая, отвечающая отражениям от особых плоскостей  $\{uvw\}$ , также является особой. Для нее невыполнимо условия  $k^2 > 0$ , при котором рефлексы, лежащие на этой прямой, исчезают. С приближением к нормальной проекции угловая протяженность рефлексов, лежащих на этой прямой, возрастает и на нормальной проекции они трансформируются в окружности, что позволяет не только доказать планальный характер текстуры, но также определить индексы особой плоскости.

Если ось текстуры любого типа совпадает с осью проекции, то электронограммы имеют кольцевой характер и рефлексы отвечают плоскостям, параллельным оси проекций. Для текстур равновероятность ориентаций кристаллитов нарушена, поэтому отношения интенсивностей отражений не соответствуют табличным. Для аксиальной текстуры повышенную интенсивность имеют отражения от плоскостей, для которых выполняется условие

$$xh + yk + lz = 0, \quad (8)$$

а для планальных текстур – различные порядки отражения  $uvw$ . Поэтому изучение интенсивностей различных отражений на кольцевых электронограммах позволяет определить тип текстуры и особую плоскость планальной текстуры. Так, текстура на рис.7,а [1] является аксиальной, поскольку интенсивные кольца не представляют собой разные порядки одного отражения.

Тип текстуры можно проверить с помощью гипербол. На гиперболах для планальных структур должны преобладать отражения от плоскостей, в которых лежит направление  $\langle uvw \rangle$ , а на кривых для аксиальной структуры – от плоскостей, в которых лежит направление  $[hkl]$ .

Для проверки правильности определения особой плоскости для планальной структуры достаточно сопоставить результаты определений этой плоскости по двум проекциям.

**Изучение дисперсии.** Для того чтобы наиболее просто определить дисперсию аксиальной текстуры, следует выбрать рефлекс  $huz$ , для которого вектор  $\mathbf{H}_{huz}$  перпендикулярен малой оси, и вывести его на большую ось, разворачивая образец с помощью оси наклона. Этот момент можно точно определить, измеряя угол  $\omega$  между двумя осевыми прямыми, отвечающими одному и тому же направлению в обратной решетке, величина которого определяется формулой (10) [1]:  $\cos\omega = 2\cos\psi/\sin\varphi$ , где  $\psi$  – угол между вектором  $\mathbf{H}_{huz}$  и осью текстуры. Угол  $\Delta_{huz}$  между векторами, направленными из рефлекса к крайним точкам рефлекса  $huz$ , характеризует дисперсию.

Истинное значение дисперсии может быть найдено по формуле  $\cos\Delta_{акс} = \cos\frac{1}{2}\Delta_{huz} \cdot \sin(90^\circ - \varphi)$ .

Аналогично может быть определена дисперсия планальной текстуры. Однако в этом случае следует использовать угол, отвечающий азимутальной протяженности рефлекса  $h_{yz}$ , лежащего на направлении малой оси:  $\cos \Delta_{пл} = \cos \frac{1}{2} \Delta_{xyz} \cdot \sin (90^\circ - \rho)$ ,

где  $\rho$  – угол между направлениями малой оси и  $[uvw]$ .

**Особенности и преимущества исследований текстур в колонне электронного микроскопа.** При реализации метода косых текстур в колонне электронного микроскопа сохраняются все преимущества этого метода. В первую очередь, возможность непосредственной интерпретации дифракционных картин без их обработки с помощью стереографических проекций. Кроме того, обнаружение текстур и первичные оценки их закономерностей могут осуществляться визуально уже на стадии получения электронограмм. Однако в этих исследованиях возможны ошибки. Метод предусматривает использование «свободных» объектов, например пленочных образцов, отделенных от подложки. Релаксация напряжений, возникающих в процессе отделения, может приводить к изгибам такого образца, что отразится на дифракционных картинах. Поэтому при исследованиях текстур следует, при необходимости, использовать фиксацию плоского состояния, например расположение объекта между двумя сеточками.

