

УДК 548.736.15:535.4

**І. М. Фодчук¹, М. Д. Борча^{1,*}, В. Ю. Хоменко¹,
С. В. Баловсяк¹, В. М. Ткач², О. О. Стаценко²**

¹Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
м. Чернівці, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
м. Київ, Україна

**m_borcha@ukr.net*

Деформаційний стан кристалів синтетичного алмазу за даними методу дифракції зворотно розсіяних електронів

Запропоновано спосіб визначення компонент тензора деформацій з аналізу розподілів інтенсивності зворотно розсіяних електронів на картинах Кікучі. Досліджено деформаційний стан локальних ділянок кристала синтетичного алмазу, отриманого методом температурного градієнта в системі Fe–Al–C нарощуванням на монокристал алмазу, синтезованого у системі Ni–Mn–C. Побудовано характеристичні поверхні тензорів та еліпсоїди деформацій, проаналізовано особливості їх розподілу по кристалу. Діагональні компоненти тензора визначали зі змін розподілів інтенсивності окремих смуг, інші компоненти – зі зміщення осей зон відносно їх положень на еталонній картині Кікучі.

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

ВСТУП

Систему Mg–C використовують для синтезу алмазів, оскільки це дає можливість отримати кристали алмазу високого ступеню кристалічної досконалості при достатньо низьких параметрах (температурі та тиску) синтезу [1], але кристали, синтезовані в такій системі, є нестабільними. Тиск і температуру синтезу можна понизити (до 7,7 ГПа і 1700 °C відповідно), якщо у твердий розчин Mg–C вводити Ni [2]. Водночас, елементи системи Mg–Ni змінюють електричні та оптичні властивості кристалів у залежності від їх вмісту [3], що знаходить своє практичне застосування, зокрема, в електронній апаратурі, в оптичних фільтрах і приладах вимірювання потужності поглинутого випромінювання [4].

Дифракція зворотно розсіяних електронів (метод Кікучі) є ефективним методом визначення локального деформаційного стану як монокристалічних матеріалів, так і полікристалічних плівок та багатошарових структур [5]. Метод має високу просторову роздільну здатність та локальність, завдячуючи використанню новітніх CCD-детекторів [5].

Методами, що базуються на визначенні розподілу інтенсивності смуг Кікучі [6] і зміщенні осей зон [7], отримують інформацію про зміну міжплщинних відстаней у певних кристалографічних напрямках. Це дає змогу визначати окремі компоненти тензора деформацій. Зазвичай для цього використовують методи крос-кореляції зображень [8]. В даній роботі запропоновано новий альтернативний спосіб знаходження всіх компонент тензора деформа-

© І. М. ФОДЧУК, М. Д. БОРЧА, В. Ю. ХОМЕНКО, С. В. БАЛОВСЯК, В. М. ТКАЧ, О. О. СТАЦЕНКО, 2016

цій, який визначається зміщенням осей зон (перетини смуг Кікучі), а також аналізом змін розподілів інтенсивності окремих смуг.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Об'єктом дослідження є кристали синтетичного алмазу, отриманого методом температурного градієнта в системі Fe–Al–C при високому (~ 6 ГПа) статичному тиску і високій (~ 1700 К) температурі, час росту – ~ 48 год. Як підкладку використовували алмаз системи Ni–Mn–C (поверхня (100)). Картини Кікучі отримано від різних областей зразка за допомогою скануючого растрового електронного мікроскопа EVO-50 фірми “Carl Zeiss” (Німеччина) з використанням CCD-детектора. Кут падіння пучка електронів діаметром ~ 40 нм на поверхню кристала становив 70°.

Положення кожної зі смуг Кікучі визначали за допомогою стандартного програмного забезпечення, отримуючи при цьому інформацію про кристалографічну орієнтацію осей зон (точка виходу осі зони на площину зображення, що відповідає перетину смуг Кікучі) [9]. Окрім стандартного програмного забезпечення використовували також розроблену авторами програму, яка дає змогу:

- отримувати профілі розподілу інтенсивності у перерізах смуг Кікучі [10, 11];
- порівнювати координати осей зон на картинах Кікучі від кожної області з координати від еталонної і визначати їх зміщення [10, 12];
- розраховувати міжплощинні відстані у різних кристалографічних напрямках для кожної з областей [7, 10, 11];
- визначати локальні компоненти тензора деформацій [9, 11].

