

© 2014 р. В.Ю. Хоменко, М.Д. Борча, І.М. Фодчук, О.О.Ткач

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

ТЕНЗОМЕТРИЯ КРИСТАЛІВ ШТУЧНОГО АЛМАЗУ МЕТОДОМ ДИФРАКЦІЇ ЗВОРОТНО-РОЗСІЯНИХ ЕЛЕКТРОНІВ

Досліджено деформаційний стан локальних ділянок кристалів штучного алмазу, отриманого методом температурного градієнту у системі Fe-Al-C методом нарощування на монокристал алмазу, синтезованого у системі Ni-Mn-C. Запропоновано підхід до визначення тензорів деформацій локальних ділянок кристалу з картин Кікучі.

Ключові слова: алмаз, алмазні плівки, метод Кікучі, тензометрія кристалів.

Исследовано деформационное состояние локальных областей кристалла штучного алмаза, полученного методом температурного градиента в системе Fe-Al-C методом наращивания на монокристалл алмаза, синтезированного в системе Ni-Mn-C. Предложено подход к определению тензора деформаций в локальных областях кристалла с картин Кикучи.

Ключевые слова: алмаз, алмазные плёнки, метод Кикучи, тензометрия кристаллов.

It was investigated the local strain state of diamond samples produced by the temperature gradient method in the Fe-Al-C system on surface of a statically synthesized diamond single crystal Mg-C + Boron system. The approach for determination of strain tensor in local areas of diamond crystal by means of EBSD technique was proposed.

Keywords: diamond, diamond layers, EBSD technique, strain measurement.

Вступ

Система Mg-C привертає увагу через можливість синтезу кристалів алмазу високого ступеню кристалічної досконалості та кубічної структури. Вирощування алмазів в ростових системах на основі магнію не потребує високих температур та тисків в порівнянні з перехідними металами, однак призводить до утворення нітридів магнію та малому захопленню домішок азоту, що обумовлює напівпровідникові властивості кристалів. Однак алмази, синтезовані в системі Mg-C є нестабільними. Зменшення тисків і температур синтезу (7,7 ГПа і 1700 °C відповідно [1]) можливо, якщо у твердий розчин C-Mg додатково, у якості катализатора, вводити Ni [1]. Крім зниження параметрів кристалізації системи C-Mg-Ni це забезпечує також більшу ефективність процесу синтезу алмазів. Однак використання пари Mg-Ni впливає на електричні та оптичні властивості кристалів, на їх морфологію і гранулометрію в залежності від відсоткового вмісту цих елементів у сплаві [2].

На сьогодні існує багато областей використання алмазів, для яких необхідний легований алмазний шар з постійною концентрацією легуючої домішки та з визначеними електричними та оптичними властивостями. Зокрема, в електронній апаратурі [3], для оптичних фільтрів і приладів виміру поглинутої потужності випромінювання. Введення бору при синтезі алмазу сильно впливає на його структурну однорідність та спричиняє секторіальний ріст, в той час як вплив інших домішок є меншим, однак прилади, побудовані на їх основі, не зарекомендували себе як якісні. Полікристалічний алмаз містить випадковий набір секторів і, хоча середня концентрація бору по окремих зернах може бути однорідною, локальна концентрація бору в них, як правило, значно варіюється від точки до точки [3]. Це викликає появу пружних спотворень кристалічної ґратки як у кожному зерні, так і на міжзеренних границях.

Метод дифракції зворотно-розсіяних електронів (метод Кікучі) є потужним методом визначення локального деформацій-

ного стану як монокристалічних матеріалів, так і полікристалічних плівок та багатонашарових структур. У методі Кікучі спотворення кристалічної ґратки визначаються в локальних областях кристалу з високою роздільною здатністю і точністю.

В останні роки метод набув значного поширення, що пов'язано з вдосконаленням комп'ютерної методик обробки даних. Не зважаючи на певні успіхи в створенні підходів для отримання значень локальних деформацій, які базувалися на аналізі профілів інтенсивності смуг Кікучі [4], 2-мірного Фур'є перетворення [5], зміщення осей зон, що давали інформацію про зміну міжплощинних відстаней в певних кристалографічних напрямках, існує необхідність визначення тензору деформацій. Зазвичай з цією метою використовують методи кореляції зображень [6]. В даній роботі запропоновано використання альтернативного підходу, заснованого на визначенні зміщень осей зон через кореляцію ядер інтенсивності осей зон (перетин Кікучі смуг) з використанням спеціально створеного комп'ютерного забезпечення.

