МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна
Навчально-науковий інститут комп'ютерної фізики та енергетики
Кафедра інформаційних технологій в фізико-енергетичних системах

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ _____
підпис ініціали, прізвище

"____" _____2023 року

Кваліфікаційна робота магістра

на тему: «АВТОМАТИЗАЦІЯ ВИМІРЮВАННЯ ПАРАМЕТРА КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ У ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ТОНКИХ ПЛІВКАХ»
«AUTOMATION OF THE MEASUREMENT OF THE CRYSTALLINE LATTICE PARAMETER IN POLYCRYSTALLINE THIN FILMS»

Виконав: студент ІІ курсу магістратури, групи НФ-63
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали,
освітньо-професійна програма «Прикладна фізика енергетичних систем»

Глущенко Є.Ю.

Керівник
кандидат фіз.-мат. наук,
доцент Сухов Р.В.

2023 рік

ЗМІСТ

РЕФЕРАТ…….. 3
ВСТУП……. 5
1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ……. 7
1.1 Основні поняття полікристалічних тонких плівок …… 7
1.2 Кристалічна гратка та її параметри …….. 11
2 ДИФРАКЦІЯ ЕЛЕКТРОНІВ……..……..… 14
2.1 Типи електронограм…….. 14
2.2 Структурна характеристика електронограм……. 18
2.3 Електронограми нових матеріалів…… 24
3 АВТОМАТИЗОВАНА ЕЛЕКТРОННО-ДИФРАКЦІЙНА ТОМОГРАФІЯ …… 27
3.1 Автоматизована дифракційна томографія…… 27
3.2 Дифузне розсіювання…… 39
3.3 Застосування автоматизованої електронної дифракційної томографії …… 44
ВИСНОВКИ…… 46
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ…… 47

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка містить: 50 сторінок, 1 таблиця, 20 рисунків, 3 формул.

Ця магістерська робота присвячена дослідженню автоматичних методів вимірювання параметрів решітки полікристалічної тонкої плівки. Полікристалічні плівки широко використовуються в сучасних технологіях, таких як напівпровідникові прилади, сонячні батареї та суперконденсатори. Кристалічна решітка є важливим параметром, що визначає властивості цих матеріалів.

В даній роботі розглядаються існуючі методи вимірювання кристалічних ґраток, а саме електрона дифракція. На цій основі розробляється автоматизований метод, який дозволяє знизити вплив людського фактору і підвищити точність вимірювань.

За розробленою методикою проводили експерименти на різних типах полікристалічних плівок. Отримані результати порівнюються з іншими методами вимірювання, що дозволяє оцінити ефективність і точність розробленого методу.

Ця робота спрямована на підвищення якості вимірювання кристалічної ґратки полікристалічної тонкої плівки, що має важливе практичне застосування в різних галузях науки і техніки. Це також відкриває нові можливості для подальших досліджень у цьому напрямку.

ПОЛІКРИСТАЛІЧНІ ТОНКІ ПЛІВКИ, КРИСТАЛІЧНА ГРАТКА, КАРТИНА ЕЛЕКТРОННОЇ ДИФРАКЦІЇ, ТОЧКОВИЙ ТА КІЛЬЦЕВИЙ РИСУНОК, ЛІНІЯ КІКУЧІ, ФАЗОВА ІДЕНТИФІКАЦІЯ, ЕЛЕКТРОННОДИФРАКЦІЙНА ТОМОГРАФІЯ, АНАЛІЗ МОНОКРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ, АНАЛІЗ НЕВПОРЯДКОВАНОСТІ, НАНОМАТЕРІАЛИ, ЕЛЕКТРОННА КРИСТАЛОГРАФІЯ

ABSTRACT

The explanatory note contains: 50 pages, 1 table, 20 figures, 3 formulas.

This master's thesis is devoted to the study of automatic methods of measuring the lattice parameters of a polycrystalline thin film. Polycrystalline films are widely used in modern technologies such as semiconductor devices, solar cells, and supercapacitors. The crystal lattice is an important parameter that determines the properties of these materials.

This work examines the existing methods of measuring crystal lattices, namely electron diffraction. On this basis, an automated method is being developed, which allows to reduce the influence of the human factor and increase the accuracy of measurements.

According to the developed methodology, experiments were conducted on various types of polycrystalline films. The obtained results are compared with other measurement methods, which allows to evaluate the efficiency and accuracy of the developed method.

This work is aimed at improving the quality of measuring the crystal lattice of a polycrystalline thin film, which has important practical applications in various fields of science and technology. It also opens up new opportunities for further research in this direction.

POLYCRYSTALLINE THIN FILMS, CRYSTAL LATTICE, ELECTRON DIFFRACTION PATTERN, SPOT AND RING PATTERN, KIKUCHI LINE, PHASE IDENTIFICATION, ELECTRON DIFFRACTION TOMOGRAPHY, SINGLE CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS, ANALYSIS DISORDER DISORDER, NANOMATERIALS, ELECTRONIC CRYSTALLOGRAPHY

ВСТУП

У сучасному світі наука і технології розвиваються настільки швидко, що потрібні нові методи дослідження та характеристики матеріалів. Полікристалічні тонкі плівки є одним із найважливіших класів матеріалів у сучасній технології, і їхні властивості значною мірою впливають на продуктивність усього, від напівпровідникових компонентів до сонячних батарей і суперконденсаторів. Одним із ключових параметрів, що визначає властивості цих плівок, є кристалічна решітка. Відомо, що граткова структура впливає на електронні та оптичні властивості матеріалів, що робить її вивчення актуальним завданням.

Аналіз решітки полікристалічних плівок включає вимірювання таких параметрів, як розмір і орієнтація зерна, дефекти решітки та межі зерен. Традиційні методи, такі як рентгенівська візуалізація та електронна мікроскопія, надають важливу інформацію про кристалічні структури, але вимагають складних і іноді трудомістких експериментів, а також великої праці та експертного аналізу даних. У зв'язку з цим виникає необхідність розробки автоматизованих методів вимірювання параметрів решітки.

Метою даної магістерської роботи є дослідження методу електронної дифракції для автоматичного вимірювання параметрів решітки полікристалічних плівок. Основним завданням дослідження є підвищення точності та ефективності ґраткових вимірювань та зменшення впливу людського фактору на результати досліджень. Для досягнення цієї мети ми переглянули існуючі методи вимірювання решітки та розробили новий метод, заснований на сучасних методах обробки даних і автоматизованих системах аналізу зображень.

Робота в основному включає наступні етапи:

1. Основні поняття про кристалічну ґратку, полікристалічні плівки та параметри ґратки.

2. Дифракція електронів, типи та структурну характеристику електронограм, електронограми нових матеріалів.

3. Автоматизована електронографічна томографія, дифузне розсіювання та їх застосування.

Результати, отримані в результаті цієї роботи, можуть мати практичне застосування в різних галузях науки і техніки і відкривають нові можливості для подальших досліджень. Дослідження полікристалічних тонкоплівкових решіток є важливою частиною розробки нових матеріалів і технологій, і автоматизовані методи вимірювання можуть допомогти прискорити цей процес.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Основні поняття полікристалічних тонких плівок

Залежно від призначення плівок їх зазначені функціональні параметри можуть змінюватися, але існує ряд загальних властивостей і вимог, які характеризують усі плівкові матеріали.

До них належать:

- рівномірність товщини;

- адгезійна і когезійна міцність (хороше зчеплення з підкладкою і стійкість до пошкоджень на кордонах кристалічного блоку);

- заданий хімічний і фазовий склад;

- розмір зерен або блоків і їх граничні умови;

- орієнтація кристалітів.

Тонкі плівки широко використовуються в мікроелектроніці в якості активних і пасивних компонентів мікросхем і елементів магнітної пам'яті. Тонкі плівки також використовуються у відбивних і поглинаючих покриттях, детекторах випромінювання, сонячних елементах та інших компонентах і системах. Наприклад, навіть виробництво кінематографічних версій звичайних компонентів радіотехніки, таких як кронштейни, конденсатори та, меншою мірою, котушки індуктивності, має хороші перспективи, особливо якщо проблема полягає у створенні схеми з великою кількістю подібних компонентів, нанесених на плоский, не проводить струм на підкладці. Спільне виробництво багатьох компонентів і їх електричних з'єднань усуває етапи складання та монтажу схеми, тим самим підвищуючи надійність і знижуючи вартість продукту. Крім того, такі тонкоплівкові схеми особливо ефективні з точки зору мініатюризації, оскільки багато компонентів об'єднані в один блок, а висока «щільність упаковки» компонентів значно зменшує об'єм і вагу виробу.

Тонкі плівки – це шари речовини товщиною від часток нанометра до кількох мікрон і мають багато характеристик атомної кристалічної структури та фізичних властивостей. У зв'язку з цим тонкі плівки мають велике значення для науково-технічного прогресу і успішно використовуються в широкому спектрі технічних рішень. Існує багато технічних методів напилення тонких плівок: катодне напилення, електронно-променеве випаровування, термічне випаровування, розпилювальний піроліз, осадження з парової фази тощо. Кожен метод має свої особливості, які визначають можливість його застосування для напилених плівок на основі різних матеріалів.

До основних способів нанесення тонких плівок відносяться:

a) Термічне випаровування у вакуумі:

- непрямий нагрів за допомогою нитки;
- використання непрямого індукційного нагріву;
- електронно-променевий метод;

b) Катодне напилення:

- іонно-плазмове напилення;
- струменеве розпилення;

c) Парове осадження:

- реакції за допомогою транспорту газу;
- вилучення водню з атмосфери;
- термохімічне розкладання;
- електрохімічне осадження;
- хімічне відновлення (осадження).

У полікристалічних плівках чим більші кристаліти, тим вище поверхнева рухливість адатомів і їх кластерів під час осадження. Отже, чим більший розмір кристаліту, тим вища температура підкладки, тим швидша швидкість осадження, тим інертніша підкладка та гладкіша підкладка. Залежність розміру кристаліту від окремих параметрів наведено на рисунку 1.1. При цьому необхідно враховувати наступні фактори:

- ефективна температура підкладки не повинна перевищувати певне значення, яке залежить від температури плавлення матеріалу, що конденсується;

- забруднення та залишковий газ впливатимуть на розмір кристалітів;

- при дуже високих швидкостях осадження адатоми сильно взаємодіють один з одним з утворенням сполук і не встигають подолати очевидні шляхи дифузії, що призводить до утворення дрібнозернистих плівок;

- чим вища рухливість, тим очевидніша залежність розміру кристалітів від товщини плівки.

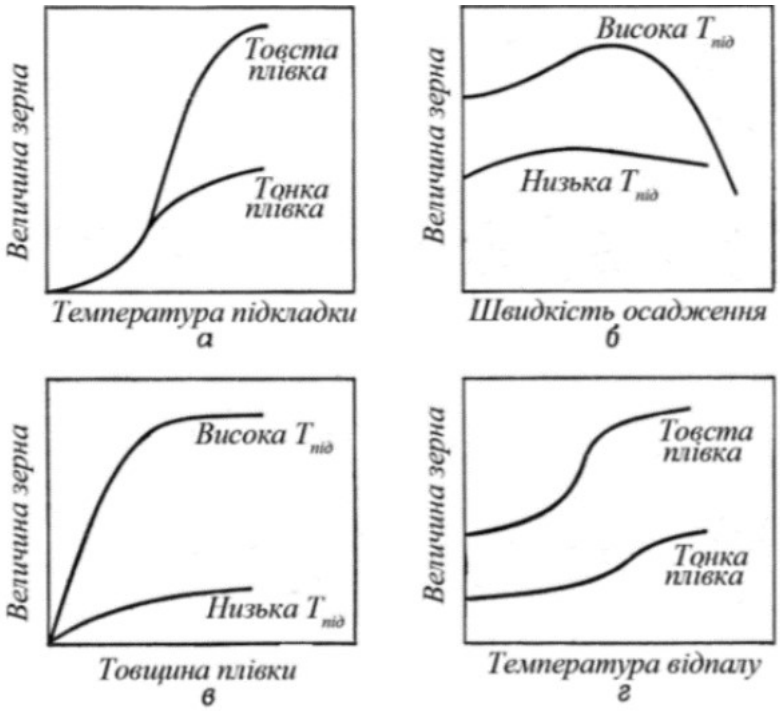


Рисунок 1.1 – Залежність розміру кристалітів від певних параметрів

Відпал при температурах вище температури осадження збільшує кристаліти. Розміри кристалітів у чистих плівках легкоплавких матеріалів, нанесених при кімнатній температурі, досягають 100 Å і більше, тоді як у тугоплавких матеріалах значно менше. Зі зниженням температури осадження кристаліти в плівці стають меншими. Незвичайно великі кристаліти

з’являються в нанесеній плівці, коли промінь падає під кутом майже 5000 ангстрем, порівняно зі звичайним кутом падіння 50 ангстрем. Епітаксійні плівки часто називають «монокристалами». Це не зовсім так, оскільки зазвичай такі плівки складаються з великих кристалів, розмір яких залежить від властивостей плівки та підкладки, а також параметрів осадження. Однак кристалографічні орієнтації таких кристалітів приблизно однакові, тому плівка насправді складається зі згустків кристалітів з дуже малими кутами розорієнтації.