РОЗРАХУНОК КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРА ДЕФОРМАЦІЙ

Відомо, що перехід від системи координат XYZ для недеформованої кристалічної комірки до системи координат X'Y'Z' деформованої кристалічної комірки визначається співвідношенням [13]

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

або ж у матричному вигляді

$$A' = (M + I)A,$$

де M – матриця градієнта зміщень, яка може бути розбита на симетричну та антисиметричну частину (тензор деформацій та тензор ротацій відповідно), I – одинична матриця.

Внаслідок деформації локальна область кристала, яка визначається вектором \mathbf{r} , зміститься на вектор \mathbf{Q} в нове положення \mathbf{r}' . При цьому на екрані CCD-детектора вектор зсуву \mathbf{Q} проектується у вектор \mathbf{q} (рис. 1). Останній є кількісною характеристикою, яка визначається з картин Кікучі, тобто, є зміщенням осей зон відносно положення, яке вони займатимуть на картині Кікучі від еталонної області зразка, або ж відстанями між двома осями зон. Саме це використано для знаходження тензора деформацій у локальних ділянках зразка.

З рис. 1 випливає, що

$$\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \lambda \mathbf{r}, \quad (2)$$

де λ – постійна проектування, яка залежить від умов експерименту. Рівняння (1) з врахуванням (2) після простих математичних перетворень має вигляд

$$\begin{aligned}
 q_x &= xe_{xx} + ye_{xy} + ze_{xz} - \lambda x; \\
 q_y &= xe_{yx} + ye_{yy} + ze_{yz} - \lambda y; \\
 q_z &= xe_{zx} + ye_{zy} + ze_{zz} - \lambda z,
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

де x, y, z – координати вектора \mathbf{r} ; e_{ij} – відповідні компоненти тензора деформацій.

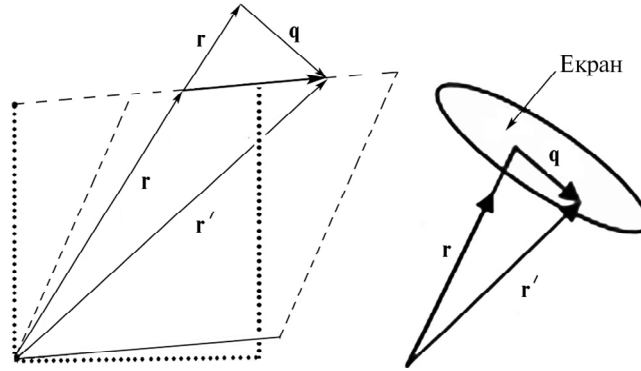


Рис. 1. Схематичне зображення зміщення довільного вектору \mathbf{r} в кристалі та проекція його зміщення на картині Кікучі.

Загальний тензор деформацій містить rotaційні і деформаційні компоненти та може бути розділений на симетричну і антисиметричну частини. Симетрична частина описує нормальні компоненти деформації. Антисиметрична частина є тензором rotaцій і відповідає за поворот кристала. За рівності нулю тензора rotaцій система рівнянь (3) з вилученням постійної проектування λ спрощується до наступного вигляду [8]:

$$\begin{aligned}
 zq_x - yq_z &= [yz(\epsilon_{xx} - \epsilon_{zz}) + xz\epsilon_{yx} + z^2\epsilon_{yz} - xy\epsilon_{zx} - y^2\epsilon_{xy}]; \\
 zq_y - xq_z &= [xy(\epsilon_{xx} - \epsilon_{zz}) + yx\epsilon_{xy} + z^2\epsilon_{xz} - x^2\epsilon_{zx} - xz\epsilon_{zy}].
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Система (4) містить вісім рівнянь та дев'ять невідомих, тобто одна з компонент тензора деформацій є невизначеною. Для розв'язку системи (4) необхідно провести чотири незалежних вимірювання зміщень q_x і q_y (рис. 2). В стандартних крос-кореляційних методах для вибраної локальної області зразка з картини Кікучі визначаються лише два зміщення осей зон [8]. Отже, в стандартних підходах для визначення всіх компонент тензора деформацій необхідний аналіз значної кількості картин Кікучі, отриманих від сусідніх локальних областей. Запропонована авторами експресний спосіб не потребує аналізу картин від сусідніх областей, а базується на аналізі зміщень чотирьох осей зон на одній картині Кікучі, які також є проекціями q_x і q_y . Для однозначності розв'язку задачі можуть бути застосовані різні підходи. Один з них полягає в тому, що діагональну компоненту тензора, наприклад ϵ_{xx} , можна визначати з аналізу змін у розподілах інтенсивності окремих смуг на картині Кікучі. У цьому випадку всі компоненти тензора деформацій розраховуються в стандартній кристалографічній системі координат – $[100]$, $[010]$, $[001]$.

Точне визначення місцеположення осей зон є складною і неоднозначною задачею, оскільки фрагмент зображення навколо вузла перетину смуг Кікучі (див. рис. 2) не має чіткого максимуму і в розподілі інтенсивності навколо вузла відсутня симетрія. Тому було використано методику визначення координат виходу кожної з осей зон на картині Кікучі, яка запропонована і апро-

бована авторами в [10]. У більшості випадків як референтну (еталонну) область в кристалі вибирають найбільш досконалу [6]. Визначення ступеню кореляції між фрагментами картини, які відповідають виходу осей зон для еталону та досліджуваної області зразка, дає не лише інформацію про локальні деформації у кристалі, але й усуває локальні спотворення областей виходу осей зон, зумовлені умовами експерименту. Для реалізації кореляційного методу обробки експериментальних зображень розроблено програмне забезпечення в середовищі Delphi [10], яке в цифровому форматі обробляє картини Кікучі від еталонної та досліджуваної області зразка. Координати точних положень осей зон знаходяться з умови мінімізації ядра кореляції з точністю до сотої долі пікселя. Така точність забезпечується саме кореляційною складовою методу [6]. З використанням зазначеного програмного забезпечення проведено аналіз розподілів інтенсивності смуг і місцеположення осей зон на картинах Кікучі для 16 локальних областей досліджуваного кристала алмазу. Аналіз показав, що картина Кікучі, отримана для п'ятої локальної області, відповідає найбільш досконалій області кристала, і яка, для нашого випадку, може бути вибрана за еталонну (рис. 2). Це дало змогу визначити зміщення відповідних вузлів для інших локальних областей відносно еталонної і за допомогою чисельного розв'язку системи рівнянь (4) знайти у кожній з них п'ять компонент (всі, крім ϵ_{xx}) симетричного тензора деформацій. Водночас, діагональна компонента ϵ_{xx} визначається з аналізу зміни профілю інтенсивності для окремих смуг на картині Кікучі [7]. Таким чином, отримуємо всі шість (дев'ять) компонент тензора деформацій для кожної локальної області кристала.

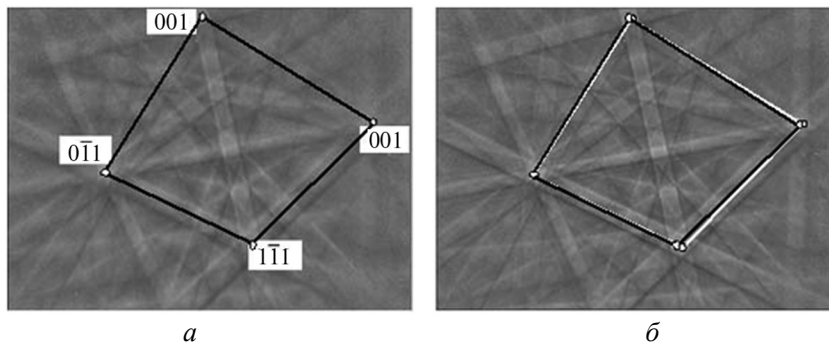


Рис. 2. Картини Кікучі, отримані для двох сусідніх областей кристала (білі кружечки – вихід осей зон кристала на площину зображення, довжина відрізків, що їх з'єднують, визначається відповідними міжплощинними відстанями, які утворюють замкнутий контур): еталонна (а) і досліджувана (б) області; на б показано розбіжність контурів від вказаних областей (білий контур відповідає еталонній області).

ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ПОВЕРХНІ ТА ЕЛІПСОЇДИ ДЕФОРМАЦІЙ

Для геометричної інтерпретації головних напрямів та значень симетричного тензора другого рангу, зокрема тензора деформацій ϵ_{ij} , використовується поняття характеристичної поверхні Коші, яка є алгебраїчною гіперповерхнею другого порядку з центром в початку декартової системи координат [12]:

$$f(x, x) = \tau^{ij} x_i x_j = \tau'_j x^i x_j = \tau_{ij} x^i x^j = \text{const} . \quad (5)$$

Якщо привести тензор деформацій ϵ_{ij} до головних осей, тобто до діагонального вигляду, то рівняння (5) буде мати вигляд

$$\gamma_x(x)^2 + \gamma_y(y)^2 + \gamma_z(z)^2 = \text{const}, \quad (6)$$

де $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ – значення компонент діагоналізованого тензора деформацій; const – деяка постійна величина, яка відповідає за масштабування (довільна).

Для побудови характеристичних поверхонь (рис. 3) тензора деформацій для кожної локальної області кристала (рис. 4) використано стандартне програмне забезпечення Maple17 (Maplesoft).

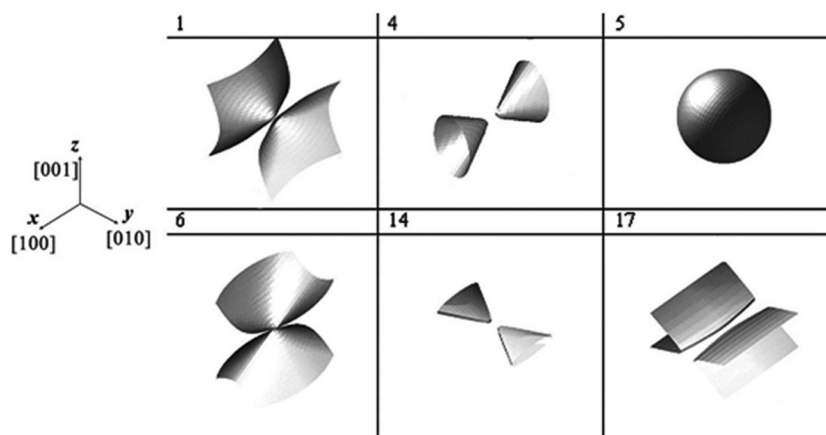


Рис. 3. Характеристичні поверхні тензора деформацій ϵ_{ij} для локальних областей зразка синтетичного алмазу (для областей 2, 3, 8, 12, 13, 15 характеристичні поверхні такі, як для області 1 і відрізняються лише за значенням деформації; характеристична поверхня для області 9 така сама, як для 4, а області 7 – як для 6).

Побудова характеристичної поверхні еліпсоїда деформацій у представленні одиничної сфери несе інформацію про орієнтаційні особливості компонент деформацій. Це дає можливість наглядно зіставити діючі в тій чи іншій ділянці деформації. Для побудови використано співвідношення

$$\frac{x'^2}{(1 + \epsilon_x)^2} + \frac{y'^2}{(1 + \epsilon_y)^2} + \frac{z'^2}{(1 + \epsilon_z)^2} = 1, \quad (7)$$

де x', y', z' – координати, що характеризують положення тіла після деформації; $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ – головні компоненти тензора деформації (в приведених осях $\epsilon_{xx} = \epsilon_x, \epsilon_{yy} = \epsilon_y, \epsilon_{zz} = \epsilon_z$).

Отримані характеристичні поверхні еліпсоїдів деформацій на катодолюмінесцентній топограмі (рис. 4) візуалізують анізотропію значень головних компонент деформацій у досліджуваних локальних областях зразка.

