

І.Ю.Проценко, А.О.Степаненко

МЕТОДИЧНІ МАТЕРІАЛИ

для проведення лабораторного практикуму
з курсу «ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ»
для студентів спеціальності 171 – Електроніка
заочної та дистанційної форм навчання

Суми
2018

1. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Студенти, які працюють з електроустановками і електроприладами повинні знати і дотримуватись правил їхньої технічної експлуатації і безпечної роботи.

При порушенні правил техніки безпеки під час роботи з вакуумними установками й електроприладами може виникнути небезпека поразки електричним струмом. Сила струму 0,06А небезпечна для життя людини, а 0,1А - смертельна. Електричний струм, пройшовши через організм людини може викликати два види поразки - електричний удар і електрична травма. Більш небезпечним є електричний удар, тому що при ньому уражається весь організм. Смерть настає від паралічу чи зупинки серцевої діяльності. Електричними травмами називають поразку струмом зовнішніх частин тіла. Це опіки, металізація шкіри й ін. Поразки струмом носять змішаний характер і залежать від величини і роду струму, що протікає через тіло людини, довжини його впливу, шляхів, по яких проходить струм, а також від фізичного і психічного стану людини в момент поразки. Найбільш небезпечним струм частотою 50-60Гц. Зі збільшенням частоти струми починають поширюватися по поверхні шкіри, викликаючи сильні опіки. При сухій неушкодженій шкірі опір людського тіла електричному струму дорівнює 40 000 - 100 000 Ом. Результат поразки багато в чому залежить також від шляху струму в тілі людини. Необхідно пам'ятати, що в електроннографії (ЕМ) і просвічуючому електронному мікроскопі (ПЕМ) використовується напруга до 100 кВ, а в рентгенівському апараті - до 60 кВ. Крім того, недопустимо попадання рентгенівських променів на тіло, тому необхідно користуватися захисними пристосуваннями. На аналізатор мас-спектрометра подається висока напруга (до 4 кВ -

постійна і до 1,5 кВ – високочастотна). Тому забороняється вмикати прилад без допомоги інженера, підключаючи або відключаючи кабелі в процесі роботи мас-спектрометра. Роботу проводити лише на заземленому приладі. Таким чином, лабораторні роботи з використанням електронних мікроскопів, рентгенівського апарата і мас-спектрометр необхідно виконувати лише в присутності (або за допомогою) інженера.

Електроприлади і вакуумні системи повинні бути заземлені. Для захисту від поразки електричним струмом необхідно використовувати інструменти з ізольованими ручками. Прилади й інструменти біля вакуумної установки треба розміщувати з урахуванням зручностей і безпеки.

Усі роботи по підготовці до експерименту, зборка схем під ковпаком вакуумної установки здійснювати тільки після відключення напруги живлення. Наявність напруги в схемах, випрямних блоках і інших електричних ланцюгах перевіряти тільки показниками напруги або вольтметрами. Категорично забороняється робити перевірку напруги на іскру і на дотик.

При роботі з матеріалами для конденсації плівкових зразків дотримувати правила виробничої й особистої гігієни. У лабораторіях категорично забороняється користатися відкритим вогнем.

Під час виконання лабораторних робіт обов'язково використовувати як загальне, так і місцеве освітлення.

Одночасно біля установки повинно знаходитись не більш двох студентів, що сприятиме їх ефективній роботі.

2. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ «ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ»

Лабораторна робота №1

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ОПОРУ ТОНКОЇ ПЛІВКИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМІЧНОГО КОЕФІЦІЄНТА ОПОРУ

Мета роботи: вивчення температурної залежності опору (R) та термічного коефіцієнту опору (β) тонкої металевої плівки (Cr, Ni, Co та ін.) в області проміжних температур (300 - 700 K).

Елементи теорії. Згідно з квантовою теорією металів опір провідників виникає в результаті розсіювання носіїв електричного струму (це в основному електрони провідності та незначна кількість дірок) на електронах, фононах, всіляких дефектах кристалічної будови. Згідно з теорією Дебая для масивних зразків перехідних d-металів температурна залежність питомого опору описується співвідношенням:

$$\rho_0 = \rho_{0\text{зал.}} + AT^2 + B(T/\Theta_{0D})^3 J_3(\Theta_{0D}/T) + C(T/\Theta_{0D})^5 J_5(\Theta_{0D}/T), \quad (1)$$

де $\rho_{0\text{зал.}}$ – залишковий опір, який не залежить від температури і пов'язаний з розсіюванням носіїв електричного струму на дефектах решітки; A , B , C – коефіцієнти пропорційності; $J_i(\Theta_{0D}/T)$ - інтеграл Дебая; Θ_{0D} - температура Дебая для масивного зразка.

Доданок, пропорційний T^2 , пов'язаний з електрон-електронним розсіюванням, дає внесок в загальний питомий опір лише при $T < 10$ K. Доданки, пропорційні відповідно T^3 та T^5 , обумовлені так званим моттівським розсіюванням s-електрона на фононі в d-зону або високотемпературним розсіюванням електронів в s-зону.

Якщо розглядати питомий опір металевої плівки, то за

аналогією з (1) можна записати

$$\rho(T) = \rho_{\text{зал.}} + aT^2 + C^* (T / \Theta_{0D})^3 J_3(\Theta_D / T), \quad (2)$$

де враховано, що в тонких зразках (фольга, дроти, плівки) в результаті прояву зовнішнього РЕ (див. роботу №1) при низьких температурах закон $\rho \sim T^5$ переходить в закон $\rho \sim T^3$, що дає можливість об'єднати моттівське s-d-розсіювання з s-s-розсіюванням в один доданок. Крім того, враховується, що температура Дебая Θ_D в тонких зразках відрізняється від Θ_{0D} . Враховуючи, що $J_3(\Theta_{0D}/T)$ та $J_5(\Theta_{0D}/T)$ залежать від температури, питомий опір в обох випадках при $T > \Theta_{0D}$ або Θ_D стає пропорційним T , тобто $\rho_0(T) \sim T$ і $\rho(T) \sim T$.

У феромагнітних матеріалах (Ni, Co, Fe) появляється також доданок в (1) або (2), пов'язаний з електрон-магнетонним розсіюванням:

$$\rho_{e-m} \sim T^2, \quad (3)$$

який проявляє себе в області низьких та проміжних температур (до температури Кюрі).