Предложенный путь идентификации текстур охватывает только часть возможных методик, вытекающих из закономерностей, рассмотренных в [1]. В частности, практически не используются закономерности формирования слоевых линий или гипербол; приемы, отнесенные к проверочным, могут использоваться как основные и т.д. Экспериментатор может предлагать свои методики изучения текстур, основываясь на закономерностях косых сечений и используя подходы настоящей работы как образец.

Реализация метода косых текстур в микроскопе позволяет объединить в одном эксперименте и для одного и того же объема изучение текстур посредством двух методов: электронно-микроскопического, обеспечивающего информацию на уровне отдельных кристаллитов, и электронографического, дающего информацию об интегральном строении текстур. Такое объединение исключает необходимость статистической обработки результатов, полученных двумя методами, для их сопоставления и делает возможным целенаправленный выбор объемов, на которых проводятся исследования. При этом выбор объемов может осуществляться на основе как электронно-микроскопических, так и электронографических режимов работы. Эти возможности сами по себе делают перспективным изучение текстур в колонне электронного микроскопа. Однако конструктивные особенности современных микроскопов позволяют также повысить разрешение, локальность и информативность этих исследований.

При реализации метода косых текстур в электронном микроскопе возможны два режима. Первый – освещающий пучок распространяется вдоль оси микроскопа и косые сечения достигаются исключительно посредством наклонов образца с помощью гониометрического держателя. Этот режим можно условно назвать «светлопольным» и он идентичен режиму получения косых текстур в электронографе. Второй – для получения косых текстур наряду с наклонами образца посредством гониометра используются наклоны первичного электронного пучка с помощью дефлектора темного поля. Этот режим условно назовем «темнопольным». В «светлопольном» режиме образец наклоняется таким образом, чтобы нормаль к плоскости сечения  $h_{yz}$  легла на ось микроскопа. В «темнопольном» – ось проекций совмещается с направлением  $h_{yz}$ , что реализуется не наклоном образца, а наклоном освещающего пучка. Наличие дефлектора эквивалентно появлению у гониометра двух дополнительных степеней свободы.

Наклон освещающего пучка в «темнопольном» режиме осуществляется перемещением дифракционной картины относительно оптической оси микроскопа. При этом в каждый момент времени направление, которое соответствует точке дифракционной картины, находящейся на оптической оси микроскопа (на отъюстированном микроскопе ось проходит через центр экрана), является направлением проекции. Угол наклона текущей проекции относительно оптической оси и направление наклона определяются величиной и ориентацией вектора, соединяющего узел  $000$  с центральной точкой. Оператор контролирует в темнопольном режиме одновременно и оси проекций и изменения геометрии электронограмм, обусловленные изменениями этих осей и отражающие закономерности текстуры. Для микроскопа Philips CM 30 работа с дефлектором позволяет контролировать изменения проекций, равные  $0,01 \text{ \AA}^{-1}$  (порядка  $1'$ ), что многократно увеличивает точность измерения характеристик текстуры.

Недостатком «темнопольного» режима являются ограничения на максимальный угол наклона, на который рассчитан дефлектор и который не превышает нескольких градусов. Поэтому рекомендуется комплексный режим, при котором основной наклон осуществляется с помощью гониометра, а устройство темного поля используется на заключительном этапе для получения максимально точных проекций. Можно предложить следующий вариант проведения исследований в комплексном режиме; наклоны осуществляются с помощью гониометра, а дефлектор используется только для корректировки этих наклонов. При этом все наклоны образца с помощью гониометра осуществляются при отключенном дефлекторе, а еще лучше при дефлекторе, переведенном в состояние «нулевого возбуждения». В обоих случаях падающий пучок параллелен оси микроскопа.

Чтобы оптимизировать ориентацию малой оси эллипса, необходимо с помощью гониометра получить систематический ряд отражений, отвечающих этой оси, и совместить этот ряд с осью наклона гониометра. Однако даже наличие систематического ряда не гарантирует, что направление малой оси проходит через экваториальную линию этого пояса. Поэтому надо найти фокальную точку рефлекса (см. рисунок). В этих целях следует наклонять первичный пучок с помощью дефлектора в двух плоскостях, одна из которых проходит через направление малой оси, а другая перпендикулярна этой оси. Эта процедура позволит определить центральную (фокальную) точку рефлекса по двум сечениям и внести корректировку в угол наклона, создаваемый гониометром. Подобную процедуру можно выполнить также для малой оси другого эллипса, а если это нарушит юстировку первой оси, повторять эту процедуру, пока ориентация обеих осей не будет признана оптимальной. После этого ось текстуры будет выставлена с максимальной точностью.