В ідеально гладкій поверхні поверхнева енергія плівки мінімальна. У той же час справжні плівки мають повністю розвинену поверхню. Властивості зростаючої поверхні визначаються процесами зародження і росту плівки, а також рухливістю адатомів. Якщо плівка осаджується при низьких температурах, коли рухливість атомів низька, тоді шорсткість поверхні або середнє відхилення Δd від середньої товщини плівки d має статистичні властивості та слідує розподілу Пуассона:

$$\Delta d = \sqrt{d}. \tag{1.1}$$

При збільшенні рухливості адатомів (цього можна досягти нагріванням підкладки) конденсат починає стікати переважно на поверхні канавок, тому поверхня починає ставати гладкою. Якщо конденсат демонструє тенденцію до переважного зростання вздовж певних кристалографічних граней (через високу анізотропію поверхневої енергії або через наявність мікрограней на підкладці), шорсткість поверхні плівки збільшується. За певних умов осадження можна досягти утворення атомарно гладких поверхонь.

Кількісний показник або коефіцієнт шорсткості – це відношення фактичної площі плівки до її геометричної площі.

Фактична площа вимірюється шляхом визначення об’єму (пропорційного до поверхні) певних газів, адсорбованих плівкою. Шорсткість значно збільшується при нанесенні плівок у присутності будь-

якого газу та на підкладки, які не забезпечують достатньо високу рухливість поверхні адатомів [1].

1.2 Кристалічна гратка та її параметри

Кристалічна гратка – це геометрично правильне розташування атомів (іонів, молекул) і є характеристикою кристалічної речовини. Просторова фігура (наприклад, паралелепіпед) з атомами, розташованими на її вершинах, називається одиницею решітки, яка є правильною нескінченною системою геометричних точок (вузлів решітки) з ідеальною періодичністю в трьох вимірах простору.

Гратка Браве – це паралелепіпед, утворений перекладом будь-якого вузла решітки в трьох напрямках. Ці напрямки зазвичай вибирають перпендикулярно до осі або площини симетрії.

Існує 14 типів граток Браве, кожен з яких належить певній сингонії.

1) Моноклінна кристалічна система має два типи решітки Браве: моноклінна решітка та моноклінна центральна решітка.

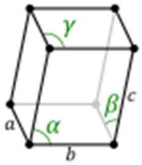
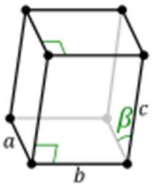
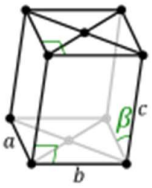
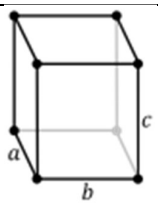
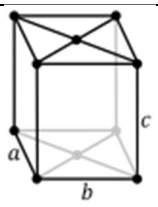
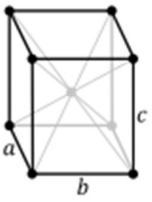
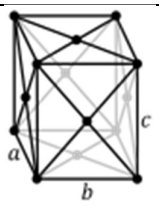
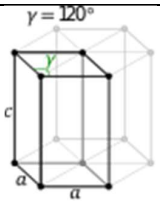
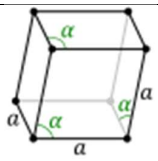
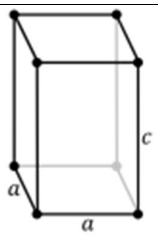
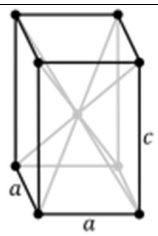
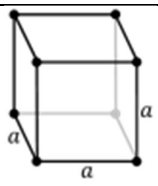
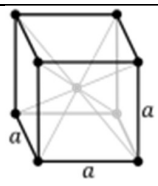
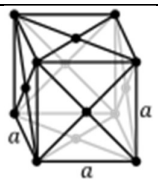
2) Є чотири гратки Браве для кристалічної системи ромба: простий ромб, ромб із центром основи, ромб із центром тіла та ромб із центром грані.

3) Тетрагональна кристалічна система має два типи граток Браве: проста тетрагональна решітка та об’ємно-центрована тетрагональна решітка.

4) Кубічна кристалічна система має три гратки Браве: просту кубічну, гранецентровану кубічну та об’ємноцентровану кубічну.

5) Усі решти кристалічні системи мають лише одну сітку Браве з такою ж назвою, як кристалічна система.

Таблиця 1.1 – Види просторових граток

Кристалічні системи	Гратки Браве			
Триклінна				
Моноклінна	Примітивна	Базоцентрова		
				
Ромбічна	Примітивна	Базоцетрова	Об’ємноцентрова	Гранецентрова
				
Гексагональна				
Тригональна				
Тетрагональна	Примітивна	Об’ємноцентрова		
				
Кубічна	Примітивна	Об’ємноцентрова	Гранецентрова	
				

Основні параметри кристалічної решітки:

- період або параметр решітки дорівнює довжині ребра решітки в напрямку головної осі решітки;

- координаційне число (К) представляє щільність упаковки решітки і визначає кількість найближчих і рівновіддалених атомів у певній решітці;

- базис - кількість атомів (іонів), що входять до ґратки;

- атомний радіус – це половина відстані між найближчими атомними центрами в решітці певної кристалічної системи;

- коефіцієнт ущільнення – це відношення об'єму, зайнятого атомами (іонами), до всього об'єму решітки даного типу [2].

2 ДИФРАКЦІЯ ЕЛЕКТРОНІВ

2.1 Типи електронограм

Карти дифракції електронів дають кристалографічну інформацію про матеріал і визначають різні типи матеріалів, які можуть бути аморфними, монокристалічними або полікристалічними. Існує три типи картин електронної дифракції, і формування кожної картини залежить від різних умов зразка, таких як товщина, кристалічна структура тощо.

Полікристалічні матеріали мають кільцевий візерунок. Поодинокі кристалічні матеріали демонструють плямистий візерунок, візерунок лінії Кікучі або комбінацію візерунка плями та лінії Кікучі

Плями та лінії Кікучі отримують із спеціальної ділянки зразка, яка називається «вибраною областю» [6-9]. Електронна дифракція вибраної області (SAED) – це техніка в TEM для отримання дифракційних картин, які є результатом електронного променя, розсіяного решіткою зразка.

Кільцеві візерунки створені ультрадрібними зернами полікристалічних матеріалів. В основному, фази в різних полікристалічних матеріалах визначаються інтерпретацією їх кільцевих структур. З цією метою ми повинні використовувати еталонний зразок для ідентифікації фаз, а також визначення міжплощинних відстаней та індексів Міллера кристалічних площин. Полікристалічні зразки, такі як чисте золото (Au, f.c.c кристалічна структура з параметром гратки a = 4,07 Å) або чистий алюміній (Al, f.c.c кристалічна структура з параметром гратки a = 4,04 Å) як контрольні зразки використовуються для індексування дифракційних картин різних матеріалів і визначення довжини камери. Для отримання еталонного зразка з кільцевою дифракційною картиною спочатку використовується мідна сітка з покриттям з аморфного вуглецю. Потім за допомогою пристрою для напилення на сітку наноситься тонкий шар чистого золота товщиною приблизно 20 нм. Нарешті, знімається дифракційна картина зразка, яка має форму кільця та безперервна,

як можна побачити на рисунку 2.1. Площини золотого зразка задані індексами Міллера. Зразок чистого золота відомий як стандартний зразок і використовується для ідентифікації кристалічних площин і вимірювання міжплощинних відстаней невідомих матеріалів з кільцевими візерунками та визначення фаз у сплавах.

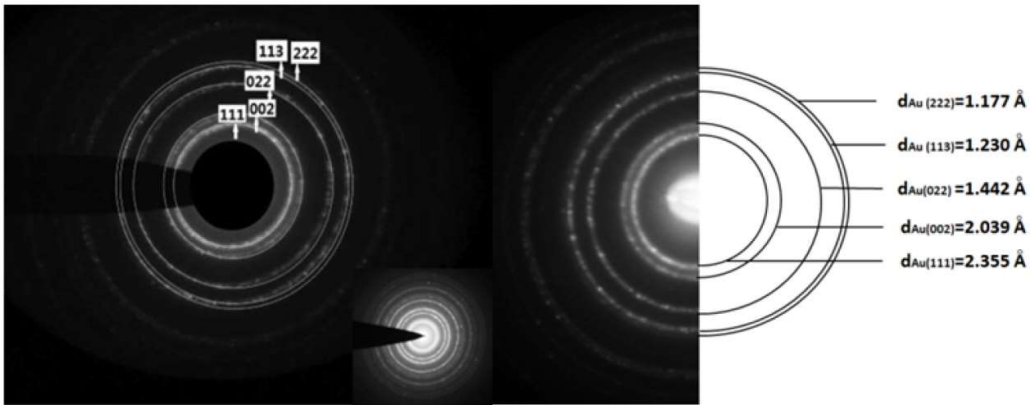


Рисунок 2.1 – Кільцева дифрактограма від полікристалічної плівки чистого золота з f.c.c кристалічною структурою. Площини кристалів і міжплощинні відстані показані індексами Міллера. Довжина камери 180 і 88 мм відповідно [5]

Аналіз кільцевих структур у полікристалічних матеріалах (наддрібне зерно) призводить до ідентифікації фаз у матеріалах. Дифрактограми наночастинок, отриманих різними методами, утворюють кільцеву картину. Фактично, кільцеві візерунки створюються, коли утворюється наночастинка. Використовуючи радіус кожного кільця, ми можемо вказати відстань між площинами або міжплощинні відстані [5-11].

Є два основні параметри точкових дифракційних картин, які використовуються для інтерпретації та індексування таких типів картин. Ці параметри включають R – відстань між дифрагованим і прохідним (центральна пляма) променями на екрані дифракційної картини. Також цю відстань можна розглядати як вектор нормалі до плоского відбиття.

Кути, такі як θ, між двома векторами, проведеними від центру до двох суміжних точок. Насправді кожна з цих плям представляє набір площин, як можна побачити на рисунку 2.2.

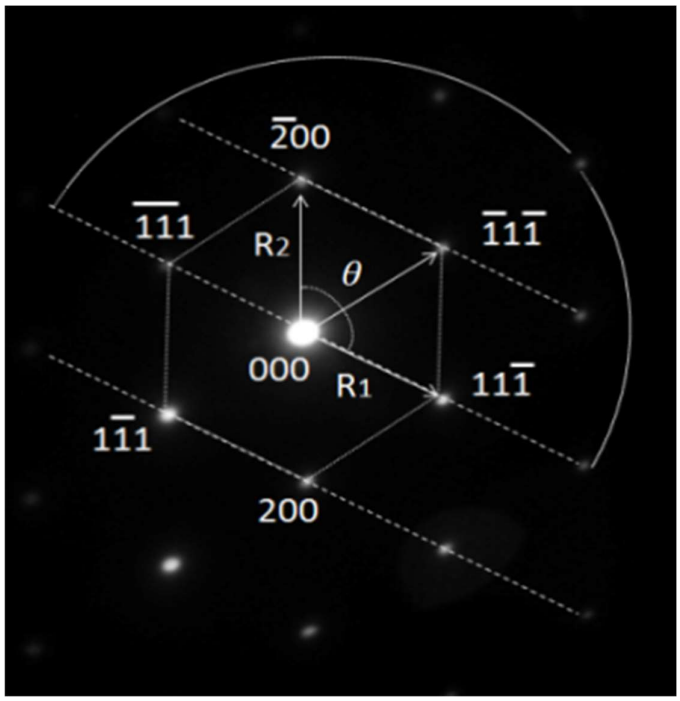


Рисунок 2.2 – Плямова дифрактограма від монокристала вздовж осі зони z = [011] зі сплаву Al 1050 з 10 проходами прямолінійної прокатки

Вектор осі зони паралельний падаючому променю та майже паралельний набору відбитих площин, що показано як z = [uvw] з компонентами u, v і w вздовж осі. Плями розташовані симетрично відносно центру візерунка використовуючи правила векторів і основний паралелограм, ми можемо індексувати плямові візерунки.

Лінія Кікучі може виникнути, коли товщина зразка більша за норму та майже ідеальна. Ці моделі виникають завдяки електронам, непружно розсіяним під малими кутами з невеликою втратою енергії. Потім цей пучок електронів пружно розсіюється і створює лінії Кікучі на візерунках. Лінії Кікучі у візерунку – це пари паралельних темних і яскравих ліній. Відстань між парами темних і світлих ліній виходить за таким співвідношенням:

$$Dd_{hkl} = L\lambda, \quad (2.1)$$

де D це відстань між парами ліній Кікучі;

d_{hkl} – міжплощинна відстань;

$L,\ \lambda$ – константи камери. Ефективна довжина камери та довжина хвилі електрона є постійними та залежать від характеристик просвічуючої електронної мікроскопії [3, 4].