Таким чином, в цілому температурна залежність питомого опору тонких плівок суттєво відрізняється від аналогічної для масивних зразків. Якщо порівнювати абсолютні значення, то відмінність може бути дуже великою, оскільки $\rho / \rho_0 \sim 10$. Це пов'язано з тією обставиною, що в тонких плівках значно більша кількість дефектів, домішкових атомів та сумарна площа на межі зерен (кристалітів), які виступають як додатковий механізм розсіювання, і проявляють себе зовнішній і внутрішній РЕ.

Для характеристики температурної залежності опору плівок чи масивних зразків вводиться поняття термічного коефіцієнта опору (ТКО) β :

$$\beta_R = \frac{1}{R_n} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta T} \text{ або } \beta_\rho = \frac{1}{\rho_n} \cdot \frac{\Delta \rho}{\Delta T}, \quad (4)$$

де R_n , ρ_n – початкове значення опору та питомого опору, а величини β_R та β_ρ практично не відрізняються (чому?). В зв'язку з тим, що R_n і ρ_n знаходяться в знаменнику, то величина ТКО в плівках значно менша порівняно з масивними зразками. Слід також мати на увазі, що в чистих металевих масивних чи в плівкових зразках ТКО завжди більше нуля. Але при одержанні плівки в поганих вакуумних умовах, з малою швидкістю конденсації або коли плівка не суцільна її ТКО може виявитися від'ємним. З цим фактом не слід пов'язувати який-небудь фізичний ефект, крім технологічних умов або структурного стану плівки.

При вивченні температурної залежності $R(T)$ чи $\rho(T)$ треба зауважити на те, що співвідношення (2) описує її в самих загальних рисах. Вона не враховує особливостей залежності, які мають місце при температурі Дебая, в точках магнітних переходів (Θ_C , Θ_N – температура Кюрі та Неєля відповідно), та при деяких інших температурах. Вказані особливості краще фіксуються на залежності $\beta(T)$ (можна розглядати не ТКО, а dR/dT від температури). В таблиці 1 подані дані для масивних зразків для характерних температур, при яких спостерігаються особливості в температурних залежностях $\rho(T)$ та $\beta(T)$.

Таблиця 1 - Характерні температури для масивних зразків

Метал	Θ_{0D} , К	Θ_{0C} , К	Θ_{0N} , К	$\rho_0 \cdot 10^8$ Ом·м	$\beta_0 \cdot 10^{-3}$ К ⁻¹
Cr	585	-	310	13	2,5
Ni	465	1400	-	7,1	5,5
Co	445	631	-	6,5	6,6

Методичні вказівки. Після одержання плівки товщиною від 50 до 100 нм необхідно провести її термостабілізацію шляхом нагрівання від T до 650 К із швидкістю 3-5 К/с протягом 2-3 циклів «нагрівання↔охолодження».

Побудувавши залежність $R(T)$ або $\rho(T)$ за останнім циклом, необхідно здійснити її графічне диференціювання (див. рис.1). Величину ΔT треба вибрати в межах 10-20 К. При побудові залежності $\beta(T)$ особливу увагу звернути (зменшити інтервал ΔT до 5 К) на характерні точки. Порівняти величини β та β_0 при одній і тій же температурі.

Порядок виконання роботи

1. Підготувати установку ВУП-5М до проведення експерименту.
2. Одержати плівку і термостабілізувати (відпалити) її.
3. Побудувати залежність $R(T)$, а потім - $\beta(T)$.
4. Пояснити одержані результати у порівнянні з масивними зразками того ж металу.

Контрольні питання

1. Який фізичний механізм виникнення опору в масивних зразках, тонких плівках?
2. Що спільного та відмінного у співвідношеннях (1) та (2)?
3. Який фізичний зміст ТКО? Показати, що $\beta_R = \beta_\rho$.
4. Яка причина від'ємного значення $\beta(T)$?

Література

1. Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках. – М.: Мир, 1972. – С. 142 – 162.
2. Майссел Л. Электротехнические свойства металлических тонких пленок / Под. ред. Л. Майссела и Р. Глэнга.–М.: Сов.радио, 1977.– С.305-344.
3. Проценко І.Ю., Саєнко В.А. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості): Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2002. – 187 с.

Лабораторна робота №2
**ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ТЕНЗОЧУТЛИВОСТІ
ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК**

Мета роботи: визначення коефіцієнта поздовжньої тензочутливості металевої плівки (мідь, хром, олово та ін.) при температурі 300 К.

Елементи теорії. Систематичні дослідження тензочутливості тонких металевих плівок почалися в 1960-х роках. Це було пов'язано з тією обставиною, що в тонких плівках чекали більшої величини коефіцієнтів поздовжньої (γ_l) та поперечної (γ_t) тензочутливості порівняно з фольгами, дротами, стрічками. Особливо тензоефект повинен проявлятися в сильнодисперсних або аморфних плівках. Так, в сильнодисперсних плівках вольфраму (середній розмір кристалітів – 10 нм) величина $\gamma_l=40$ (γ_t дещо менше і складає величину 30), в той час як в тонких дротах та стрічках Mo-Re та W-Re сплавів $\gamma_l=4-6$. Підкреслимо, що в даній роботі мова йде про тензоефект в металевих плівках, оскільки в напівпровідникових γ_l може досягати значення до 3000. Але поряд з цим металеві тензодатчики можуть виявитися більш ефективними порівняно з напівпровідниковими в інтервалі підвищених температур (600 – 700), оскільки в них після відповідної термообробки відсутні подальші рекристалізаційні та дифузійні процеси. Тому, незважаючи на відносно малу чутливість електронного опору плівок металів до деформації, їх термічна стабільність дозволяє говорити про практичне використання їх в умовах, де неможливо застосовувати тензодатчики з напівпровідникових плівок.