Експериментальні результати

Алмаз СА отримано методом температурного градієнта в системі Fe-Al-C при високому статичному тиску ~6 Гпа і високій температурі ~1700 К при часі росту ~48 годин. В якості підкладки використано поверхню (100) алмазу, системи Ni-Mn-C.

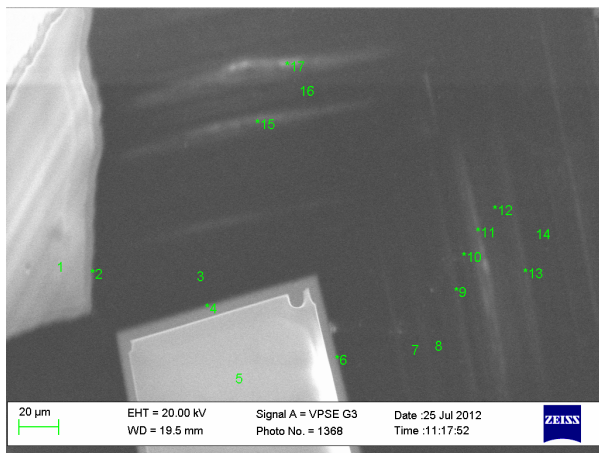


Рис. 1. а) Фрагмент (280 × 180 мкм) катодолумінесцентного зображення поверхні алмазу.

На рис. 1 наведено фрагмент катодолумінесцентного зображення поверхні алмазу СА та приклад проіндексованої картини Кікучі, отриманої за допомогою скануючого растрового електронного мікроскопа фірми «Zeiss» EVO-50 з використанням CCD-детектора. Пучок електронів діаметром ~ 40 нм падає на поверхню кристалу під кутом 70°, утворюючи дифракційні конуси електронів, які при перетині в CCD детекторі утворюють картину Кікучі.

На базі стандартного програмного забезпечення автоматично визначається положення кожної зі смуг Кікучі, проводиться порівняння з теоретичними даними про відповідну кристалографічну фазу і обчислюється тривимірна кристалографічна орієнтація [7]. На проіндексованому зображенні можна також відобразити індекси осей зон (області перетину смуг Кікучі). Окрім стандартного програмного забезпечення використано також власно розроблене – для отримання профілів інтенсивності Кікучі смуг на картині Кікучі, ідентифікації положення осей зон та центру картини, визначення зсувів осей зон та показника IQ (image quality) зображення.

Обрахунок компонент тензора деформацій

Розтяг чи стиск вздовж координатних осей визначають діагональні компоненти тензора деформацій e_{ii} , в той час як недіагональні компоненти тензора деформацій є зсувними e_{ij} . Перехід з системи координат XYZ недеформованої комірки в X'Y'Z' деформованої комірки визначатиметься:

$$\begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} \quad (1)$$

або в матричному вигляді: $A' = (M + I) \cdot A$, де M – матриця градієнту зміщень, I – одинична матриця.

Внаслідок деформацій довільний вектор \vec{r} в кристалі перейде в вектор \vec{r}' . Тоді вектор зсуву \vec{Q}' проектується на екран як вектор \vec{q} (рис.2). Останній є кількісною харак-

теристикою, яка визначається з картин Кікучі, тобто, наприклад, є зміщенням осей зон відносно положення, яке вони займатимуть на картині Кікучі еталонної області або зразка, або ж відстанями між двома осями зон.

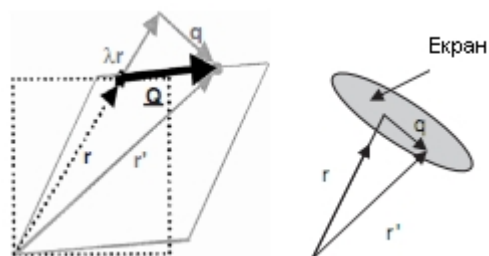


Рис. 2. а) Фрагмент (280×180 мкм²) катодолумінесцентного зображення поверхні алмазу.

З геометрії картини видно, $\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \lambda \mathbf{r}$, де λ – постійна проектування. Використовуючи рівняння (1) та після деяких математичних перетворень отримуємо систему рівнянь:

$$\begin{aligned} q_x &= x e_{xx} + y e_{xy} + z e_{xz} - I x, \\ q_y &= x e_{yx} + y e_{yy} + z e_{yz} - I y, \\ q_z &= x e_{zx} + y e_{zy} + z e_{zz} - I z. \end{aligned} \quad (2)$$

де (x, y, z) – координати вектора \mathbf{r} , e_{ij} – відповідна компонента тензора градієнту зміщень.