Крім того, кут між лініями Кікучі на візерунку відповідає куту між площинами дифракції, оскільки ці лінії паралельні площинам відбивання. Пари темних і яскравих ліній, набори відбиваючих площин і відстань парних ліній показані на рисунку 2.3.

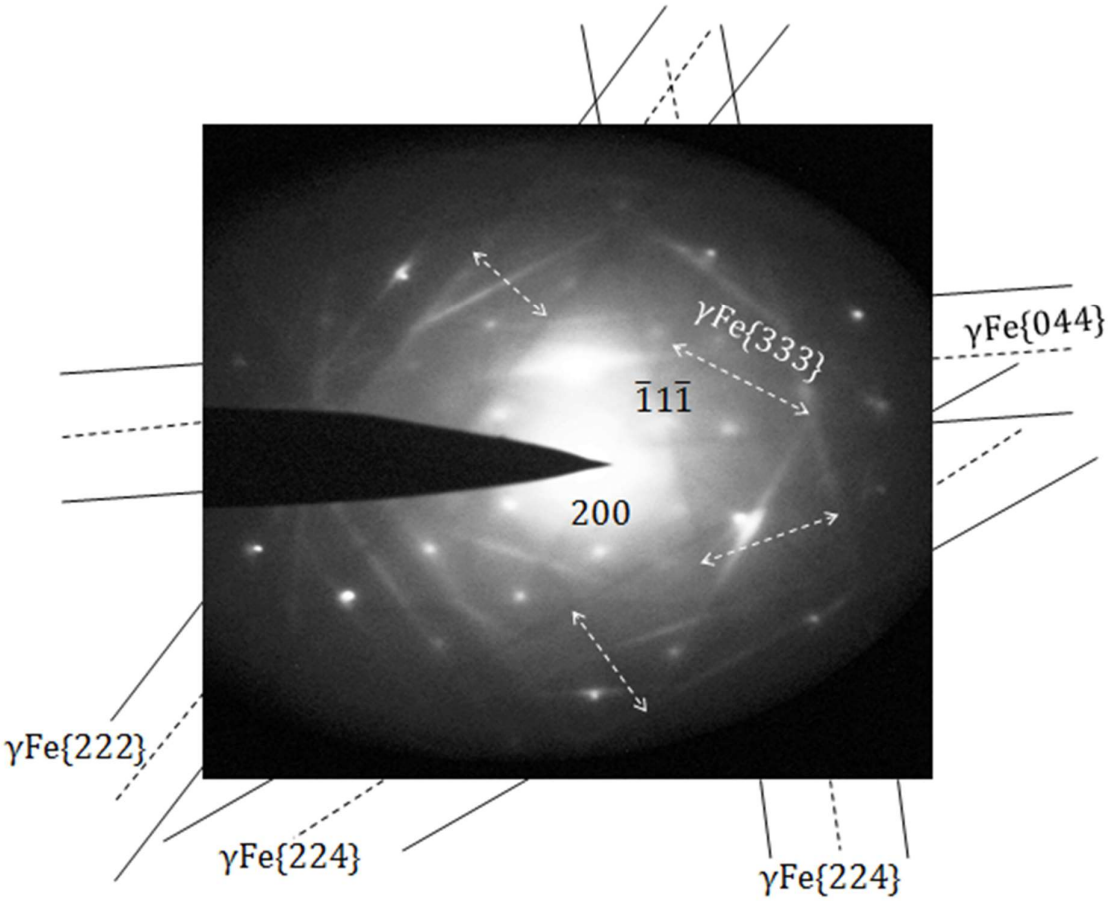


Рисунок 2.3 – Плями, лінії Кікучі та відстань між парними лініями Кікучі у візерунку с Fe визначаються

Штрихові лінії – сліди перетину відбиваючих площин. При нахилі зразка малюнок лінії Кікучі змінюється шляхом зміщення парних ліній. Збільшуючи товщину зразка, інтенсивність плямистого малюнка зменшується, а інтенсивність лінії Кікучі збільшується. Здебільшого на мікрофотографіях плями та лінії Кікучі існують одночасно, наприклад на рисунку 2.3. В основному візерунки ліній Кікучі представляють більш детальну інформацію, ніж точкові візерунки. Поява чітких візерунків ліній Кікучі є ознакою кришталевої досконалості.

2.2 Структурна характеристика електронограм

Співвідношення між фазами визначаються орієнтаційними співвідношеннями. Орієнтаційні співвідношення позначаються парою паралельних напрямків і парою паралельних площин у двофазних матеріалах. За допомогою методів точкового візерунка та лінійного візерунка Кікучі можна визначити співвідношення орієнтації. Орієнтаційні співвідношення в двофазних сплавах залежать від різних факторів, таких як типи кристалічної структурної матриці, кристалічні структурні виділення, форма та розмір виділень. Точкова дифрактограма загартованої та відпущеної сталі $_{0,1}C_{-2,5}V_{-2}W_{-4,5}Cr$ із хімічним складом проілюстрована на рисунку 2.4a, який включає матричні плями (αFe) і плями осаду (карбід $M_{23}C_6$). На рисунку плям двофазних сплавів існує два види плям, як показано на рисунку 2.4b. Преципітати та матриця показані маленькими та великими плямами відповідно. Матриця має b.c.c кристалічну структуру, а опади мають f.c.c кристалічну структуру. Отже, відношення орієнтації можна представити як:

$$\begin{matrix}[\bar{1}11]_{matrix}//[\bar{1}11]_{precipitate} \\ \{011\}_{matrix}//\{022\}_{precipitate}\end{matrix}. \quad (2.2)$$

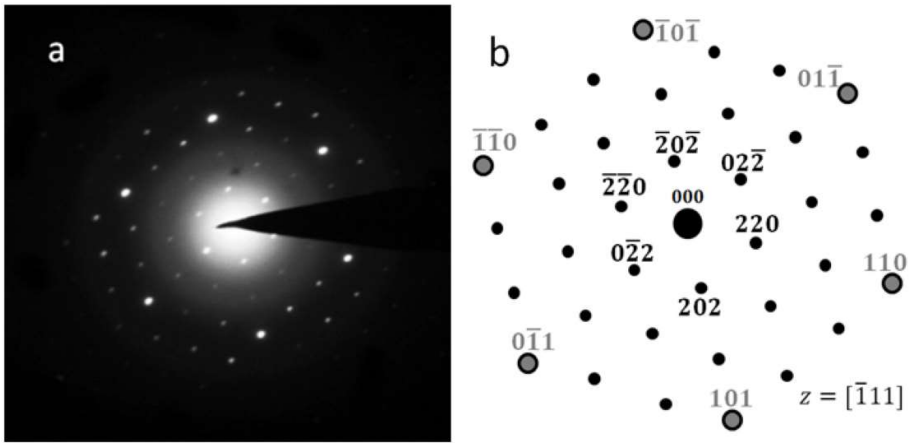


Рисунок 2.4 – Точкова дифрактограма загартованої та відпущеної сталі зі складом $_{0,1}C_{-2,5}V_{-2}W_{-4,5}Cr$, що включає матричні плями (αFe) і плями осаду (карбід $M_{23}C_6$). Маленькі та великі плями ілюструють площини матриці та площини осаду відповідно

Інтерпретація та аналіз дифракційної картини є методом ідентифікації фаз. Ці візерунки можуть складатися з кілець або плям. Як правило, ідентифікувати фази за допомогою дифракційної картини важко, тому для перевірки результатів слід використовувати інші методи, такі як XRD. Для ідентифікації фаз у точковій картині розглянуто точкову дифрактограму сплаву Ti-6Al-$_4$V, обробленого куванням. Цей сплав містить a і b фази з кристалічною структурою cph та bcc відповідно. Цей шаблон містить три різні фази, як показано на рисунку 2.5. У цьому візерунку яскраві та великі плями пов’язані з a фазі, а тьмяні та маленькі плями пов’язані з b фаза.

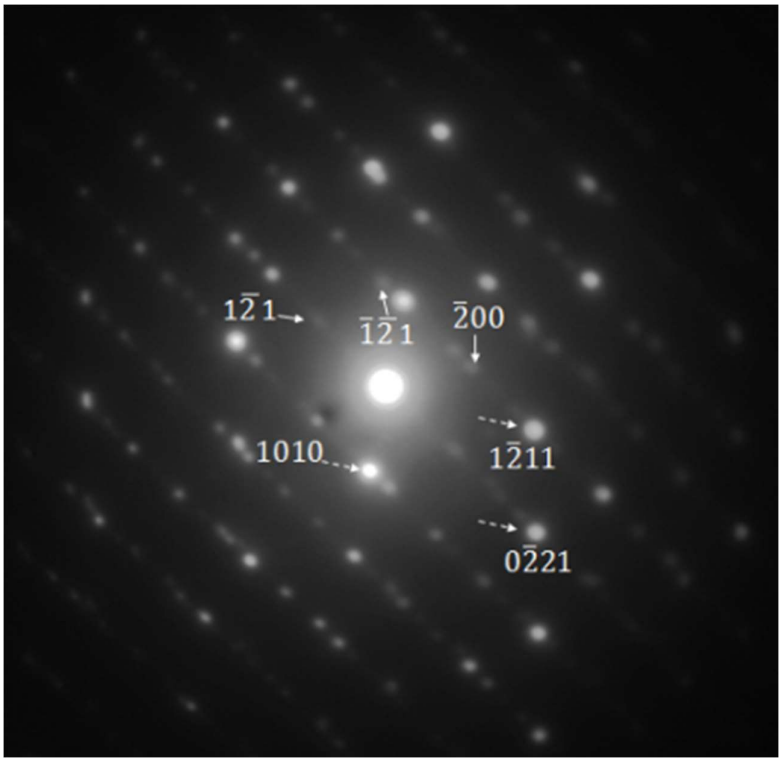


Рисунок 2.5 – Точкова дифрактограма кованого Ti-6Al-$_4$V сплав.
На картині спостерігаються дві фази, а саме α і β з
Z = $[\bar{1}2\bar{1}6]$ і Z = [012]

Двійникування – це один із кристалічних дефектів, який проявляється переважно у вигляді двох паралельних площин. Додаткові плями створюються навколо головних плям дифрагованих площин у візерунку через двійникування, оскільки орієнтація двійникування відрізняється від орієнтації кристалічної решітки. Напрямок відбитих площин всередині двойникування не збігається з усією кристалічною структурою, і на дифракційній картині стають видимими додаткові плями.

Плями побратимства визначаються та індексуються 180^o обертання навколо {111} і {112} площини для f.c.c і b.c.c кристалічних ґраток відповідно.

В основному кристалічна структура f.c.c збігається {111} площин і b.c.c кристалічної структури на {112}. Подвійні плями в структурі γFe з f.c.c кристалічною решіткою проіндексовані згідно з рисунком 2.6. Точкова

дифракційна картина матриці та двійника є дзеркальним відображенням площини $(\bar{1}11)$.

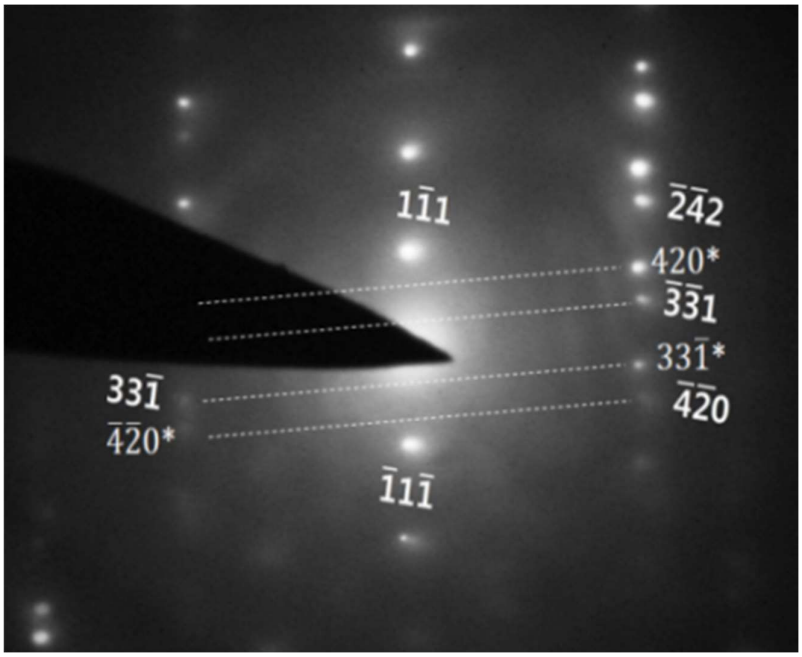


Рисунок 2.6 – Двійникові плями з γFe з ГЦК кристалічною решіткою, яка індексує матрицю та двійникові плями з віссю зони z = $[\bar{1}23]$, побратими на $(1\bar{1}1)$, площини hkl*, пов'язані з площинами-близнюками, і площини hkl, пов'язані з основними відбитими площинами

Процеси рівноканального кутового пресування (ECAP) і кріо-поперечного прокату були виконані на сплаві Al 5083 і Al 1050 за два та десять проходів відповідно. Ці процеси створюють високу щільність дислокацій в Al матриці, що впливає на форму плям на дифракційній картині. Крім того, дифракційні картини цих сплавів ілюструють смуги на плямах через велике накопичення дислокацій і багато часткових кілець через кращу орієнтацію. Плями на візерунку деформуються від звичайної форми (форми кола) до розтягнутих і неправильних плям (гало типу диска). Дислокації локально змінюють орієнтацію кристала, і дифракційні плями розширюються вздовж дифракційного кільця, як видно на рисунку 2.7a, b.