Згідно з означенням коефіцієнти γ_l (деформація зразка відбувається в напрямі протікання струму) та γ_t (деформація відбувається в напрямі, перпендикулярному протіканню струму) відповідно дорівнюють:

$$\gamma_f = \frac{1}{R_n} \left(\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_l} \right)_T = \frac{1}{\rho_n} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_l} \right)_T + (2\mu_f + 1); \quad (1)$$

$$\gamma_t = \frac{1}{R_n} \left(\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_t} \right)_T = \frac{1}{\rho_n} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_t} \right)_T - 1, \quad (2)$$

де R_n , ρ_n – початковий опір або питомий опір; $\varepsilon_l = dl/l_n$, $\varepsilon_t = da/a_n$ – поздовжня та поперечна деформація; l_n , a_n – початкова довжина і ширина плівки; μ – коефіцієнт Пуасона для плівки.

Як теоретичні, так і експериментальні дослідження розмірного ефекту в тензоефекті вказують на те, що із зростанням товщини плівок коефіцієнти γ_l та γ_t , як правило, зменшуються, що цілком пояснюється в рамках теорії Фукса-Зондгеймера. Однак розсіювання носіїв електричного струму на межі кристалітів може привести до прямо протилежної залежності від товщини. В зв'язку з цим були запропоновані два параметри розсіювання носіїв струму:

$$\nu = L\lambda_0^{-1} \left(\ln \frac{1}{r} \right)^{-1}, \quad \mu = d\lambda_0^{-1} \left(\ln \frac{1}{p} \right)^{-1}, \quad (3)$$

де L та d – середній розмір кристалітів та товщина плівки; λ_0 – середня довжина вільного пробігу електронів в масивних зразках; r та p – коефіцієнти проходження межі кристалітів та дзеркальності зовнішніх поверхонь плівки. Співвідношення між величинами ν та μ буде визначати не тільки абсолютну величину γ_l і γ_t , а також і характер їх залежності від товщини. Це пояснюється тим, що в процесі деформації плівки кристаліти повертаються один відносно іншого, змінюють свою форму, що обумовить появу поверхневих енергетичних станів. Поряд з цими процесами на межі кристалітів, всередині них буде відбуватися зміщення атомів решітки із рівноважних положень, зміна концентрації та характеру дефектів. В аморфних плівках характерним є наявність позиційної неупорядкованості атомів, що обумовлює появу

локалізованих енергетичних рівнів за межами зони провідності кристалічної решітки, які дуже чутливі до деформації.

Методичні вказівки. За метал, з якого будуть конденсуватися плівки, можна взяти хром, титан, нікель або кобальт. Температура підкладки - в межах 300 – 350 К. Схема деформаційного пристрою та розміщення контактів для вимірювання на розтяг γ_l подані на рис.1.

Після одержання плівки необхідно переконатися в тому, що вона електрично та структурно суцільна. Після закріплення підкладки (склотекстоліт) в деформаційний пристрій провести декілька (3 – 4) деформаційних циклів за схемою «навантаження-зняття навантаження». Переконавшись, що після 3-го, 4-го циклів опір практично не змінюється, побудувати графіки в координатах « $\Delta R/R_n - \varepsilon_l$ », де R_n - кінцеве значення опору після першого, другого і т.д. деформаційних циклів виступає як друге, третє і т.д. значення початкового опору (за такої умови всі деформаційні цикли будуть починатися з нуля). За максимальне значення деформації ε_l можна взяти величину $\Delta l/l_n=0,01$ (тобто 1%).

Величину γ_l знаходимо у відповідності до формули (1) за кутовим коефіцієнтом залежності $\Delta R/R_n$ від ε_l : $\gamma_l = \frac{\Delta \left(\frac{\Delta R}{R_n} \right)}{\Delta \varepsilon_l}$.

У тому випадку, коли плівка зруйнується, необхідно одержати нову і вимірювання провести з самого початку.

Порядок виконання роботи

1. Підготувати вакуумний пост для одержання плівки на підкладці даної конфігурації.
2. Одержати плівки, переконатися в наявності електричної провідності.

3. Побудувати деформаційні залежності $\Delta R/R_n$ від ε_l для 3 – 4 деформаційних циклів.
4. Вибрати лінійні ділянки по кожній залежності і обчислити γ_l для різних деформаційних циклів.

Контрольні питання

1. В чому полягає явище тензочутливості?
2. Яка причина залежності коефіцієнтів тензочутливості від товщини або розмірів кристалітів плівки?
3. Дати означення для γ_l і γ_t .
4. Зобразити схему деформаційного пристрою.
5. Пояснити суть методики вимірювання γ_l .
6. Чому величина γ_l залежить від номера деформаційного циклу?

Література

1. Проценко І.Ю., Саєнко В.А. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості): Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2002. – 187 с.
2. Ефект тензочутливості в металевих плівкових матеріалах / Л.В.Однорець, С.І.Проценко, А.М.Чорноус, І.Ю.Проценко // Успехи физ. мет. – 2007. – Т.8, №2. – С.109 – 156.

Лабораторна робота № 3
**КАЛІБРУВАННЯ ПРОСВІЧУЮЧОГО ЕЛЕКТРОННОГО
МІКРОСКОПА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ
СТРУКТУРИ ТОНКИХ ПЛІВОК**

Мета роботи: дослідження кристалічної структури металевих плівок та визначення збільшення електронного мікроскопа.

Загальна інформація. Дослідження кристалічної структури зразків малої товщини можна проводити традиційними методами електронної просвічуючої (ПЕМ) і растрової (РЕМ) мікроскопії та методом електроннографії швидких електронів. Методи ПЕМ та РЕМ дозволяють одержати інформацію про розміри, концентрацію та габітус (огранку) кристалітів (зерен); морфологію поверхні зразка; характер границь зерен (велико- чи малокутова), розміри блоків мозаїки та областей когерентного розсіювання; про дефекти кристалічної будови, такі, як вакансійні комплекси (пори), дефекти пакування, двійники, лінійні та гвинтові дислокації, центри напружень. Ця інформація доповнюється даними електроннографічного методу (див. лабораторну роботу №2), про кристалічну решітку: тип та параметри решітки, міжплощинні відстані і т.п.

Для того, щоб мати можливість обробляти електронно-мікроскопічні знімки мікроструктур чи картин дифракції, необхідно відкалібрувати електронний мікроскоп. Калібрування включає в себе такі операції: визначення постійної приладу в режимі дифракції або мікродифракції (див. лабораторну роботу №2) та побудову графіка збільшення (M) мікроскопа. Оскільки збільшення ПЕМ визначається прискорюючою напругою та струмом (I_n) проміжної лінзи при незмінних режимах інших лінз, то вказаний графік являє собою залежність збільшення від сили струму I_n , тобто $M=f(I_n)$.