Тензор градієнту зміщень містить як ротаційні компоненти, так і деформаційні. Він описує будь-які повороти кристалу в межах його об'єму. Ці два ефекти відділяються одне від одного розбиттям тензору градієнту зміщень на симетричну та антисиметричну

частину, причому симетрична утворює тензор деформацій, а антисиметрична тензор ротацій. Тензор ротацій дає змогу визначати твердотільне обертання та отримується з стандартного *EBSD* аналізу по різниці між двома орієнтаціями. Виключимо постійну експерименту λ та виділимо компоненти тензора деформацій з тензора градієнту зміщень:

$$\begin{aligned} zq_x - yq_z &= (yz[e_{xx} - e_{zz}] + xze_{yx} + \\ &+ z^2e_{yz} - xye_{zx} - y^2e_{xy}), \\ zq_y - xq_z &= (xy[e_{xx} - e_{zz}] + yxe_{xy} + \\ &+ z^2e_{xz} - x^2e_{zx} - xze_{zy}). \end{aligned} \quad (3)$$

Два вищевказані рівняння містять 6 компонент деформацій та 3 координати вектора зміщень, отже для їх розв'язку необхідно провести 4 незалежних виміри векторів зміщень \mathbf{q}_x та \mathbf{q}_y . У крос-кореляційних методах знаходять вектори зміщень \mathbf{q} для дифракційних картин, які відповідають близьким областям. В такому випадку з кожної області отримується лише 2 компоненти зміщень. Запропонована ж методика не потребує аналізу близьких областей, а базується на визначення зміщень 4 осей зон однієї картини Кікучі, які також є проекціями вектора зміщень.

Процедура визначення компоненту тензора деформацій з рівняння (3), залишає одну ступінь вільності – невідому компоненту (одну з компонент тензора).

$$\left\{ \begin{aligned} zq_{x1} - yq_{z1} &= (yz[e_{xx} - e_{zz}] + xze_{yx} + z^2e_{yz} - xye_{zx} - y^2e_{xy}), \\ zq_{y1} - yq_{z1} &= (xy[e_{xx} - e_{zz}] + yze_{xy} + z^2e_{xz} - x^2e_{zx} - xze_{zy}), \\ zq_{x2} - yq_{z2} &= (yz[e_{xx} - e_{zz}] + xze_{yx} + z^2e_{yz} - xye_{zx} - y^2e_{xy}), \\ zq_{y2} - yq_{z2} &= (xy[e_{xx} - e_{zz}] + yze_{xy} + z^2e_{xz} - x^2e_{zx} - xze_{zy}), \\ zq_{x3} - yq_{z3} &= (yz[e_{xx} - e_{zz}] + xze_{yx} + z^2e_{yz} - xye_{zx} - y^2e_{xy}), \\ zq_{y3} - yq_{z3} &= (xy[e_{xx} - e_{zz}] + yze_{xy} + z^2e_{xz} - x^2e_{zx} - xze_{zy}), \\ zq_{x4} - yq_{z4} &= (yz[e_{xx} - e_{zz}] + xze_{yx} + z^2e_{yz} - xye_{zx} - y^2e_{xy}), \\ zq_{y4} - yq_{z4} &= (xy[e_{xx} - e_{zz}] + yze_{xy} + z^2e_{xz} - x^2e_{zx} - xze_{zy}). \end{aligned} \right. \dots\dots\dots(4)$$

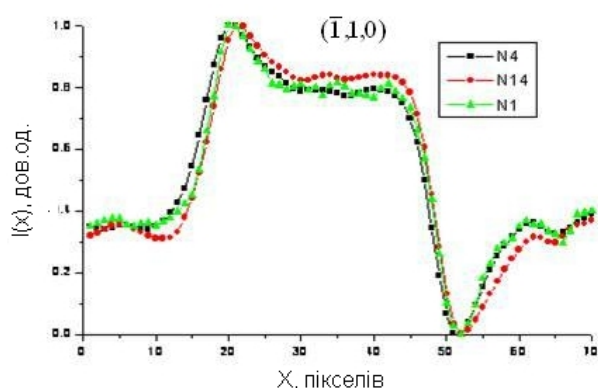


Рис. 3. Нормовані профілі інтенсивності Кікучі смуг для площини $\bar{q} = \bar{Q} - I\bar{r}$ ділянок №4, №14, №1 на рис. 1.