Комплексная процедура достаточно трудоемка. Она вряд ли оправдана при определениях оси текстуры и плоскости планальной текстуры. Однако позволяет изучить дисперсию текстур с максимальной точностью, сопоставить разные рефлексы в идентичных условиях и получить информацию о симметрии или асимметрии дисперсии.

Единственным методом улучшить локальность исследований в электронографе является уменьшение размеров освещенной области, что достигается фокусировкой освещающего пучка электронов. Однако при этом возрастет его расходимость, что снижает разрешение дифракционной картины. В электронной микроскопии размер области, которой соответствует дифракционная картина, лимитируется размерами селективной диафрагмы и не зависит от размеров освещенной области. Электронограммы в электронном микроскопе могут формироваться в практически параллельных электронных лучах, и максимального разрешения можно добиваться при максимальной локальности.

Минимальные размеры селективных областей зависят от aberrаций электронных линз, которые нарушают соответствие между ними и дифракционной картиной. Для рутинных исследований в микроскопах рекомендуются селективные диафрагмы, ограничивающие размеры селективной области 0,5 мкм. Смещения областей, которым реально соответствует тот или иной рефлекс, относительно селективной области зависят от брэгговского угла этого рефлекса и юстировки микроскопа. Эти смещения легко установить, если сопоставить «светлопольное» изображение селективной области и ее «темнопольные» изображения в конкретных рефлексах.

При определениях оси текстуры, ее типа, индексов особой плоскости можно рекомендовать использовать селективные области, для которых смещения для всего диапазона рефлексов, используемых в исследованиях, не превышают, например 10% от диаметра селективной области. Собственный опыт автора (микроскоп Philips CM 30 и отражения с  $d_{xyz} > 0,1$  нм) показывает, что для рутинных измерений могут использоваться диафрагмы, обеспечивающие минимальный размер селективной области 0,2–0,4 мкм. Второй способ гораздо более трудоемок, но обеспечивает достижение уникальных по локальности результатов, например при исследованиях дисперсии. Этот метод предназначен для работы с конкретными рефлексами и осуществляется посредством смещений селективной диафрагмы с таким расчетом, чтобы рассеивающая область при работе с используемым рефлексом совпадала с селективной областью в проходящем пучке. В этом методе можно добиться локальности не хуже 0,07–0,1 мкм.

Высокий уровень локальности, который может быть обеспечен при реализации метода косых текстур в колонне электронного микроскопа, позволяет также надеяться на решение проблемы, в отношении которой в настоящее время не было даже попыток ее постановки. Современные методы препарирования [3] позволяют получать образцы, в которых срез пересекает толщу объекта наискосок. При предельной локальности и угле среза  $\approx 6^\circ$  можно рассчитывать на исследование дисперсии с разрешением по толщине 10 нм.

### Литература

1. **Максимов С.К.** Особенности, методика и преимущества интегрального метода исследования текстур наноразмерных кристаллитов в электронной микроскопии. I. Физические основы метода // Изв. вузов. Электроника. – 2008. – № 3. – С. 85–84.
2. **Пинскер З.Г.** Дифракция электронов. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 429 с.
3. **Gnausk.** Accuracy of Crossbeam Technology // The Nanotech Journal. – 2005. – N 1. – P. 1–5.

Статья поступила  
20 июня 2007 г.

**Максимов Сергей Кириллович** – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории электронно-микроскопических исследований МИЭТ. *Область научных интересов:* закономерности дифракции и электронно-микроскопического контраста, применение электронной микроскопии к исследованиям материалов твердотельных приборов, фазовые превращения, дефекты кристаллической структуры.