Елементи теорії. В 1924 р. французький фізик Л. де Бройль вперше висунув гіпотезу про корпускулярно-хвильовий дуалізм всіх матеріальних тіл. Довжина хвилі мікрочастинки чи макротіла визначається із співвідношення

$$\lambda = h/m_0 \cdot \nu ,$$

m_0 – маса спокою тіла; ν – його швидкість.

Для електрона, який пройшов різницю потенціалів U , кінетична енергія дорівнює

$$E_{\text{кін}} = e\nu = (1/2) m \nu^2 .$$

Із цих співвідношень одержуємо

$$\lambda = h/\sqrt{2m_0 eU} = \sqrt{150/U} , \quad (1)$$

де λ вимірюється в Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$), а U – у В. Якщо врахувати, що при великих швидкостях електрона його маса змінюється у відповідності до закону $m = m_0(1 - \nu^2/C^2)^{-1/2}$, то в (1) необхідно внести відповідну поправку.

Очевидно, що потік електронів (або других мікрочастинок) так як і потік фотонів, може утворювати картини інтерференції та дифракції: Хвильові властивості електрона якраз і лежать в основі принципу роботи електронних мікроскопів (просвічуючих та растрових) та електронографів. По аналогії з фотонами, які фокусуються оптичними лінзами, електрони фокусуються електронними (магнітними та електростатичними) лінзами. Оскільки магнітні лінзи одержали найбільш широке застосування, то ми зупинимось на принципі їх дії більш детально. Вони являють собою соленоїд, з відповідною конфігурацією силових ліній (рис.1).

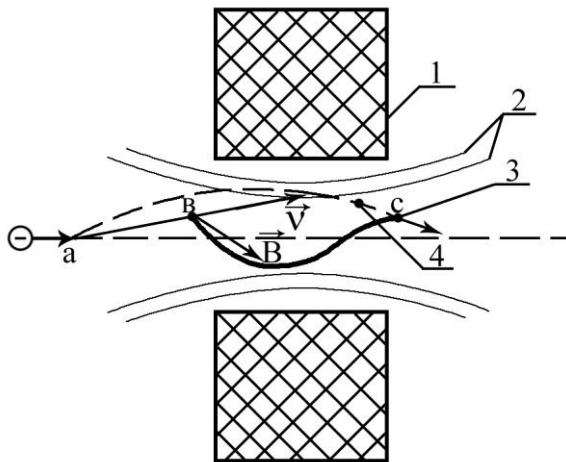


Рисунок 1 - Принцип роботи магнітної лінзи: 1 – соленоїд; 2 – силові лінії магнітного поля; 3 – траєкторія руху електрона; 4 – контур електронного пучка

Розглянемо траєкторію електрона abc в полі магнітної лінзи. В точці b на нього діє сила Лоренца

$$\vec{F} = e \left[\vec{V} \cdot \vec{B} \right], \quad (2)$$

де $\vec{B}$ – індукція магнітного поля.

Ця сила буде направлена перпендикулярно площині рисунка до нас, якщо abc лежить в площині його. Дія сили F призведе до появи складової швидкості електрона, що обумовить виникнення складової сили Лоренца $\vec{F}_1 = e \left[\vec{V}_1 \cdot \vec{B} \right]$,

яка буде направлена до оптичної осі лінзи ac . Під дією двох сил $\vec{F}_1$ та $\vec{F}$ електрон буде рухатися по розтягнутій вздовж осі лінзи спіралі із зменшуючимся діаметром. Таким чином,

магнітна лінза для заряджених частинок – це аналог оптичної лінзи для фотонів. Відповідно і хід променів в ПЕМ принципово не відрізняється від ходу світлових променів в оптичному мікроскопі (рис.2).

Треба підкреслити, що на цьому аналогія між електронною та оптичною мікроскопією закінчується, тому що фізичні принципи формування зображення різні. В зв'язку з цим на всіх етапах розвитку електронної мікроскопії фундаментальним було питання про механізм формування мікроскопічного зображення або, так званого, електронно-мікроскопічного контрасту. Якщо узагальнити результати кінематичної та динамічної теорії зображень, то контрасти можна класифікувати таким чином: тіньовий контраст(або сорбція); дифракційний контраст; амплітудний та фазовий контрасти, які можна розглядати як один амплітудно-фазовий.

На рис. 3 показано схематично механізм формування цих контрастів. Тіньовий контраст є найбільш простим і реалізується на щільних ділянках зразка. Якщо користуватися методом реплік, то зображення буде формуватися виключно завдяки тіньовому контрасту (непружно розсіяні електрони). Найбільш розповсюдженим є дифракційний контраст (пружно розсіяні електрони). Хоча треба мати на увазі, що електронно-мікроскопічне зображення – це суперпозиція всіх видів контрастів. Підкреслимо, що дифракційний контраст має такі різновиди:

- контури екстинції (екстинція – послаблення)
- контраст на плоских дефектах і центрах напружень;
- контраст на дислокаціях;
- муарові узорі.

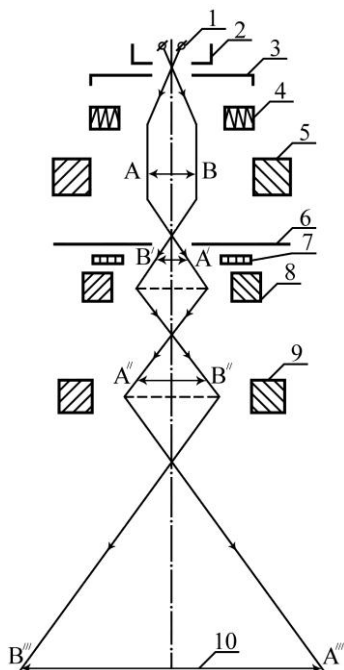


Рис. 2. Хід променів в ПЕМ: 1 - катод; 2 – керуючий електрод; 3 - анод; 4 – конденсорна лінза; 5 – об’єктивна лінза; 6,7 – апертурна та селекторна діафрагми; 8,9 – проміжна та проекційна лінзи; 10 - екран; $A''' B'''$ – зображення об’єкта на екрані

Методичні вказівки. Для калібрування ПЕМ при відносно невеликих збільшеннях (до 20000) використовують репліки дифракційних решіток, які мають від 6000 до 12000 штрихів на 1см. Як матеріал репліки (тобто прозорого для електронів відбитка рельєфу решітки) можна використовувати колодій, приготовлений у вигляді розчину нітроклітчатки в амілацетаті. Більш досконаліми є репліки з плівок вуглецю або металів. Можна також використовувати звичайні мідні електронно-мікроскопічні сіточки з розміром комірки 100 мкм.