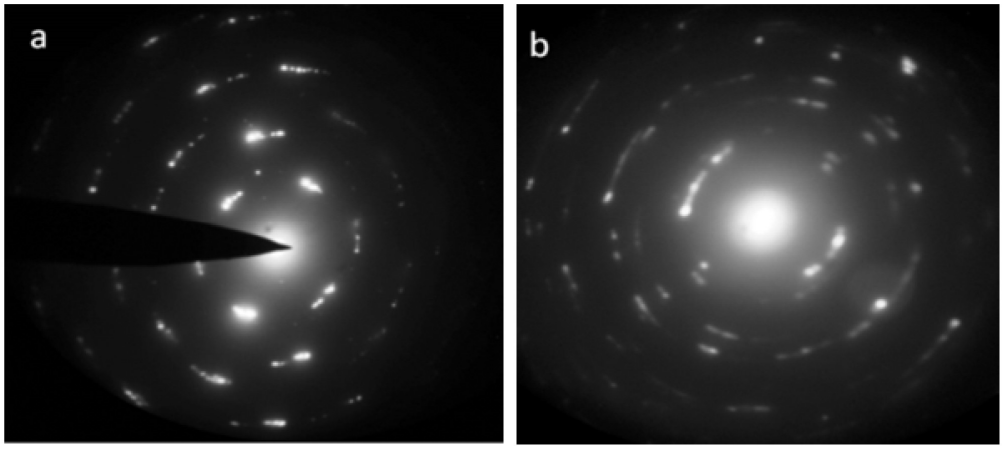


Рисунок 2.7 – (a) Дифрактограма сплаву Al 5083 з двома проходами рівноканального кутового пресування та (b) дифрактограма сплаву Al 1050 з десятьма проходами процесу кріо-поперечного прокату ілюструють смуги на плямах через високу щільність дислокацій

У деяких зразках переважна орієнтація площин відбувається за допомогою деяких механічних процесів, таких як різні типи кочення та ECAP. Якщо кристалічна структура в зразку орієнтована у бажаному та бажаному напрямку, картина SAED буде сформована з багатьох часткових кілець, як показано на рисунку 2.8. Дифракційну картину, отриману від текстури, можна розглядати як проміжний випадок між дифракцією на монокристалі та полікристалічному матеріалі. Текстура, створена в сплавах, може бути досліджена шляхом інтерпретації їх дифракційних картин. Бажана орієнтація {110} [001] створюється в сплаві Al 2024 за допомогою процесу ECAP.

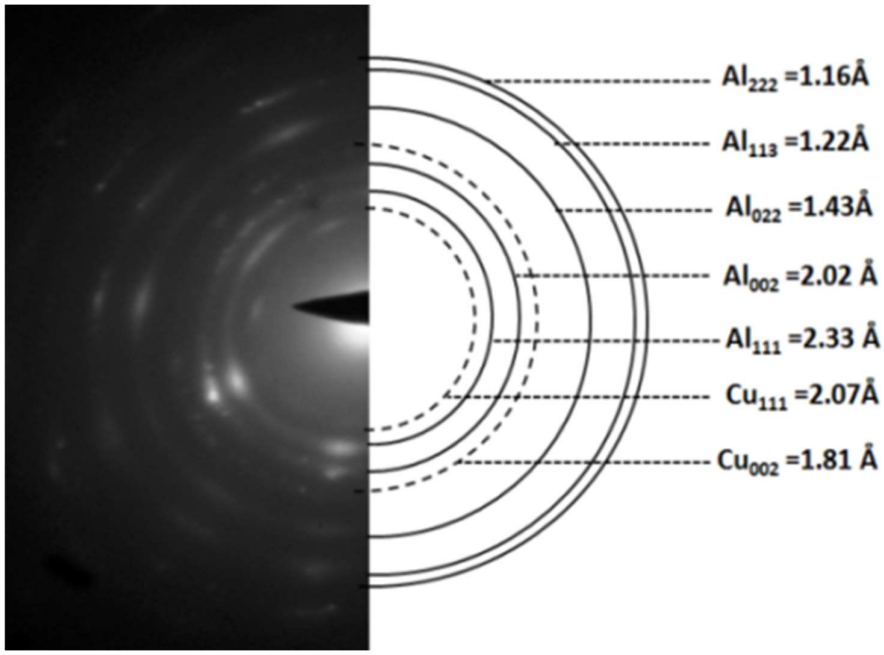


Рисунок 2.8 – Дифрактограма для сплаву Al 2024 з 4 проходами ECAP, що показує переважну орієнтацію зразка

Наявність тонкої структури, такої як смуги та додаткові плями, у багатьох візерунках є ознакою наявності кристалічних дефектів, які включають дислокації, різні типи преципітатів, двійники та дефекти розбиття. Таким чином, тип смуг, що виникають у візерунках, залежить від кількох факторів, таких як різні структурні дефекти в решітці, умови зразка та умови дифракції. Основними факторами смуг є преципітати, дефекти упаковки, двійники та дислокації. Різні форми осаду визначають форми зворотної решітки. Отже, кінцева форма плямистих малюнків залежить від типів виділень. Смуги на точковому візерунку створюються дефектами укладання квазісфери та стрижневих частинок карбіду M_7C_3, як показано на рисунку 2.9a . Відповідна точкова дифракційна картина ілюструє довгі смуги (дифузне розсіювання). Насправді, смуги на дифракційній картині можуть бути створені дефектами упаковки в будь-якій кристалічній структурі. Залежно від умов дифракції будуть створені смуги або збільшені плями та додаткові плями або псевдосателіти, як показано на рисунку 2.9b.

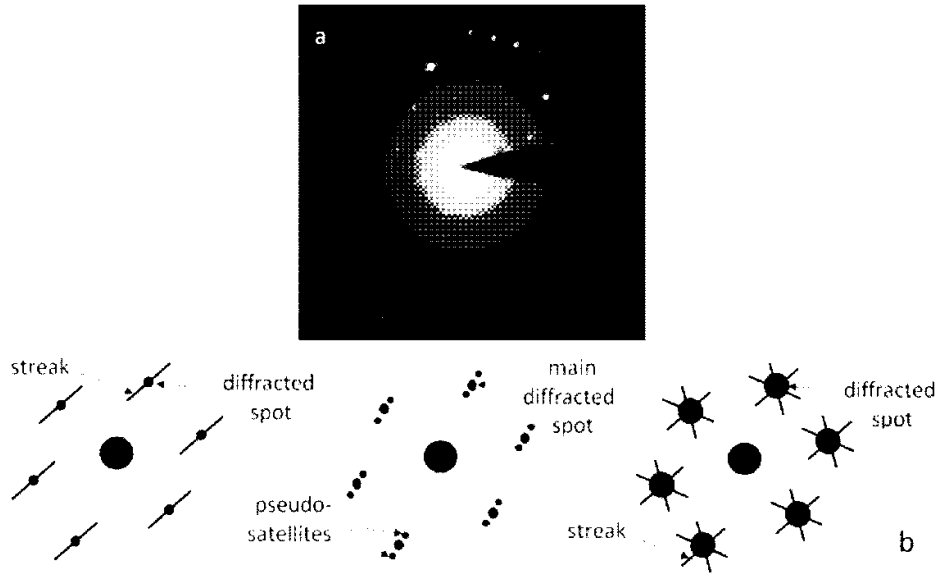


Рисунок 2.9 – (a) Смуги на плямах через дефекти укладання карбіду M_7C_3 утворюються квазісферні та стрижневі частинки, (b) різні типи смуг на точковій дифракційній картині в різних умовах дифракції

2.3 Електронограми нових матеріалів

Слід зазначити, що структура висококристалічної багатошарові вуглецевої нанотрубки суттєво залежить від методів синтезу. Кільцевий малюнок зразка демонструє кристалічну структуру, що відповідає графітовому кільцевому малюнку. В результаті міжплощинний відстань MWCNT майже подібний до міжплощинного відстаню графіту. Таким чином, міжплощинний відстань нанотрубок індексується за допомогою кристалічної структури графіту, як показано на рисунку 2.10a. З такою інтерпретацією кристалічна структура MWCNT є гексагональною, а її параметри решітки: a = 2,41 Å і c = 6,61 Å. У MWCNT багато аморфного вуглецю існує як домішки, які утворюються під час виробничого процесу. Крім того, висококристалічні багатошарові вуглецеві нанотрубки складні та мають форму котушки. З цієї причини форма їх EDP є коаксіальним кільцем, а також гало, показаним на рисунку 2.10b. EDP MWCNT має багато кілець, кожне з яких відповідає набору атомних площин. Висококристалічні

MWCNTs є типом MWCNTs з ідентичними хиральностями зигзагоподібного типу, які не мають жодних домішок і побудовані з оболонок монохірального графіту. Ці типи висококристалічної багатошарові вуглецевої нанотрубки синтезуються шляхом низькотемпературного процесу хімічного осадження з парової фази в плазмі. EDP висококристалічної MWCNT, що складається з двох простих шестикутних візерунків, що перекривають один одного, показано на рисунку 2.10b . Примітно, що EDP береться з ділянки на стінці нанотрубки. Їх плямистість показує, що всі шари мають майже однакову хіральність.

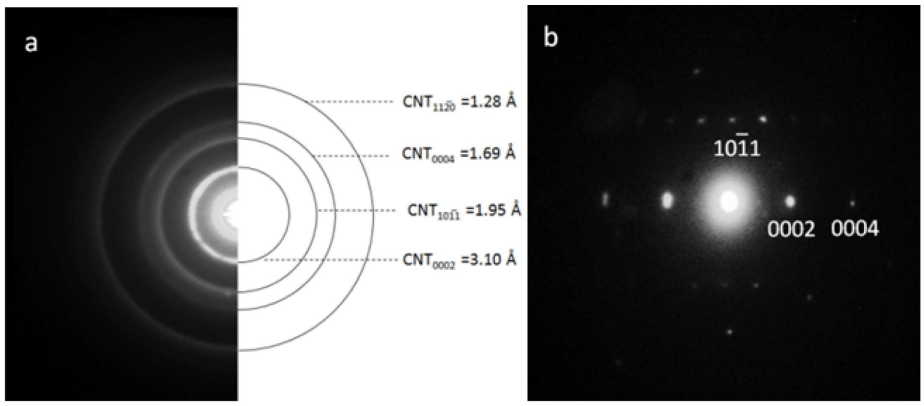


Рисунок 2.10 – (a) Кільцева дифракційна картина згорнутої MWCNT, (b) точкова дифракційна картина висококристалічної MWCNT

Коли розмір зерен зразка надзвичайно дрібний або повністю аморфний, особливість концентричних кілець у візерунку зникає, і навколо яскравої центральної плями залишається ореол, який показує, що електрони випадково розсіюються аморфною структурою зразка. Цим методом ідентифікують аморфні та склоподібні матеріали. Дифрактограма для аморфного покриття багатошарової нанопористої мембрани з оксиду кремнію та оксиду цинку на підкладці з α-оксиду алюмінію, виготовленій золь-гель методом, показана на рисунку 2.11.