Ця задача не може бути вирішена однозначно та до неї можливі різні підходи. Саме тому в роботі було запропоновано одну довільну компонента тензора деформації визначати з аналізу інтегральної інтенсивності Кікучі смуги, фіксуючи вісь системи координат зразка.

Система (3) може бути переписана для її застосування до обчислення зміщень 4 осей зон у вигляді системи (4).

Тензор деформацій обраховується в наступній системі координат зразка – вісь x в напрямку $[\bar{1}00]$, вісь y $[010]$, вісь z $[001]$. Діагональна компонента тензора деформацій e_{xx} знаходиться з профілю інтегральної інтенсивності Кікучі смуги та є значенням $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ для кристалографічної площини $(\bar{1}00)$ даної області зразка.

На рис.3. зображено нормовані профілі інтегральної інтенсивності Кікучі смуги.

Використовуючи співвідношення з [5] отримується значення зміни міжплощинних відстаней для даної кристалографічної площини.

Нормування інтенсивності проводиться за формулою:

$$I_n(x) = \frac{(I(x) - I_{\min})}{(I_{\max} - I_{\min})}, \quad (5)$$

де $I_n(x)$ розподіл інтенсивності нормованого профілю, I_{\min} , I_{\max} – мінімальне та максимальне значення інтенсивності вихідного профілю $I(x)$.

Інші компоненти тензора деформацій визначаються з зміщення осей зон картин Кікучі, тобто розв'язку системи (4).

Для розв'язання системи рівнянь (4) необхідно визначати зміщення осей відносно до їх положень на еталонній картині Кікучі, тобто тієї, що отримана з ідеального бездефектного кристалу. Точне визначення осей зон на картині Кікучі є складною і неоднозначною задачею, оскільки фрагмент зображення навколо вузла не має чіткого максимуму та в розподілі інтенсивності навколо вузла відсутня симетрія. В більшості випадків таку область в кристалі неможливо знайти, тому її замінюють на найменш дефектну, або ж моделюють.

Визначення ступеню кореляції між фрагментами областей осей зон еталону та зразка дають не лише інформацію про локальні деформації, але й усувають локальні спотворення вузлів. Для автоматизованої обробки експериментальних зображень використано розроблене програмне забезпечення для забезпечення для реалізації кореляційного методу в середовищі *Delphi*. Програма обробляє картини Кікучі з еталонної та досліджуваної області зразка. Для осей зон уточнюються положення ядер кореляції, що дає результати у вигляді зміни положення осей зон в долях піксель. Така точність забезпечується саме кореляційною складовою методу.

В якості ядра кореляції в першому наближенні обирається двовимірний функція Гауса, однак у зв'язку із тим, що перетин Кікучі - смуг має складну форму (немає чітко вираженого максимуму та відсутня симетрія), точність визначення зсуву вузлів першого наближення не є високою. Це пояснюється тим, низькою точністю апроксимації функцією Гауса розподілу інтенсивності вузла. Використання кругової області зображення еталону забезпечує значно вищу точність, проте можливі похибки за рахунок крайових ефектів. Найкращий результат отримується при множенні яскравості кругової області еталону на функцію

Гауса, що дозволяє виключити вплив крайових ефектів. Координати точних положень осей зон знаходяться з умови мінімізації ядра кореляції. Використовуючи зазначене програмне забезпечення для 16 областей досліджуваного кристалу знайдено значення зміщень вузлів відносно їх положення в еталонній області.

Отриманий масив даних про зміщення осей зон в кожній локальній області кристалу підставляється в систему рівнянь (4), яка розв'язується числовими методами в середовищі *MathCad*. Результати обрахунків виводиться у вигляді сукупності координат вузлів (x, y, z) та 5-ти компонент тензора деформацій. Визначені компоненти, разом з діагональною компонентою, визначеною з інтегральної інтенсивності Кікучі смуги, становлять тензор деформацій для дослідженої ділянки зразка.