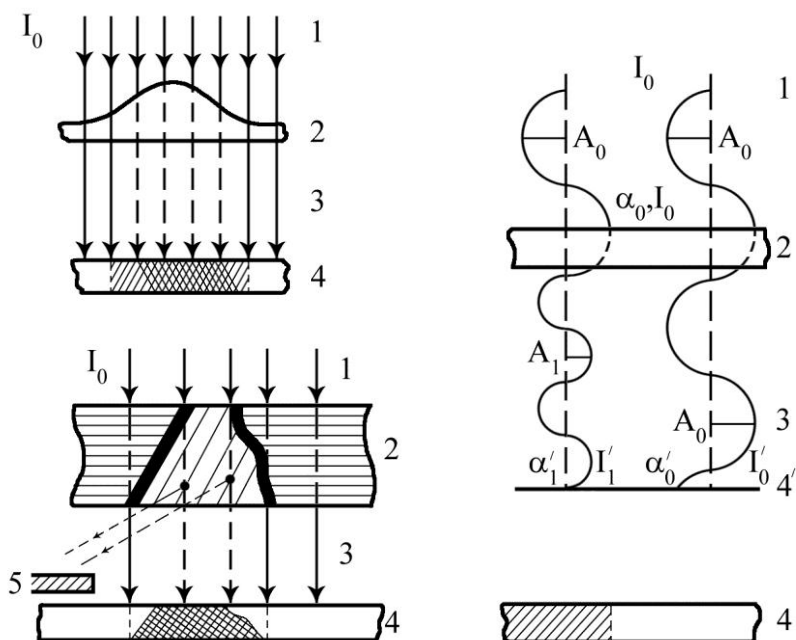


Рисунок 3 - Схема формування електронно-мікроскопічних контрастів: а - тіньовий; б - дифракційний; в – амплітудно-фазовий ($A_1 < A_0$). 1 – первинний пучок електронів; 2 – зразок (об’єкт) дослідження; 3, 3¹ – промені, які пройшли через об’єкт, або відбилися; 4, 4¹ – позитивне зображення на екрані; 5 – діафрагма

Для калібрування необхідно зробити серію знімків сітки (можна негативне зображення) при різних значеннях струму проміжної лінзи (наприклад, $I_n = 105, 115, 125$ мА). Знайшовши збільшення $M=l$, мкм/100 (l – довжина сторони комірки на знімку), будується залежність $M=f(I_n)$. Для калібрування в області більш великих збільшень користуються зображенням окремих кристалітів або кристалічної решітки.

Для визначення кристалічної структури в режимі

невеликих збільшень можна використовувати крупнозернисті плівки алюмінію або міді. Одержавши негативне зображення (хоча легше обробляти позитивне зображення), необхідно зробити обробку знімка з нанесенням даних в таблицю 1. За даними таблиці будується залежність $N=f(L)$, так звана гістограма. За гістограмою визначається найбільш ймовірний розмір кристалітів (L_n), який відповідає максимуму на залежності $N=f(L)$. Для знаходження середнього значення величини кристалітів (L_{cp}), необхідно скористатися співвідношенням

$$L_{cp} = \frac{N_1 \cdot L_1 + N_2 \cdot L_2 + \dots + N_n \cdot L_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}. \quad (3)$$

Необхідно порівняти величини L_n та L_{cp} і зробити відповідні висновки з цього порівняння.

Таблиця 1 - Визначення розмірів та концентрації кристалітів

№	Інтервал, мм	Розміри (L), нм	Концентрація (N), м ⁻²
1	0.....1		
2	1.....2		
3	2.....3		
4	3.....5		
5	5.....7		
6	7.....10		
7	10.....15		
8	15.....20		
9	> 20		

Порядок виконання роботи

1. Відкалібрувати ПЕМ при прискорюючій напрузі 50-75 кВ та побудувати залежність $M=f(I_n)$.

2. Одержати негативне зображення кристалічної структури від плівки Al або Cu.
3. Одержати необхідні дані для таблиці й побудувати гістограму.
4. Визначити L_n та L_{cp} .

Контрольні питання

1. На якому явищі базується принцип роботи ПЕМ?
2. Принцип роботи магнітної лінзи, ПЕМ, хід променів в ньому.
3. З допомогою яких контрастів формується електронно-мікроскопічне зображення?
4. Показати схематично формування зображення за допомогою різних контрастів.
5. У чому полягає суть методики калібрування ПЕМ в області невеликих збільшень?
6. Як будується гістограма з електронно-мікроскопічного знімка?

Література

1. Мадер С. Исследование структуры пленок / Технология тонких пленок: Справочник. Т 2 / Под ред. Л.Майссела и Р.Глэнга. – М.: Сов. радио, 1977. - С.86-90.
2. Проценко І.Ю., Чорноус А.М., Проценко С.І. Прилади ч методи дослідження плівкових матеріалів: Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264 с.
3. Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов.- М.: Наука, 1983.- 320 с.
4. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.Н. Рентгенографический и элетронно-оптический анализ.- М.: Металлургия, 1980.- 368 с.
5. Структура і фізичні властивості твердого тіла / За ред. Л.С. Палатника.- Київ: Вища школа, 1992.- С.116-122.

Лабораторна робота № 4

ЕЛЕКТРОНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК З КУБІЧНОЮ РЕШІТКОЮ

Мета роботи: вивчити принцип роботи електроннографа (електронного мікроскопа в режимі дифракції), методику одержання та розшифровки електроннограм від полікристалічних зразків металів кубічної сингонії.