Найбільш деформованими областями для досліджуваного зразка є область 17 за компонентою $\epsilon_{zz} = -19 \cdot 10^{-3}$; область 11 – за $\epsilon_{xy} = -17 \cdot 10^{-3}$, область 16 – за $\epsilon_{yy} = 25 \cdot 10^{-3}$. Области 1–7 за компонентою ϵ_{xx} – додатні, області 8–11 – від'ємні, що свідчить про зміну характеру деформаційного поля між областями 7 та 8. Область 16, яка знаходиться між областями 15 та 17, найбільш стиснута в напрямку [010], що свідчить про наявність значних деформацій та вплив сусідніх областей, які мають різні та протилежні за знаками компоненти тензора деформацій. При цьому для компоненти ϵ_{zz} вздовж осі [001] для

областей 1–14 спостерігається періодична зміна значень за знаком. Всі зсувні компоненти ϵ_{yz} і ϵ_{xz} для досліджених областей виявилися практично однаковими, додатними і малими – $\sim 10^{-5}$, що свідчить про відсутність помітних зсувних деформацій (ротацій) у відповідних кристалографічних напрямках.

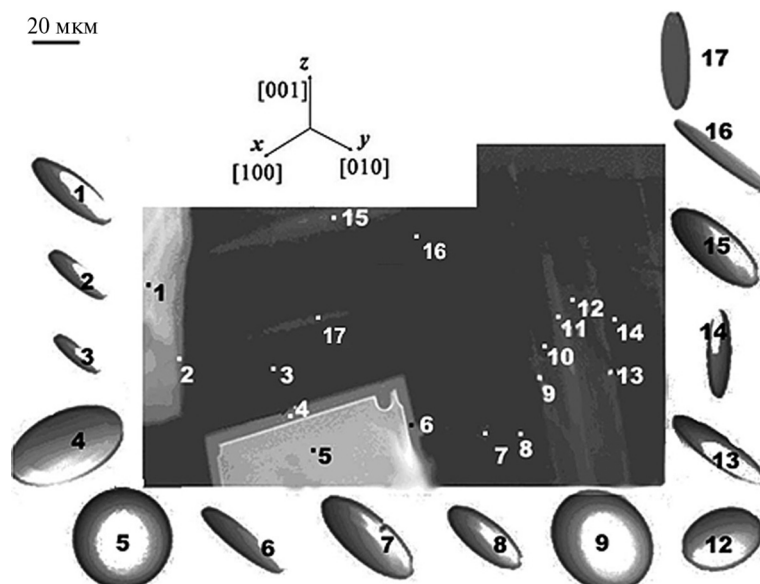


Рис. 4. Катодолюмінесцентна топограма досліджуваного зразка синтетичного алмазу, показано положення локальних областей, від яких отримано картини Кікучі та побудовано відповідні характеристичні поверхні еліпсоїдів деформації.

ВИСНОВКИ

Запропоновано методику визначення всіх компонент тензора деформацій з аналізу розподілів інтенсивності відбитих електронів з однієї картини Кікучі. Для визначення п'яти компонент симетричного тензора деформацій проаналізовано значення зміщень осей зон відносно їх положень на еталонній картині Кікучі від найбільш досконалої ділянки кристала. Діагональну компоненту (наприклад, ϵ_{xx}) визначали з аналізу змін розподілу інтенсивності для окремих смуг на картині Кікучі.

Досліджено деформаційний стан локальних ділянок кристала синтетичного алмазу, отриманого методом температурного градієнта у системі Fe–Al–C методом нарощування на монокристал алмазу, синтезованого у системі Ni–Mn–C. З використанням комплексного аналізу картин Кікучі (визначення положення осей зон, аналізу профілів інтенсивності смуг Кікучі) знайдено значення компонент деформацій та побудовано характеристичні поверхні еліпсоїдів деформацій в локальних областях кристала синтетичного алмазу. Показано, що всі досліджувані області мають приблизно рівні значення зсувних компонент ϵ_{xz} і ϵ_{yz} , що свідчить про відсутність ротацій у заданих кристалографічних напрямках, в той час як інші компоненти мали значні варіації. Найбільш деформованою областю в напрямку [001] є область 17 ($\epsilon_{zz} = -19 \cdot 10^{-3}$), в напрямку [010] – область 16 ($\epsilon_{yy} = 25 \cdot 10^{-3}$). За наявності еталонного зразка даний підхід дозволить підвищити точність визначення компонент тензора деформацій.