Аналіз результатів

Деякі обчислені тензори деформацій:

Область 1:

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0.542 \cdot 10^{-3} & -6.352 \cdot 10^{-3} & 0.093 \cdot 10^{-3} \\ -6.352 \cdot 10^{-3} & 6.666 \cdot 10^{-3} & 0.122 \cdot 10^{-3} \\ 0.093 \cdot 10^{-3} & 0.122 \cdot 10^{-3} & -5.634 \cdot 10^{-3} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Область 4:

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0.042 \cdot 10^{-3} & -0.831 \cdot 10^{-3} & 0.090 \cdot 10^{-3} \\ -0.831 \cdot 10^{-3} & -1.55 \cdot 10^{-3} & 0.100 \cdot 10^{-3} \\ 0.090 \cdot 10^{-3} & 0.100 \cdot 10^{-3} & -0.789 \cdot 10^{-3} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Область 16:

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} -0.529 \cdot 10^{-3} & -5.786 \cdot 10^{-3} & 0.091 \cdot 10^{-3} \\ -5.786 \cdot 10^{-3} & 25 \cdot 10^{-3} & 0.111 \cdot 10^{-3} \\ 0.091 \cdot 10^{-3} & 0.111 \cdot 10^{-3} & -6.316 \cdot 10^{-3} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Область 17:

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0.033 \cdot 10^{-3} & -0.742 \cdot 10^{-3} & 0.093 \cdot 10^{-3} \\ -0.742 \cdot 10^{-3} & 3.899 \cdot 10^{-3} & 0.099 \cdot 10^{-3} \\ 0.093 \cdot 10^{-3} & 0.099 \cdot 10^{-3} & -19 \cdot 10^{-3} \end{pmatrix} \quad (9)$$

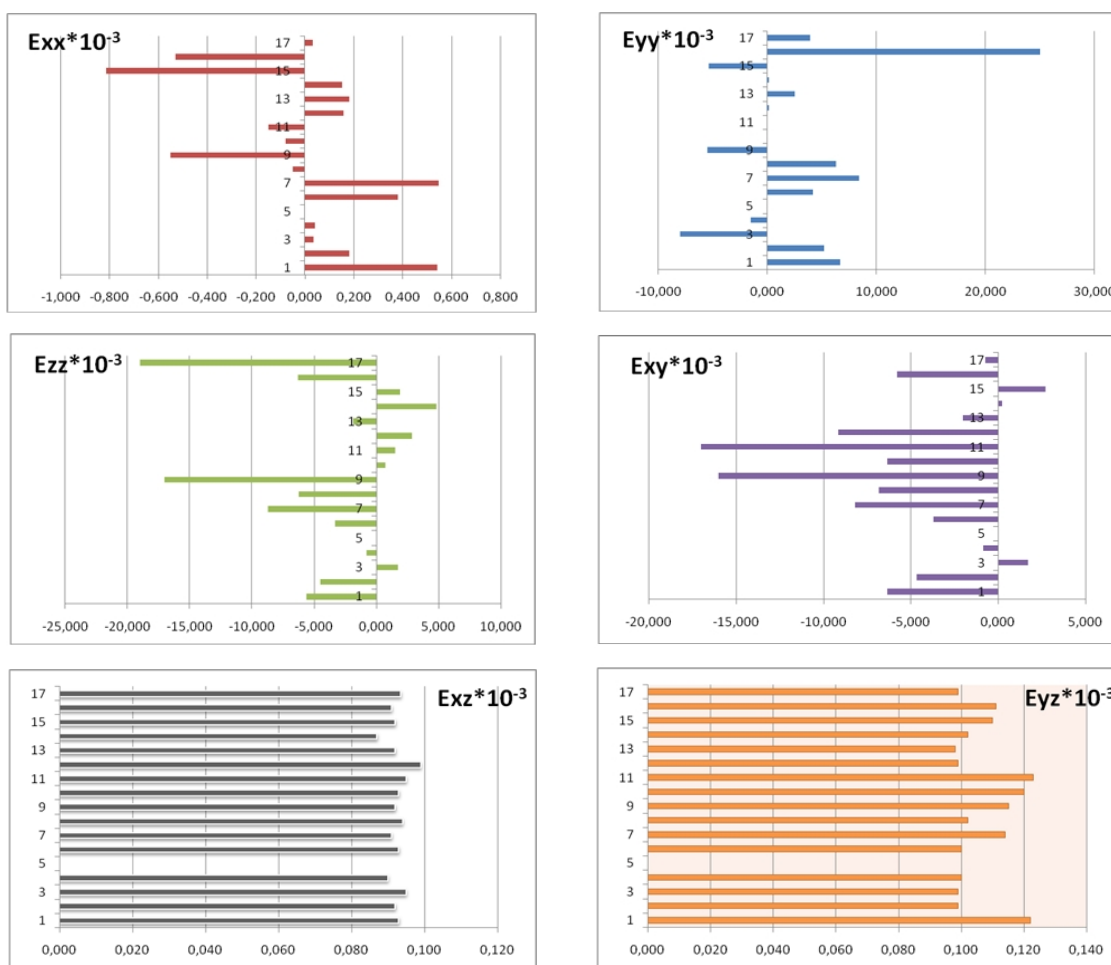


Рис. 4. Компоненти тензора деформацій.