Елементи теорії. Співвідношення для довжини хвилі електрона

$$\lambda = h / \sqrt{2m_0 e U} = \sqrt{150/U} ,$$

де λ вимірюється в $\text{\AA}$, а U – у вольтах.

Таблиця 1 дає уявлення про те, яким чином буде змінюватися довжина хвилі електрона при різних прискорюючих напругах.

В зв'язку з хвильовими властивостями електронів, як і фотонів, можуть утворюватися інтерференційні картини. Завдяки цьому і вдалося створити електронні мікроскопи та електроннографи.

Таблиця 1 - Залежність λ від U

U , В	V , км/с	λ , $\text{\AA}$
1	600	12,260
1000	18700	0,388
50000	123700	0,054
100000	164400	0,037
300000	232900	0,020
1000000	282200	0,009

Електроннограф (або електронний мікроскоп в режимі дифракції) призначений для одержання картин дифракції

(електронограм) від зразків малої товщини (до 200 нм) на проходження або будь-якої товщини на відбиття електронів. Незважаючи на те, що точність визначення періоду кристалічної решітки за електронограмою невелика (0,01-0,005 Å) порівняно з точністю, яка досягається рентгенографічним методом, перевага електронографії в тому, що за допомогою неї можна досліджувати тонкі зразки.

Принципова схема електронографа зображена на рис.1. Він включає в себе колону, яка має таку ж будову, як і в електронного мікроскопа, але працює з однією або двома лінзами; вакуумну частину, яка включає в себе насоси, вловлювачі пару дифузійних мастил, індикатор вакууму, вакуум проводи і систему вакуумної комутації; блок електричного живлення.

В основі методу розшифровки електронограми лежить п'ять співвідношень, які будуть наведені нижче. Перше співвідношення пов'язує кут розсіювання з довжиною хвилі та міжплощинними відстанями (закон Бреггів):

$$2d_{hkl} \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda, \quad (1)$$

де d_{hkl} - міжплощинна відстань (hkl – індекси Міллера); n – порядок відбиття хвилі (в електронографії $n=1$).

Друге співвідношення пов'язує між собою діаметр дифракційного кільця з так званою сталою приладу. Одержати це співвідношення можна за допомогою рис.2. У зв'язку з тим, що кути Θ мають малу величину ($2 - 4^\circ$), то можна записати:

$$\operatorname{tg} 2\Theta \cong \sin 2\Theta \cong 2\Theta = D/2L.$$

Із (1) визначаємо 2Θ , як відношення $2\lambda/2d_{hkl} = \lambda/d_{hkl}$. Звідси

$$D/2L = \lambda/d_{hkl} \text{ або } D \cdot d_{hkl} \cong 2L \cdot \lambda \quad (2)$$

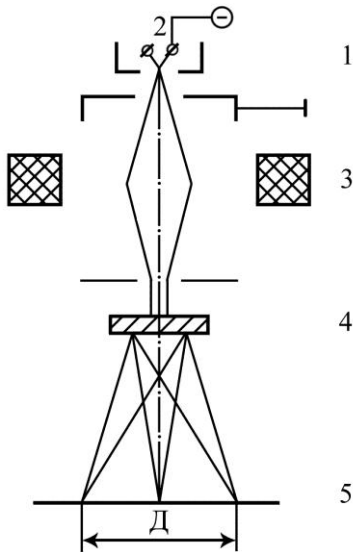


Рисунок 1 - Принципова схема електроннографа: 1 – електронна гармата; 2 - катод; 3 – магнітна лінза; 4 – об’єкт дослідження; 5 – екран; D – діаметр кільця

Величина $2L \cdot \lambda = C$ одержала назву сталої приладу:

$$C = 2L \cdot \lambda = (D \cdot d_{hkl}). \quad (2')$$

Її можна визначити за допомогою електроннограми від еталонного зразка (це плівки Al , Au , Ag , $NaCl$, $TlCl$, MgO) з відомими міжплощинними відстанями. Знаючи C , ми можемо знайти d_{hkl} для невідомого зразка та визначити тип і параметри решітки.

Методичні вказівки. Для визначення величини C необхідно заміряти якомога точніше ($\pm 0,1$ мм) діаметри кілець на електроннограмі від еталона. Одержані результати необхідно занести до таблиці 2.

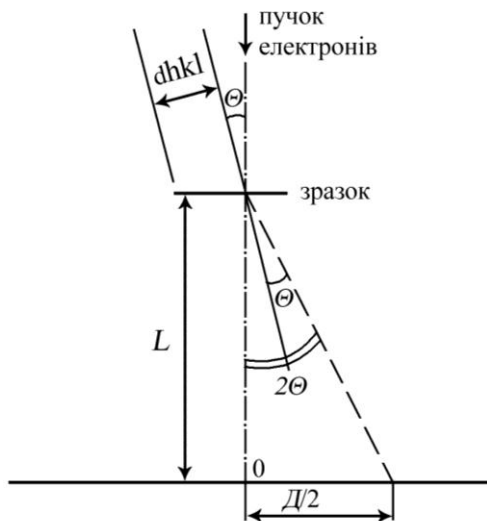


Рис. 2. Схема утворення електронोगрафії

Для розрахунків електронोगрам від невідомого зразка необхідно скористатися третім, четвертим та п'ятим рівняннями електронोगрафії. Третім рівнянням може бути т.зв. квадратична форма, яка у випадку кубічної сингонії має такий вигляд:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2}. \quad (3)$$

Звідси впливають четверте і п'яте співвідношення електронोगрафії:

$$\frac{1}{d_{h_1k_1l_1}^2} : \frac{1}{d_{h_2k_2l_2}^2} : \frac{1}{d_{h_3k_3l_3}^2} : \dots = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) : \dots \quad (4)$$

$$a_{hkl} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (5)$$

З таблиці 4 видно, що в ОЦК решітки сума є парним числом, а в ГЦК решітки h, k, l повинні бути або всі парні, або непарні.

Таблиця 2 - Визначення постійної приладу

Еталон: Al				Прискорююча напруга: _____ кВ.		
№	$D, \text{мм}^*$			hkl	$d_{hkl}, \text{\AA} [1]$	$C = D \cdot d, \text{мм} \cdot \text{\AA}$
	D_1	D_2	$D_{\text{ср}}$			
1				111	2,338	
2				200	2,025	
3				220	1,432	
4				311	1,221	
						$C_{\text{ср}} = \text{мм} \cdot \text{\AA}$

*) D_1 та D_2 – діаметри кілець в двох взаємно перпендикулярних напрямках.