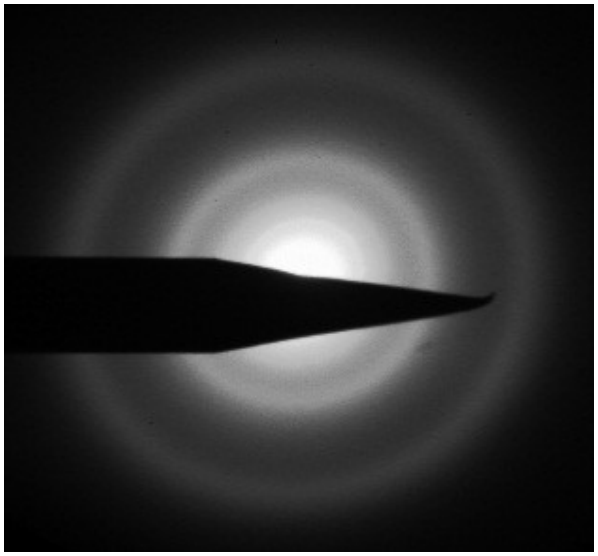


Рисунок 2.11 – Дифрактограма аморфного покриття SiO_2 − 10 % ZnO виготовлений золь-гель методом на підкладці з α-оксиду алюмінію [12]

3 АВТОМАТИЗОВАНА ЕЛЕКТРОННО-ДИФРАКЦІЙНА ТОМОГРАФІЯ

3.1 Автоматизована дифракційна томографія

Щоб отримати надійний і простий у застосуванні метод для отримання більш повних і кінематичних даних електронної дифракції (ЕД) з одиничних нанокристалів, була розроблена автоматизована дифракційна томографія (АДТ) [13]. На відміну від згаданих вище традиційних методів ЕД, АДТ використовує неорієнтовані (поза зоною) шаблони ЕД. Нахил електронного пучка від осі зони зменшує систематичні динамічні ефекти, що виникають через взаємодію систематичних класів відбиття (таких як 00l), таким чином забезпечуючи дані дифракції ближче до кінематичної поведінки. Як друга перевага, орієнтація кристалічної осі вздовж осі гоніометра застаріває, і залишається лише регулювання евцентричної висоти. ЕД візерунки збираються під час послідовного нахилу кристала з фіксованими кроками нахилу в діапазоні 0,2-1° залежно від мети дослідження. Для отримання дифракційних даних освітлення встановлюється на нанорозмірний і напівпаралельний промінь з використанням малої апертури конденсора або до паралельного променя, який освітлює більшу площу зразка за допомогою діафрагми вибраної області (метод SAED). Що стосується збору даних, ця стратегія вимагає відстеження кристала під час отримання серій нахилу за допомогою методів візуалізації. Загалом TEM і STEM зображення можна використовувати однаково, але STEM зображення використовували для АДТ в першу чергу через меншу дозу електронів, застосовану до зразка. Для повної інтеграції клинів дифракційного простору можна застосувати прецесію електронного променя [14, 15]. Додатковим ефектом застосування прецесійної електронної дифракції (ПЕД) є зменшення залишкових динамічних ефектів, що виникають внаслідок несистематичних відображень [16]. Що стосується обробки даних, перший крок передбачає визначення

параметрів елементарної комірки та просторових груп, а після індексації, на другому етапі, виділення інтенсивності відбиття. Поза зонна дифракція передбачає необхідність тривимірної реконструкції дифракційного простору. Для цього ADT3D була розроблена програма; таким чином керуючи різними кроками простим і систематичним способом [17, 18]. Візуальний огляд загальної інформації про розсіювання в трьох вимірах особливо важливий для виявлення додаткових кристалічних індивідуумів у досліджуваному об’ємі, а також спеціальних кристалографічних особливостей, таких як суперструктури, некогерентна модуляція, двійникування або безпорядок. Нещодавно метод АДТ довів свою придатність для двовимірних невпорядкованих зразків, що дозволяє ab initio структурний аналіз середньої кристалічної структури та, згодом, опис послідовності укладання за допомогою кількісного порівняння змодельованих структур ЕД з вирізами з виміряних зворотний об’єм.

Після розробки АДТ у 2007 році кілька груп почали адаптувати основну ідею АДТ; вибірка дифракційного простору шляхом отримання неорієнтованих ЕД-шаблонів (дивись рисунок 3.1).

Розроблені методи загалом слід узагальнити терміном електронно-дифракційна томографія (ЕДТ), відрізняючись лише застосованими стратегіями для інтеграції даних і відстеження кристалів. Вибір методу освітлення зразка (SAED або NBED) і застосування ПЕД є необов’язковим для більшості методів.

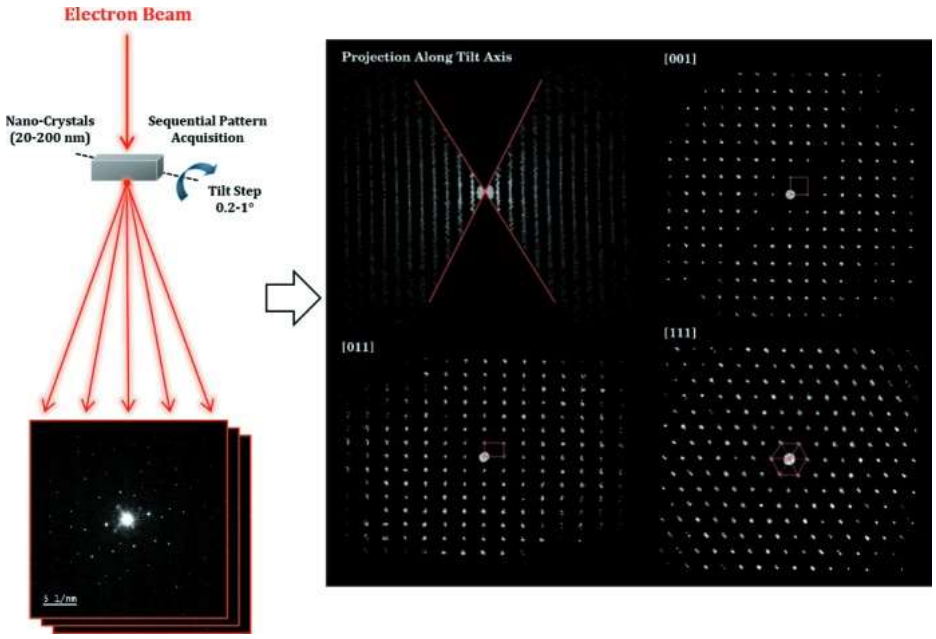


Рисунок 3.1 – Узагальнений робочий процес електронної дифракційної томографії. Діаграма ліворуч показує, як набір дифракційних картин отримується через послідовний нахил досліджуваного нанокристала. Чотири зображення з правого боку відповідають проекціям реконструйованого дифракційного простору π-ферросиліциду після обробки даних [19].

У методі АДТ відстеження кристалів виконується в режимі STEM, а послідовний збір даних є повністю автоматизованим успішний аналіз структури в режимі TEM, тобто згодом було продемонстровано ЕДТ, з або без ПЕД. Метод дифракції обертових електронів (RED) також працює в режимі TEM повністю автоматизованим способом. Основна відмінність полягає в тому, що він поєднує великі кроки нахилу гоніометра з малим нахилом променя для точної вибірки дифракційного простору без ПЕД. Інша стратегія відбору зразків зворотного простору полягає в поєднанні безперервного нахилу кристала з безперервним отриманням дифракційної картини, що вимагає камери, здатної швидко отримувати дані (низький час зчитування для оптимального відбору зразків зворотного простору без пропуску даних між отриманими кадрами) і висока електронна чутливість. Цей підхід називають електронною дифракцією безперервного обертання або

MicroED і він працює з автоматизованим безперервним нахилом сцени. Fast-EDT також використовує безперервний нахил столика, але реалізовано відстеження кристала на основі попереднього запису руху кристала, і, крім того, він поєднує PED із безперервним нахилом кристала для подальша апаратна інтеграція відображень. У випадку методу дифракції електронів безперервного обертання (cRED), який дотримується тієї ж стратегії, що й MicroED, назва може ввести в оману, оскільки він не використовує стратегію методу RED [20].

Отримання дифракційних картин для набору даних томографії можна виконати за допомогою режиму TEM або STEM мікроскопа. STEM є кращим, оскільки він забезпечує простий і швидкий спосіб ідентифікації хороших кристалів за їх морфологією та якістю дифракційної картини. Режим STEM заснований на збереженні системи проектора в режимі дифракції, що дозволяє уникнути гістерезису лінз і, як наслідок, зміни довжини камери. Сфокусований електронний промінь, так званий зонд, сканується в області інтересу (ROI), і цифровий кадр отримується за допомогою інтеграції інтенсивності пропущеного променя та близьких розсіяних променів, відомого як світлопольне зображення, або розсіяні промені, відомі як зображення темного поля, для кожного пікселя або положення променя в ROI [21].

Іншим важливим моментом для аналізу ED є використання NBED замість традиційного методу SAED. NBED дозволяє отримувати плямисті дифракційні картини з розмірами зонда до межі дифракції; наприклад, діаметр зонда близько 2 нм на повній ширині на половині максимуму з кутом конвергенції 0,5 мрад, якщо розглядаються електрони, прискорені при 300 кВ. Коли монокристали достатньо ізольовані на сітці, SAED можна використовувати без проблем. Однак, якщо складний матеріал структурно досліджується за допомогою електронів, це відбувається тому, що дифракція рентгенівських променів не змогла забезпечити надійну характеристику та/або все ще існують питання дрібних деталей, які залишаються без

відповіді. Деякими прикладами таких матеріалів можуть бути шаруваті структури, такі як муліти, окремі нано-голки з поліфазних порошків або нанокристали, вбудовані в багатофазну матрицю. У цих випадках NBED є необхідною технікою, оскільки вона дає можливість отримати структурну інформацію лише з таких областей нанометрового розміру. Техніка SAED може бути використана для отримання цієї інформації, але вона буде накладатися на дані дифракції з інших небажаних кристалічних доменів, що може ускладнити її правильну інтерпретацію. Мінімальна освітлена площа за допомогою SAED обмежена фізичною апертурою, вставленою в площину зображення мікроскопа. Тим не менш, рисунок 3.2 представляє аналіз дифракційної картини, який показує, наскільки малий промінь все ще корисний для ізольованих наночастинок. Зонди діаметром 20 і 200 нм використовували для отримання дифракційних картин ізольованої частинки WO_3. Час експозиції було встановлено таким, щоб мати однакову накопичену дозу електронів для обох моделей. Промінь 20 нм дозволяє отримати добре розділені відбиття з низьким фоном і без значного внеску вуглецевої плівки. З іншого боку, використання променя 200 нм також дає добре розділені відбиття, але внесок вуглецю набагато вищий, оскільки більше плівки освітлюється. Це не є проблемою, якщо досліджуються впорядковані матеріали, але вона починає бути, коли для дослідження розглядаються дифузне розсіювання та/або додаткові слабкі відбиття.

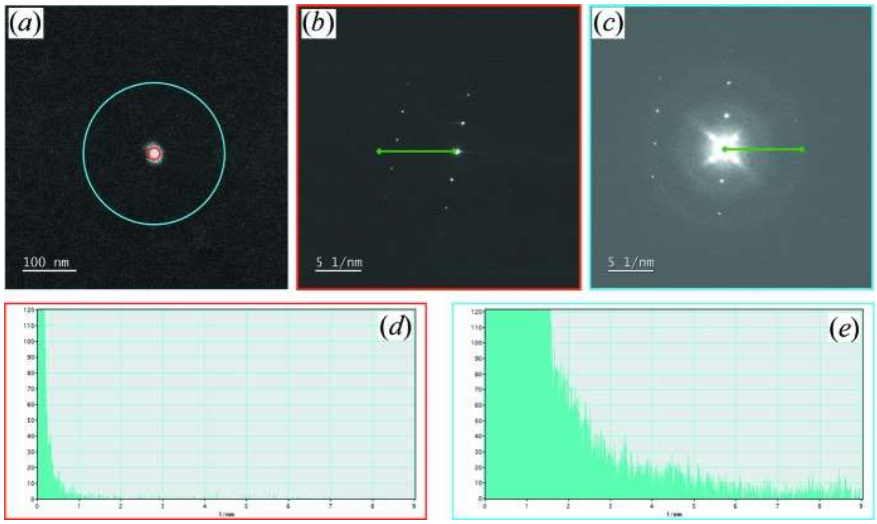


Рисунок 3.2 – Зображення HAADF-STEM (a), що показує окрему частинку WO_3 розміром 30 нм × 40 нм , і дифракційні картини (b) і (c), що відповідають зондам променів 20 нм [область, обведена червоним у (a)] та 200 нм [область обведені синім кольором у (a)] відповідно. Гістограми в (d) і (e) відповідають зеленим стрілкам на (b) і (c) відповідно. Час експозиції було встановлено на 0,1 с для (b) і 10 с для (c), щоб мати таку саму дозу електронів на освітленій ділянці

У цьому контексті логічним підходом є використання методу NBED у режимі STEM. Режим STEM у поєднанні з висококутовим детектором кільцевого темного поля (HAADF) забезпечує краще зображення тонших кристалів із огляду сітки, як показано на рисунок 3.3. Дифракційний контраст посилюється, і знайти якісний кристал стає легше, ніж у режимі TEM.