Предложен способ определения компонент тензора деформаций по анализу распределений интенсивности обратно рассеянных электронов на картинах Кикучи. Исследовано деформационное состояние локальных участков кристалла искусственного алмаза, полученного методом температурного градиента в системе Fe–Al–C наращиванием на монокристалл алмаза, синтезированного в системе Ni–Mn–C. Построены характеристические поверхности тензоров и эллипсоиды деформаций, проанализированы особенности их распределения по кристаллу. Диагональные компоненты тензора определяли по изменению распределений интенсивности отдельных полос, другие компоненты – по смещению осей зон относительно их положений на эталонной картине Кикучи.

Ключевые слова: алмаз, алмазные пленки, тензометрия, метод Кикучи.

The authors put forward a procedure of determination of strain tensor components through the analysis of distribution of intensity of back-scattered electrons in Kikuchi patterns. The strain state has been studied in local areas of a synthetic diamond crystal produced by the temperature gradient method in the Fe–Al–C system through growing onto a diamond single crystal synthesized in the Ni–Mn–C system. Characteristic surfaces of the strain tensors and strain ellipsoids have been plotted; special features of strain distribution in the crystal have been analyzed. Diagonal tensor components have been determined from the changes of distributions of intensity of individual bands, the other components have been found from the displacements of axes of zones relative to their positions in the standard Kikuchi pattern.

Ключевые слова: diamond, diamond films, strain gauging, Kikuchi method.

1. Новиков Н. В., Кочержинский Ю. А., Шульман Л. А. Физические свойства алмаза: Справ. – К.: Наук. думка, 1987. – 188 с.
2. Шульженко А. А., Игнатъева И. Ю., Белявина Н. Н., Белоусов И. С. Диаграмма состояния системы магний–углерод при давлении 7,7 ГПа // Сверхтв. материалы. – 1988. – № 6. – С. 3–5.
3. Sideris Jr A. J., Bobrovnichii G. S., Skury A. L. D. Some properties of diamonds synthesized in the new Mg–N–C system // High Pressure Res. – 2009. – **29**, N 4. – P. 618–624.
4. Thonke K. The bor on acceptor in diamond // Semicond. Sci. Tech. – 2003. – **18**. – P. S20–S26.
5. Schwartz A. J., Kumar M., Adams B., Fild D. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science / Edition 2. – New York, Boston, Dordrech, London, Moscow: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2009. – 406 p.
6. Борча М. Д., Баловсяк С. В., Фодчук И. М. и др. Локальные деформации в кристаллах алмаза, определенные с помощью Фурье-преобразования картин Кикучи // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 5. – С. 39–48.
7. Fodchuk I. M., Balovsyak S. V., Borcha M. D. et al. Determination of structural homogeneity of synthetic diamonds with analysis of intensity distribution of Kikuchi lines // Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron. – 2010. – **13**, N 1. – P. 262–267.
8. Dingley D. J., Wilkinson A. J., Meaden G., Karamched P. S. Elastic strain tensor measurement using electron backscatter diffraction in the SEM // J. Electron Microsc. – 2010. – **59**. – P. S155–S163.
9. Wilkinson A., Britton B. Strains, planes, and EBSD in materials science – Review article // Mater. Today. – 2012. – **15**, N 9. – P. 366–376.
10. Борча М. Д., Баловсяк С. В., Гарабажив Я. Д. и др. Определение структурной однородности искусственных алмазов методом Кикучи-дифракции // Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – **31**, № 2. – С. 911–925.
11. Борча М. Д., Баловсяк С. В., Фодчук И. М. и др. Распределение локальных деформаций в кристаллах алмаза по данным анализа профилей интенсивности линий Кикучи // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 4. – С. 34–42.
12. Горшков А. Г., Рабинский Л. Н., Тарлаковский Д. В. Основы тензорного анализа и механика сплошной среды. – М.: Наука, 2000. – 214 с.
13. Димитриенко Ю. И. Нелинейная механика сплошной среды. – М.: Физматлит, 2010. – 624 с.

Надійшла 09.11.15