100

110

111

200

211

220

300, 221

310

311

Рис. 3. Схема електронogram для кристалів кубічної сингонії: а – ПК; б – ОЦК; в - ГЦК

Таблиця 3 - Розрахунок електронограми від кристала кубічної сингонії.

Постійна приладу: _____ мм·Å

Прискорююча напруга: _____ кВ.

N	I^* , відн. один.	D, мм			d_{hkl} , Å	$h^2+k^2+l^2$	hkl	a, Å	Δa , Å
		D_1	D_2	D_{cp}					

*) Відносна інтенсивність ліній визначається візуально з використанням таких позначень: ДС – дуже сильна; С – сильна; Ср – середня; Сл – слабка; Д.сл – дуже слабка.

Таблиця 4 - Індеси ліній електронограм від кристалів кубічної сингонії

N	Тип решітки					
	ПК		ОЦК		ГЦК	
	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl
1	1	100	2	110	3	111
2	2	110	4	200	4	200
3	3	111	6	211	8	220
4	4	200	8	220	11	311
5	5	210	10	310	12	222
6	6	211	12	222	16	400
7	8	220	14	321	19	331
8	9	300,221	16	400	20	420

Порядок виконання роботи

1. Одержати допуск для виконання лабораторної роботи.
2. Одержати електронограму від плівки алюмінію і зробити негативний знімок.

3. Замість плівки алюмінію помістити в електронограф плівку невідомого металу і також зробити знімок електронограми.
4. Обчислити постійну приладу.
5. Розшифрувати електронограму від плівки невідомого металу.
6. Заповнити таблицю 3.

Контрольні питання

1. На якому явищі базується принцип роботи електронографа?
2. Будова та принцип роботи електронографа, хід променів в ньому.
3. Одержати формули (2).
4. В чому полягає суть методики розшифровки електронограми.
5. Указати основні співвідношення електронографії.

Література

1. Эндрюс К., Дайсон Д., Коуэн С. Электронограммы и их интерпретация.- М.: Мир, 1971.- 256 с.
2. Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов.- М.:Наука, 1983. - 320 с.
3. Структура і фізичні властивості твердого тіла / За ред. професора Л.С.Палатника. – Київ: Вища школа, 1992.- С.116 - 122.
- 4.Проценко І.Ю., Чорноус А.М., Проценко С.І. Прилади ч методи дослідження плівкових матеріалів: Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264 с.
- 5.Бадіян Є.Ю. Практична кристалографія. Навчальний посібник. – Харків: ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2010. – 144 с.

Лабораторна робота № 5
**ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ТОНКИХ
ПЛІВОК МЕТОДОМ ВТОРИННО-ІОННОЇ
МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ**

Мета роботи: вивчення будови та принципу роботи мас-спектрометра МС-7201 М, освоєння методики розшифровки мас-спектрів.

Елементи теорії. Вторинно-іонний мас-спектрометр МС-7201 М (рис.1) застосовується для: контролю хімічного та ізотопного складу поверхні металів, напівпровідників, тонких плівок, композиційних матеріалів; проведення досліджень в області фізики поверхні; пошарового аналізу зразків; вивчення процесів корозії, окислювання, об'ємної і поверхневої дифузії.

Галузі застосування приладу: виробничі процеси виготовлення напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем, металургія, геологія та ін. Основні технічні характеристики приладу приведені в таблиці 1.

Принцип роботи приладу МС-7201М оснований на явищі вторинної іонної емісії (рис.2). Первинний пучок іонів утворюється в газорозрядному джерелі іонів (5), формується

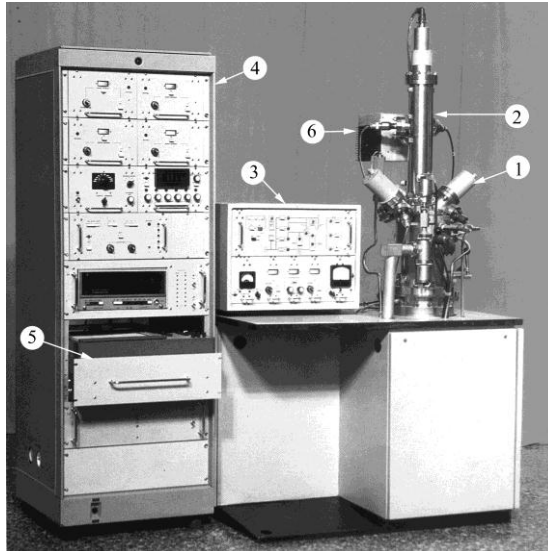


Рис.1. Зовнішній вигляд мас-спектрометра MS-7201M:
 1 – джерело іонів; 2 – колона мас-аналізатора; 3 – блок управління вакуумною системою; 4 – блок контролю та управління роботою мас-аналізатора; 5 – самозаписувач;
 6 – генератор високої частоти

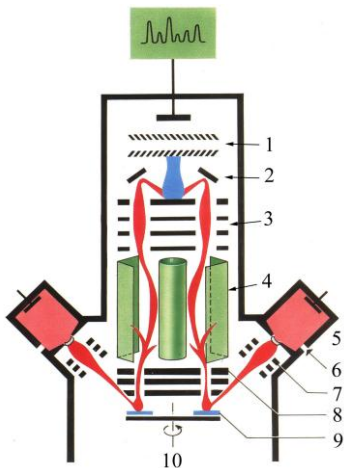


Рис.2. Блок-схема мас-спектрометра MS-7201M:
 1 – вторинно-електронний підсилювач; 2 – відбивач (зовнішній електрод); 3 – іонно-електронний перетворювач;
 4 – аналізатор; 5 – джерело іонів; 6 – напуск газу; 7 – електростатична лінза; 8 – імерсійний об'єктив;
 9 – зразок; 10 – камера-шлюз

уловлювачем на рідкому азоті; електростатичною лінзою (7) і направляється на поверхню досліджуваного зразка (9). З поверхні зразка вибиваються вторинні іони. Вони збираються імерсійним об'єктивом (8) і направляються в мас-аналізатор (4). Розділені в аналізаторі за відношенням маси до заряду іони надходять в іонно-електронний перетворювач (ІЕП). В ІЕП іонний струм трансформується в електричний, який подається на перший діод вторинно-електронного підсилювача (ВЕП) (1). Підсилений струм подається у підсилювач постійного струму (ППС), в якому перетворюється в напругу. Після цього сигнал подається на самозаписувач 5 (рис.1).