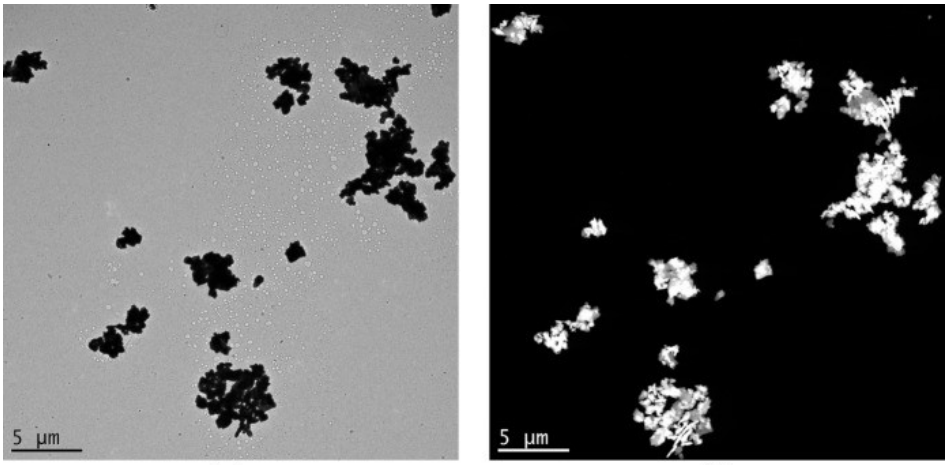


Рисунок 3.3 – TEM-зображення (a) та HAADF-STEM-зображення (b) однієї області кристалів $BaSO_4$

Оскільки налаштування системи проектора фіксовано в режимі STEM (якщо вибрано довжину камери), систему конденсатора потрібно змінити, щоб отримати плямисті дифракційні картини. Режим STEM зазвичай налаштовується з висококонвергентним зондом для програм обробки зображень. Цей параметр є ідеальним для отримання зображень з атомарною роздільною здатністю, оскільки він дозволяє отримати розмір зонда нижче 50 пм, якщо використовуються коректори аберацій, але це не ідеально для дифракційних досліджень, оскільки відображення стають великими дисками, які перекривають один одного. Таким чином, налаштування освітлення потрібно змінити, щоб отримати менш збіжний промінь із недоліком отримання більшого розміру зонда. Тим не менш, отримання зображень у режимі STEM для дифракційних досліджень потрібне лише для ідентифікації відповідних кристалів, і зниження латеральної роздільної здатності не є проблемою. ThermoFischer (колишній FEI) TEM вже за замовчуванням забезпечує таке освітлення, так званий microprobe-STEM, але Jeol TEM цього не робить, і їх потрібно спеціально вирівняти. Цей низькоконвергентний зондовий режим STEM у цій роботі називається квазіпаралельним STEM (QP-STEM), а процедури вирівнювання можна знайти в інших місцях [22].

QP-STEM ідеально підходить для дифракційних експериментів відповідно до таких моментів:

1) Малодозова візуалізація з достатнім контрастом для належної ідентифікації однодоменних кристалів.

2) Швидка кристалічна перевірка. Промінь зупиняється, і інтерфейс програмного забезпечення дозволяє користувачеві розмістити промінь у будь-якому місці отриманого еталонного зображення, щоб переглянути якість дифракційної картини.

3) Швидка перевірка положення кристала в експериментах томографії.

На початку експерименту спочатку зберігаються два параметри променя: повністю сфокусована конфігурація для отримання зображень і інша з налаштованим розміром зонда для дифракції. Налаштування зображення та дифракції тут розрізняються, оскільки кут конвергенції ніколи не буває достатньо низьким, щоб отримати повністю сфокусовані плями на дифракційній картині з мінімальним розміром зонда. Якщо систему конденсатора модифікувати таким чином, що кут конвергенції буде дуже малим (менше 0,1 мрад), розмір зонда стане занадто великим для отримання точних зображень кристалів. Проте, якщо кут конвергенції підтримується приблизно на рівні 0,5 мрад, збільшення розміру променя та точне налаштування дифракційної лінзи призводить до повністю сфокусованих відображень без внесення геометричних спотворень (ефект, спричинений посиленням аберацій лінзи). У випадку, коли матеріал, що досліджується, є променевостійким і параметри елементарної комірки не надто великі, щоб створювати перекриваються відбиття з достатньою роздільною здатністю (0,7–1 Å), немає необхідності встановлювати два різні промені. Час експозиції камери можна збільшити, щоб мати краще співвідношення сигнал/шум відображень і дані можна правильно обробляти [23].

Щоб обробити та проаналізувати отримані набори даних ЕД за межами зони, необхідно реконструювати об’єм дифракційного простору, визначити параметри елементарної комірки, знайти можливі просторові групи та

виділити інтенсивності відбиття. На першому етапі для цієї мети було розроблено програму ADT3D, за якою слідувала вдосконалена версія під назвою eADT. Тут ми описуємо зміни, реалізовані в eADT порівняно з ADT3D. Блок-схема, представлена на рисунку 3.4, показано окремі етапи 3-D реконструкції дифракційного простору та кристалографічного аналізу, виконаного програмою eADT [24].

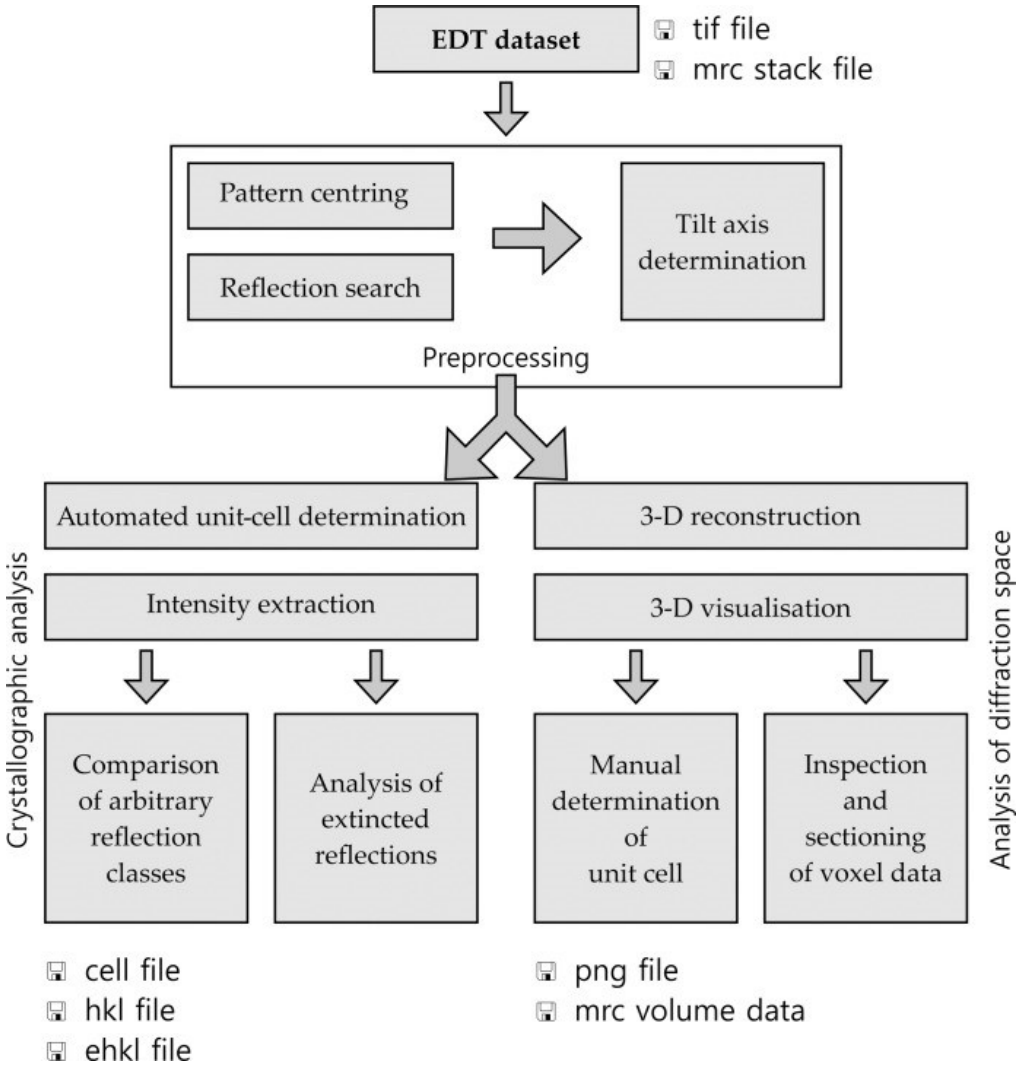


Рисунок 3.4 – Блок-схема обробки даних за допомогою програмного забезпечення eADT

eADT було розроблено з графічним інтерфейсом користувача, який дозволяє створювати робочий процес аналізу даних із різноманітних модулів

(параметризованих об’єктів обробки), які реалізовані за допомогою об’єктно-орієнтованої мови програмування Java. Об’єкти, позначені чітко визначеними форматами введення та виведення, можна вільно та швидко зібрати відповідно до наміченого аналізу. Таким чином, eADT забезпечує повний контроль на кожному окремому етапі обробки без використання «прихованих» алгоритмів. Ця стратегія також забезпечує гнучкість, оскільки кілька робочих процесів можна налаштувати паралельно. Прозорість аналізу покращена, оскільки всю згенеровану інформацію, таку як центри шаблонів, положення осі нахилу або 2-D піки, а також налаштування робочого процесу, з інформацією про дані або без неї, можна зберегти для подальшого використання [25-30].

Визначення елементарної комірки та виділення інтенсивності не залежать від реконструкції воксельного простору, на відміну від ADT3D. Замість цього витягнуті піки можна поширити на тривимірний векторний простір, який потім буде використано для визначення елементарної комірки. Основою цієї реконструкції є центрування візерунка, виділення піку та подальше визначення осі нахилу, які коротко пояснюються нижче. eADT оптимізовано таким чином, що використовує всі доступні ресурси ПК (багатопотоковий процесор для обчислень і графічний процесор для візуалізації), що перетворюється на найвищу швидкість обробки. Таким чином, реконструкція простору вокселів можлива для наборів даних обсягом до 4 K (що потребують 64 ГБ оперативної пам’яті), включаючи всі допоміжні інструменти, такі як нарізка об’єму для визначення симетрії або вимірювання відстані та кута у просторі вокселів.

Є два способи знайти центр для кожного дифракційного зображення серії нахилів. Залежно від дози променя та використовуваного детектора може знадобитися гаситель пучка, щоб уникнути спалювання сцинтилятора. У цьому випадку можна шукати набір симетричних пар відбиття (пар Фріделя). У випадку, коли вимірювання можна виконати без гасителя променя, пошук дифракційного центру є більш простим, оскільки

передбачається, що йому відповідає найвища інтенсивність із найбільшою протяжністю. У випадках, коли дифраговані інтенсивності вищі, ніж первинні промені, відхилення можна виправити вручну.

В принципі, шукаються високі інтенсивності окремих пікселів вище певного порогового значення, а сусідні пікселі групуються. eADT може визначати мінімальні значення для порогу інтенсивності та мінімальну кількість точок у кластері для кожного дифракційного зображення автоматично або вручну. Крім того, визначається форма кластера. Ідеальною формою було б коло, але слід очікувати невеликих відхилень. Таким чином, навколо центру тяжіння кожного кластера пікселів формується найменший можливий прямокутник, а інтенсивності діляться на їхню площу. Щільність інтенсивності може використовуватися як параметр для визначення справжніх відображень.

Положення осі нахилу шаблонів ЕД повинно бути точно відоме, щоб забезпечити можливість тривимірної реконструкції даних. Передбачається, що положення осі нахилу є постійним під час вимірювання, а об’єкт, на якому проводилося вимірювання ЕДТ, є кристалічною областю. Відповідно, реконструйований дифракційний простір записаної серії нахилів також повинен мати періодичність у кількох напрямках. Для цього необхідно перевірити періодичність як функцію положення осі нахилу. Положення осі нахилу визначається кутом φ по відношенню до осі у дифракційної картини та її центру як початку сфери, що охоплює дифракційний простір. Потім різницеві вектори між окремими відображеннями проектуються на сферичну поверхню (аналогічно мережі Вульфа) і обчислюється стереографічна проекція. Положення осі нахилу вибрано правильно, коли отримані чіткі лінії та точки, як показано на рисунку 3.5, і оцінка виконується повністю автоматично, відповідно до алгоритму ітераційного пошуку [31].