Найбільш деформованими областями для досліджуваного зразка є область 17 по компоненті $e_{zz}=-19\cdot 10^{-3}$; область 11 по компоненті $e_{xy}=-17\cdot 10^{-3}$, область 16 по компоненті $e_{yy}=25\cdot 10^{-3}$. Области 1-7 за компонентами e_{xx} мають додатні значення деформацій, в той час як області 8-11 мають від'ємні значення вказаної компоненти, що свідчить про зміну характеру деформаційного поля між областями 7-8. Область 16, яка розташовується між областями 15 та 17, володіє найбільшим значенням стиску в напрямку (010), що свідчить про наявність значних деформацій та впливу сусідніх областей, які володіють різними протилежними значеннями даної компоненти тензора деформацій.

Компонента, яка відповідала напрямку (001) – e_{zz} проявляла періодичну зміну значень від області 1 до області 14. Дані області розташовуються практично в ряд на топограмі, що свідчить про періодичну зміну деформаційного стану вздовж осі (001). Діагональні компоненти e_{yz} , e_{xz} всі для всіх областей виявилися практично однаковими, додатними та малими – порядку 10^{-5} , що свідчить про відсутність помітних ротацій в відповідних кристалографічних напрямках.

Отже, використовуючи заданий підхід та спеціалізоване програмне забезпечення вдалося знайти тензори деформацій для локальних ділянок кристалів штучного алмазу та проаналізувати розподіл деформаційних полів.

Висновки

1. Зміна положення осей зон на картині Кікучі, яка отримується від локальних областей кристалу розміром в $\sim 40 \text{ nm}^2$, дозволяє визначити тензор деформацій. Отже, постає можливість не лише оцінювати локальні значення деформацій, але й аналізувати їх просторовий розподіл.

2. Використовуючи комплекс підходів до аналізу картин Кікучі – визначення положення осей зон, аналізу профілів інтенсивності Кікучі смуг, проаналізовано поведінку полів деформацій в локальних областях кристалу штучного алмазу. Показано, що всі досліджувані області мають приблизно

рівні значення зсувних компонент тензора деформацій e_{xz} , e_{yz} що свідчить про відсутність ротацій в заданих кристалографічних напрямках в той час, як інші компоненти проявляли значні варіації. Найбільш деформованою областю в напрямку (001) є область 17 ($e_{zz}=-19\cdot 10^{-3}$). Найбільш деформованою областю в напрямку (010) область 16 ($e_{yy}=25\cdot 10^{-3}$). Зсувні компоненти e_{xy} проявляють значні варіації. За наявності еталона даний підхід дозволить підвищити точність визначення компонент тензора деформацій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Shulzhenko A., Ignatieva I.Yu., Beliavina N.N. and Belousov N.S. Diagram of Mg–C system under 7.7GPa high pressure // J. Superhard Mater. – 1988. – 4. – P.17–21.
2. Sideris Jr A.J., Bobrovnitchii G.S. and Skury A.L.D. Some properties of diamonds synthesized in the new Mg-N-C system // High Pressure Research. – 2009. – 29, No.4. – P.618–624.
3. Thonke K. The boron acceptor in diamond // Semiconductor Science and Technology. – 2003. – 18. – P.s20–s26.
4. Borcha M.D., Balovsyak S.V., Fodchuk I.M., Khomenko V.Yu., Tkach V.N. Local deformation in diamond crystals defined by the Fourier transformation of Kikuchi patterns // J. Superhard Materials Materials – 2013. – 35, No. 4 – P. 34-42.
5. Borcha M.D., Balovsyak S.V., Fodchuk I.M., Khomenko V.Yu., Kroitor O.P., Tkach V.N. Distribution of local deformations in diamond crystals according to the analysis of Kikuchi lines profile intensities // Journal of Superhard Materials – 2013. – 57, No.5 – P. 39-48.
6. Dingley D.J., Wilkinson A.J., Meaden G., Karamched P.S. Elastic strain tensor measurement using electron backscatter diffraction in the SEM // Journal of Electron Microscopy. – 2010. – 59. – P.155–163
7. Wilkinson A., Britton B. Strains, planes, and EBSD in materials science - Review article // Materials Today. – 2012. – 15, No. 9. – P.366–376.