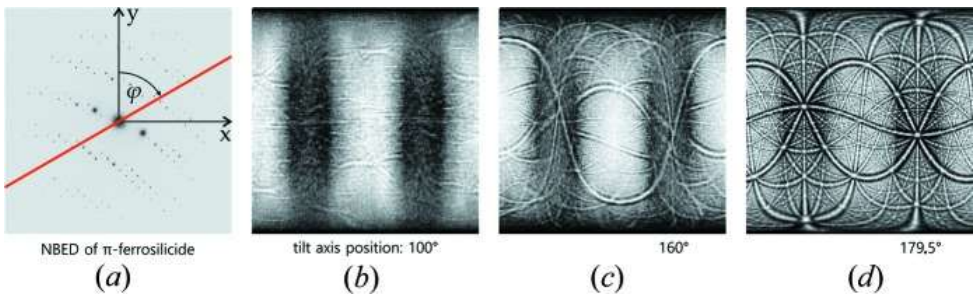


Рисунок 3.5 – (a) Ескіз системи відліку, яка використовується для визначення осі нахилу вимірювання ADT. (b), (c) і (d) відповідають трьом різним стереографічним проекціям різних положень осі нахилу. (d) відповідає точному положенню осі нахилу, що дає чітке контрастне зображення

3-D піки eADT генерує тривимірні матричні дані. Тривимірні координати знайдених відображень обчислюються за допомогою визначеного положення осі нахилу, центрів дифракційного зображення та кроку нахилу за допомогою тригонометричних функцій. Оскільки кожна окрема дифракційна картина не відповідає плоскому перетину дифракційного простору, а є злегка вигнутою (сфера Евальда), позиції повинні бути обчислені назад на круглій поверхні, радіус якої залежить від використовуваної довжини хвилі.

Вектори різниці всіх положень відбиття визначаються з 3-D піків. У результуючому наборі векторів положення є багато векторів, які вказують на відображення подібних координат. Їх можна згрупувати за трьома параметрами. Користувач може вказати мінімальну кількість точок, необхідних для формування кластера, і максимальну відстань між точками всередині кластера. Крім того, можна вказати максимальну відстань кластерів до початку координат. Подробиці про кластерний алгоритм можна знайти в іншому місці.

Розрахований різницевий векторний простір повинен бути хорошим наближенням сітки трансляції від виміряного дифракційного простору. Базисні вектори тепер повинні бути визначені так, щоб положення кожної

значущої точки кластера можна було описати цілим числом, кратним базисним векторам. eADT може автоматично знаходити базові вектори за допомогою кластерного аналізу, але результат слід перевіряти в векторному просторі різниці, і його можна виправити вручну, якщо необхідно [32, 33].

3.2 Дифузне розсіювання

Існує кілька можливостей обробки дифузного розсіювання для визначення структури незалежно від використовуваного випромінювання:

(1) неврахування дифузних відображень,

(2) виділення інтенсивностей лише в положеннях Брегга,

(3) повний аналіз дифузного розсіяння.

Інтенсивність Брегга не чутлива до ближнього порядку (SRO) дефектів. Таким чином, точки (1) і (2) зазвичай використовуються для вирішення так званої середньої структури з даних розсіювання. З іншого боку, ближній порядок можна визначити шляхом інтерпретації дифузного розсіювання між брегівськими відбиттями, дивись пункт (3). Така інтерпретація може бути здійснена шляхом виведення аналітичної моделі для досліджуваного дефекту або шляхом моделювання невпорядкованих кристалів і розрахунку дифракційної картини на основі цієї моделі. Декілька груп, які використовують рентгенівське та/або нейтронне випромінювання, є експертами з моделювання дифузного розсіювання та аналітичного опису. Рівномірне фазування дифузного розсіювання за допомогою методу подвійного простору може призвести до структурної інформації. У випадку невпорядкованих нанокристалів використання електронів як джерела випромінювання неминуче, і аналіз дифузного розсіювання стає більш складним.

Наприклад, можна проаналізувати модульоване дифузне розсіювання вариту, поліморфу карбонату кальцію, і потрійну суперструктуру було успішно визначено ab initio за допомогою АДТ. Однак визначення атомної

структури невідомих матеріалів за допомогою ED стає складним, якщо дифузне розсіювання більше не можна описати модуляцією зворотної решітки. У таких випадках зображення з атомарним розділенням є незамінним для надійного опису структури, оскільки воно дає неперіодичну інформацію про об’єкт. У випадку ITQ-39 змогли розробити процедуру вирішення тривимірних структур зрощених нанокристалів за допомогою комбінації методів електронної кристалографії; Наскрізні фокальні серії зображень HRTEM, томографія RED та кристалографічна обробка зображень [34].

Можливий шлях наближення до повного аналізу дифузного розсіювання невпорядкованих нанокристалів:

(1) отримання середньої кристалічної структури матеріалу на основі даних ЕДТ прямими методами,

(2) порівняння зі структурними зображеннями, створеними електронною голографією,

(3) вилучення експериментального дифузного розсіювання з даних ЕДТ,

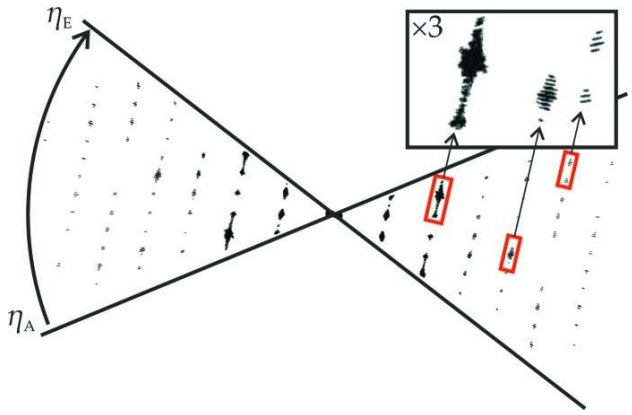
(4) моделювання безладу та симуляція повного розсіювання за допомогою DISCUS, програмного пакету,

(5) порівняння або уточнення експериментальних даних ЕДТ.

Третій крок сильно залежить від якості даних EDT з точки зору дискретизації (крок нахилу), роздільної здатності значення d (довжина камери), співвідношення сигнал/шум (якість детектора) та непружного розсіювання (фільтр енергії). Дані повинні бути отримані без прецесії електронного променя.

Структури з плоскими розломами зазвичай кристалізуються у вигляді пластинчастих частинок, що призводить до переважної орієнтації. Для випадків, коли дифузне розсіювання витягнуте паралельно напрямку променя, його відтворення сильно залежить від кроку нахилу та відстані від осі нахилу, як можна побачити на рисунку 3.6. Загалом, доцільно

використовувати дані EDT для аналізу розладу за допомогою нових методів запису, в якому можлива точна дискретизація дифракційного простору за короткий час і з низькою дозою (при використанні камер прямого виявлення) [35].



3.6 – Експериментальна зона ЕД шарового силікату, зареєстрована за допомогою АДТ і кроком кута нахилу Δη = 1°. Дифузні стрижні, обрамлені червоною рамкою, показані втричі більшими в чорному прямокутнику

Для виділення дифузного розсіювання дані повинні бути реконструйовані з високою роздільною здатністю вокселів і повинна бути визначена матриця орієнтації середньої структури. Цієї інформації, в принципі, достатньо для визначення площин або шляхів, що представляють інтерес, щоб спроектувати дані у файли зображень та/або текстові файли з позиціями пікселів і відповідними інтенсивностями. Тому було розроблено програму виділення кристалографічних зон і дифузного розсіювання з даних EDT.

Базована на Matlab процедура diffuse_extractor (дивись рисунок 3.7) дозволяє автоматизовано виділяти дифузне розсіювання, яке походить від одно- та двовимірних дефектів. Для цього потрібна лише матриця орієнтації решітки та напрямок (напрямки) дифузного розсіювання [36].

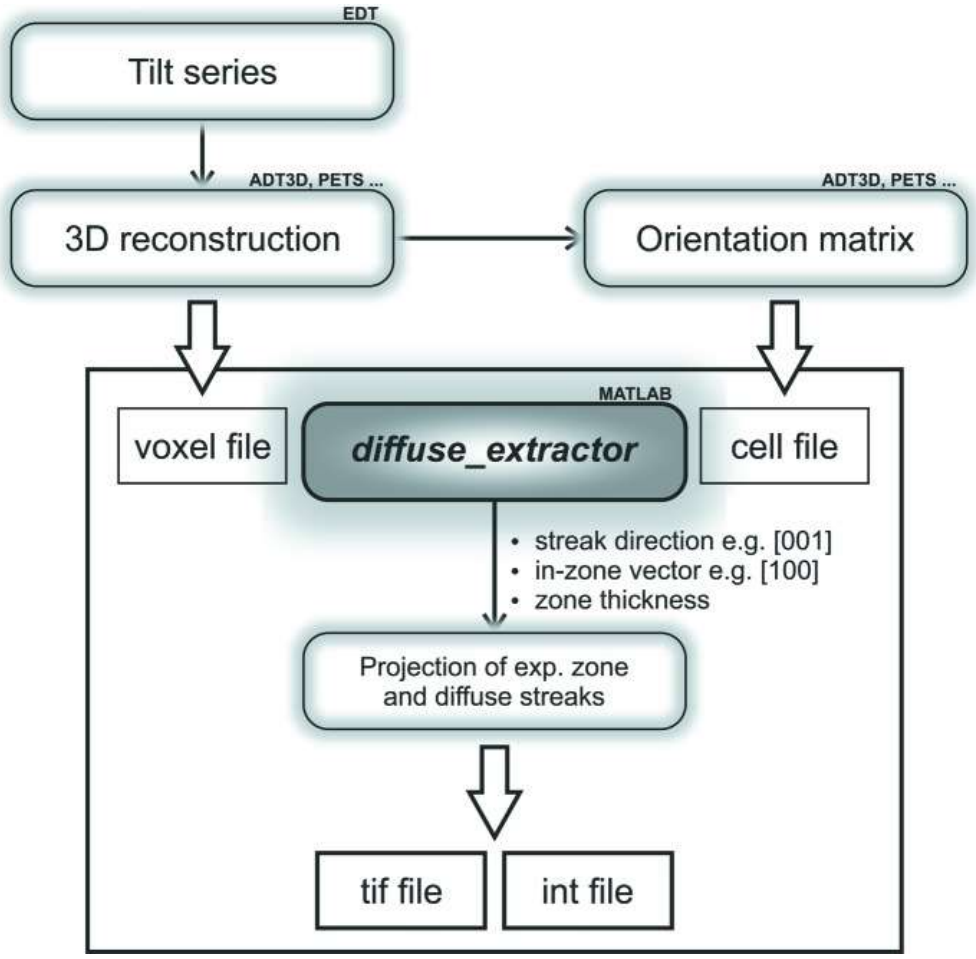


Рисунок 3.7 - Діаграма потоку даних для виділення дифузного розсіювання з даних ЕДТ. Реконструйована серія нахилу ЕДТ (файл вокселів) і матриця орієнтації кристала (файл клітинок) використовуються як вхідні дані для виділення дифузного розсіяння. З інформацією про напрямок дифузного розсіювання, вектор зони та товщину, проекція (s) експериментальної кристалографічної зони та дифузне розсіювання вздовж ліній є остаточним виходом

Один із прикладів виділення ліній дифузного профілю з добре відомого бета-цеоліту, який має тенденцію до сильного зростання різних поліморфів, проілюстровано на рисунку 3.8 [37].

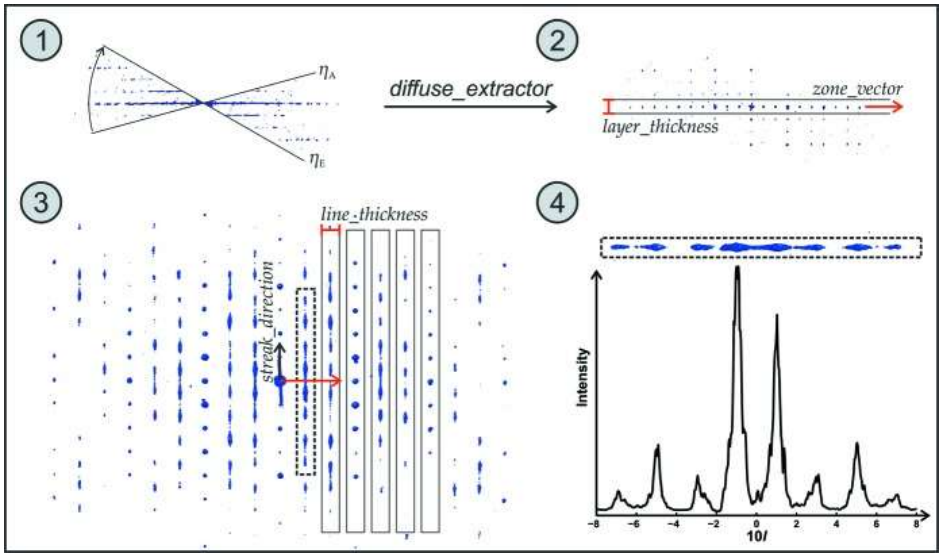


Рисунок 3.8 – Візуалізація параметрів, необхідних для вилучення дифузного розсіювання на прикладі бета-цеоліту: (1) зібрана серія нахилу; (2) вид уздовж c * із визначеним користувачем вектором зони (червона стрілка) уздовж * і товщиною (червоним); (3) розрахована проекція відображень h 0 l відповідно [010] зони з визначеним напрямком смуги (чорна стрілка) і товщиною лінії профілів інтенсивності для виділення та (4) розрахований приклад проекції для розсіювання вздовж шляху 10 l (від l = −8 до +8)

Проблема, яка залишається при аналізі дифузного розсіювання, полягає в тому, як відрізнити його від непружного розсіювання. Якщо провести порівняння між фільтрованими та нефільтрованими моделями ED, різниця полягає в тому, що відображення є більш різкими для фільтрованого випадку; таким чином, внесок від непружного розсіювання є розширення отриманих відображень. У разі безладу дифузне розсіювання також стане ширшим. Однак, коли на дифракційних картинах спостерігаються смуги, це можна кількісно відрізнити, оскільки ефект безладдя викликає дифузні лінії вздовж визначених напрямків, тоді як непружне розсіювання є ізотропним. З іншого боку, якщо безлад представлений у 2-D площинах, єдиним способом кількісно диференціювати обидва внески є використання енергетичного фільтра. Варто сказати, що труднощі при спробі відрізнити обидва типи

розсіювання зростають із зменшенням атомного номера матеріалу через збільшення ймовірності непружного розсіювання.

Вищезазначені дані можуть бути враховані для порівняння із змодельованим повним розсіюванням. Моделювання повного розсіювання природно залежить від використовуваної моделі. Для автоматизованого порівняння експериментальних і змодельованих даних розсіювання дуже корисно, якщо моделювання можна розробити відповідно до параметрів SRO. Деякі комп'ютерні програми для моделювання дифракційних зображень були розроблені протягом останніх 20 років особливо надає широкий спектр можливостей для наближення до реального структурного опису. Програма дозволяє симулювати широкий спектр моделей безладу з атомною роздільною здатністю, обчислювати відповідні дані монокристалічної або порошкової дифракції (рентгенівське, нейтронне, ЕД) і адаптувати модель до відповідного експерименту за допомогою зворотного Монте Карло (RMC) та/або еволюційний алгоритм. Подібним чином аналіз функції розподілу пар легко обчислюється.

У випадку бета-цеоліту витягнуті лінії дифузного профілю найкраще відповідають поліморфній суміші BEA/BEB = 47 (3):53 (3), що добре узгоджується з симуляцією порошку, де композиція BEA/BEB = 50: 50 було визначено для синтезованого порошкоподібного зразка [38-45].

3.3 Застосування автоматизованої електронної дифракційної томографії

Сьогодні ЕДТ використовується все більшою кількістю наукових груп. Широке застосування ЕДТ охоплює такі неорганічні матеріали, як сплави, природні мінерали та археологічні матеріали, велика кількість цеолітів, фосфати, перовскіти, зразки з органічними лігандами, цеоліт із вбудованими матрицями або гібридні матеріали, а також більш чутливі до електронного променя зразки, такі як металоорганічні каркаси (MOF), малі органічні молекули, такі як пігменти або фармацевтичні препарати, а також білки. Крім

того, було доведено, що метод навіть підходить для досліджень на місці. Розміри кристалів, показані тут у цих прикладах, знаходяться в режимі від кількох сотень до ста нанометрів [45-50].

ВИСНОВКИ

У даній магістерській роботі досліджено та обрано метод автоматизованого вимірювання параметрів ґрат полікристалічних тонких плівок за допомогою електронної дифракції. Наша робота спрямована на підвищення точності та ефективності вимірювань гратки, що має важливе практичне застосування в різних галузях науки та техніки.

У нашому дослідженні ми спочатку розглядаємо та аналізуємо існуючі методи вимірювання решітки полікристалічних тонких плівок. Оцінка переваг і недоліків цих методів привела нас до визначення необхідності розробки нового методу, який поєднує автоматизацію процесу вимірювання з високою точністю результатів.

Ми обрали метод вимірювання параметрів ґратки полікристалічних плівок методом електронної дифракції. Використання сучасних систем обробки даних та програмного забезпечення дозволяє автоматизувати процес збору та аналізу даних, зменшуючи таким чином вплив людського фактору та забезпечуючи високу відтворюваність результатів. Завдяки високому ступеню автоматизації процесу наш метод також може бути швидко реалізований в лабораторних умовах і промисловому виробництві.

Результати експерименту підтверджують ефективність розробленого методу. Ми успішно виміряли параметри решітки різних типів полікристалічних плівок і порівняли їх з результатами інших методів вимірювання. Отримані результати мають на меті оцінити ефективність і точність методу та показати його переваги порівняно з іншими методами.

Обраний метод може бути вдосконалений і розширений для вивчення інших типів матеріалів і застосувань. Ця робота демонструє важливість поєднання сучасних технологій з науковими дослідженнями для вирішення актуальних проблем у галузях матеріалознавства та нанотехнологій.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Тонкоплівкова електроніка / укл.: М.М. Солован, А.І. Мостовий, Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2021. 128 с.

2. Афтанділянц Є. Г. Матеріалознавство: підручник / Є. Г. Афтанділянц, О. В. Зазимко, К. Г. Лопатько. - Херсон: ОЛДІ-плюс; К.: Ліра-К, 2013. - 612 с. - ISBN 978-966-2393-67-5.

3. Edindton J W. Electron Diffraction in the Electron Microscope. London, Macmillan; 1975.

4. K. W. Andrews. Interpretation of Electron Diffraction Patterns. London, ADAM HILGER LTD, 1971.

5. Asadi Asadabad M, Jafari Eskandari M. Transmission electron microscopy as best technique for characterization in nanotechnology. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Journal of Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. 2015; 45, 323–326. DOI: 10.1080/15533174.2013.831901.

6. Weirich T E, Lábár J L, Zou X. Electron crystallography. Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials. Springer; 2004.

7. Beeston B E P, Horne R W, and Markham R. Electron Diffraction and Optical Methods in Electron Diffraction Techniques. Elsevier, North Holland. 1972.

8. Asadi Asadabad M, Jafari Eskandari M, Tafrishi R, Emamalizadeh M. Transmission electron microscopy characterization of diffraction nanotubes, Submitted.

9. Hammond C. The Basic of Crystallography and Diffraction. Oxford, Oxford Science Publications; 1997.

10. M. Jafari Eskandari, R. Tafrishi, M. Asadi Asadabad. Study of the nanostructure evolution in aluminum 1050 sheet by cryo-cross-rolling process, Submitted.

11. Hirsch P B, Howie A, Nicholson R B, Pashley D W, and Whelan M. Electron Microscopy of Thin Crystals, London, Butterworth; 1965.

12. Mohsen Asadi Asadabad and Mohammad Jafari Eskandari. Electron Diffraction. 2016. DOI: 10.5772/61781.

13. Kolb, U., Gorelik, T., Kübel, C., Otten, M. T. & Hubert, D. (2007). Ultramicroscopy, 107, 507–513.

14. Vincent, R. & Midgley, P. A. (1994). Ultramicroscopy, 53, 271–282.

15. Midgley, P. A. & Eggeman, A. S. (2015). IUCrJ, 2, 126–136.

16. Oleynikov, P., Hovmöller, S. & Zou, X. D. (2007). Ultramicroscopy, 107, 523–533.

17. Kolb, U., Gorelik, T. & Otten, M. T. (2008). Ultramicroscopy, 108, 763–772.

18. Schlitt, S., Gorelik, T. E., Stewart, A. A., Schömer, E., Raasch, T. & Kolb, U. (2012). Acta Cryst. A68, 536–546.

19. Bowden, D., Krysiak, Y., Palatinus, L., Tsivoulas, D., Plana-Ruiz, S., Sarakinou, E., Kolb, U., Stewart, D. & Preuss, M. (2018). Nat. Commun. 9, 1374.

20. Das, P. P., Mugnaioli, E., Nicolopoulos, S., Tossi, C., Gemmi, M., Galanis, A., Borodi, G. & Pop, M. M. (2018). Org. Process Res. Dev. 22, 1365–1372.

21. Denysenko, D., Grzywa, M., Tonigold, M., Streppel, B., Krkljus, I., Hirscher, M., Mugnaioli, E., Kolb, U., Hanss, J. & Volkmer, D. (2011). Chem. Eur. J. 17, 1837–1848. [PubMed]

22. Eggeman, A. S., Barnard, J. S. & Midgley, P. A. (2013). Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 228, 43–50.

23. Erni, R., Rossell, M. D., Kisielowski, C. & Dahmen, U. (2009). Phys. Rev. Lett. 102, 096101. [PubMed]

24. Feyand, M., Mugnaioli, E., Vermoortele, F., Bueken, B., Dieterich, J. M., Reimer, T., Kolb, U., de Vos, D. & Stock, N. (2012). Angew. Chem. 124, 10519–10522. [PubMed]

25. Förster, C., Gorelik, T. E., Kolb, U., Ksenofontov, V. & Heinze, K. (2015). Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 920–924.

26. Gemmi, M., Campostrini, I., Demartin, F., Gorelik, T. E. & Gramaccioli, C. M. (2012). Acta Cryst. B68, 15–23. [PubMed]

27. Gemmi, M., La Placa, M. G. I., Galanis, A. S., Rauch, E. F. & Nicolopoulos, S. (2015). J. Appl. Cryst. 48, 718–727.

28. Gemmi, M. & Oleynikov, P. (2013). Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 228, 51–58.

29. Gemmi, M., Zou, X. D., Hovmöller, S., Migliori, A., Vennström, M. & Andersson, Y. (2003). Acta Cryst. A59, 117–126. [PubMed]

30. Genderen, E. van, Clabbers, M. T. B., Das, P. P., Stewart, A., Nederlof, I., Barentsen, K. C., Portillo, Q., Pannu, N. S., Nicolopoulos, S., Gruene, T. & Abrahams, J. P. (2016). Acta Cryst. A72, 236–242. [PMC free article] [PubMed]

31. Geuens, P. & Van Dyck, D. (2003). Micron, 34, 167–171. [PubMed]

32. Gjønnes, J. & Moodie, A. F. (1965). Acta Cryst. 19, 65–67.

33. Goossens, D. J., Heerdegen, A. P., Chan, E. J. & Welberry, T. R. (2011). Metall. Mater. Trans. A, 42, 23–31.

34. Gorelik, T. E., Stewart, A. A. & Kolb, U. (2011). J. Microsc. 244, 325–331. [PubMed]

35. Gorelik, T. E., van de Streek, J., Kilbinger, A. F. M., Brunklaus, G. & Kolb, U. (2012). Acta Cryst. B68, 171–181. [PubMed]

36. Gruene, T., Wennmacher, J. T. C., Zaubitzer, C., Holstein, J. J., Heidler, J., Fecteau-Lefebvre, A., De Carlo, S., Müller, E., Goldie, K. N., Regeni, I., Li, T., Santiso-Quinones, G., Steinfeld, G., Handschin, S., van Genderen, E., van Bokhoven, J. A., Clever, G. H. & Pantelic, R. (2018). Angew. Chem. Int. Ed. 57, 16313–16317. [PMC free article] [PubMed]

37. Hirsch, P. B. (1977). Electron Microscopy of Thin Crystals. R. E. Krieger Publishing Company.

38. Hull, D. & Bacon, D. J. (2011). Introduction to Dislocations. Oxford: Elsevier Science & Technology.

39. Jiang, J., Jorda, J. L., Yu, J., Baumes, L. A., Mugnaioli, E., Diaz-Cabanas, M. J., Kolb, U. & Corma, A. (2011). Science, 333, 1131–1134. [PubMed]

40. Jones, C. G., Martynowycz, M. W., Hattne, J., Fulton, T. J., Stoltz, B. M., Rodriguez, J. A., Nelson, H. M. & Gonen, T. (2018). ACS Cent. Sci. 4, 1587–1592. [PMC free article] [PubMed]

41. Kapaca, E., Zou, X. & Willhammar, T. (2017). Cryst. Growth Des. 17, 1910–1917.

42. Karakulina, O. M., Demortière, A., Dachraoui, W., Abakumov, A. M. & Hadermann, J. (2018). Nano Lett. 18, 6286–6291. [PubMed]

43. Klein, H. (2011). Acta Cryst. A67, 303–309. [PubMed]

44. Kolb, U. (2014). ADT3D. NanoMEGAS SPRL, Belgium.

45. Kolb, U., Gorelik, T., Kübel, C., Otten, M. T. & Hubert, D. (2007). Ultramicroscopy, 107, 507–513. [PubMed]

46. Kolb, U., Gorelik, T. & Otten, M. T. (2008). Ultramicroscopy, 108, 763–772. [PubMed]

47. Kolb, U., Gorelik, T. E., Mugnaioli, E. & Stewart, A. (2010). Polym. Rev. 50, 385–409.

48. Kolb, U. & Matveeva, G. N. (2003). Z. Kristallgr. Cryst. Mater. 218, 259–268.

49. Kolb, U., Shankland, K., Meshi, L., Avilov, A. & David, W. (2012). Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction. Dordrecht: Springer.

50. Krysiak, Y., Barton, B., Marler, B., Neder, R. B. & Kolb, U. (2018). Acta Cryst. A74, 93–101. [PubMed]