Вакуумна система призначена для створення вакууму в аналітичній частині приладу. Вона складається з таких елементів: форвакуумний насос НВР-5 та високовакуумний паромасляний насос НВДС-100 з високовакуумним уловлювачем на рідкому азоті; шлюз, за допомогою якого здійснюється зміна досліджуваних зразків без порушення робочого вакууму; високовакуумний клапан з еластичним ущільнювачем за допомогою якого аналітична система відокремлюється від високовакуумного насоса; системи натікання робочого газу в іонне джерело, яка складається з балонів високого тиску з редукторами та манометрами і регулятора напуску газу.

Вакуумна система приладу забезпечує тиск порядку 10^{-4} Па, який вимірюється магнітно-іонізаційним датчиком. Управління вакуумною системою забезпечується блоком 3 (рис.1). Одночасно в камері-шлюзі 10 (рис.2) можна розмістити до шести різних зразків 9 (рис.2).

Джерело іонів (рис.3 а) використовується для отримання і первинного формування прискореного пучка іонів робочого газу.

Основні технічні характеристики джерела іонів: іонний струм на зразку $(5...25) \cdot 10^{-6}$ А; струм розряду $(2...4) \cdot 10^{-6}$ А;



Рис.3. Зовнішній вигляд джерела іонів (а) та мас-аналізатора (б)

напруга горіння розряду (3...5) кВ; робочий газ - водень, кисень, аргон.

У приладі застосовується іонне джерело з осциляцією електронів у магнітному полі (джерело Пеннінга). Воно складається з розрядної камери, системи електродів і магнітної системи. Магнітне поле примушує електрони рухатися по циклоїдальним або спіральним траєкторіям з одночасною осциляцією між катодами, що збільшує довжину пробігу електронів та ймовірність іонізації робочого газу.

Високовольтний розряд Пеннінга створюється у розрядній камері при тиску порядку 0,1 Па, що на один-два порядки нижче, ніж у джерелах інших типів. Це призводить до менших витрат робочого газу. Конструкція іонного джерела допускає високотемпературне прогрівання корпусу для дегазації. Розрядна камера іонного джерела виготовлена з немагнітної нержавіючої сталі. Анодно-катодний вузол іонного джерела являє собою єдиний блок і допускає можливість швидкої зміни катодів та чистку електродів. Катоди виготовляються з матеріалу (Al-Mg-сплави) з великим коефіцієнтом іонно-електронної емісії. Магнітна система іонного джерела складається з плоских кільцевих магнітів

(виконані з гексафериту барію) та котушки індуктивності.

Дана конструкція забезпечує високу стабільність та стійкість горіння розряду. Подача газу здійснюється через регульований п'єзонатікач оригінальної конструкції. Двоканальний імерсійний об'єктив здійснює ефективний збір вторинних іонів з поверхні досліджуваного зразка та фокусування його на вхід мас-аналізатора. Двоканальний мас-аналізатор – основний вузол мас-спектрометру, в якому відбувається розділення іонів за масовими числами. Дана конструкція (рис.3 б) забезпечує високу розділювальну здатність за масами. Два канали дозволяють швидко здійснювати зміну робочого газу, підвищують надійність приладу. Для виділення на виході з аналізатора іонів з заданим масовим числом M , на монополь аналізатора подається високочастотна напруга, амплітуда якої змінюється у відповідному діапазоні. Граничний вакуум, при якому мас-аналізатор зберігає роботоздатність – $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Система реєстрації складається з іонно-електронного перетворювача (ІЕП) з енергоаналізатором, вторинно-електронного підсилювача (ВЕП), підсилювача постійного струму (ППС) та самозаписувача.

Методичні вказівки. Вивчивши будову та принцип роботи мас-спектрометра можна скласти його блок-схему. На цій схемі необхідно вказати в умовній формі (у вигляді квадратів або прямокутників) основні вузли приладу, функціональні зв'язки між ними та основні параметри.

Друга частина роботи присвячена освоєнню методики розшифровки мас-спектра вторинних іонів. У тому випадку, коли мас-спектр одержано від металевого зразка (у вигляді плівки, фольги чи масивного зразка) необхідно дотримуватися такої схеми:

- спочатку необхідно визначити лінії, які відповідають однозарядним ізотопам (порівняти з табличними даними про

природну розповсюдженість елементів (додаток А));

- в'яснити, чи не спостерігаються лінії від двохзарядних ізотопів;

- визначити лінії, які відповідають двохатомним комплексам типу $Me(O, N, C)^+$, де Me - метал;

- проаналізувати наявність ліній, які відповідають комплексу MeH^+ ;

- одержані дані занести до таблиці 2.

Таблиця 2 – Результати розшифровки мас-спектра вторинних іонів

№ п/п	Масове число M, а.о.м.						Елементний склад зразка
	Me^{++}	Me^+	MeO^+	MeN^+	MeC^+	MeH^+	

Порядок виконання роботи

1. Одержати допуск до виконання роботи.
2. Скласти блок-схему мас-спектрометра МС-7201М.
3. Провести розшифровку запропонованого мас-спектра.
4. Зробити висновок відносно елементного складу зразка.

Контрольні запитання

1. Назвати галузі та сфери застосування приладу МС-7201М.
2. Пояснити будову та принцип роботи мас-спектрометра МС-7201М.
3. Пояснити, з чого складається вакуумна система мас-спектрометра МС-7201М.
4. Пояснити будову та принцип роботи джерела первинних іонів.
5. Пояснити принцип роботи іонно-електронного перетворювача.

6. Пояснити суть методики розшифровки мас-спектрів.
7. Пояснити, які можуть спостерігатись особливості мас-спектра вторинних іонів у випадку утворення комплексів MeH.

Література

1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации масс-спектрометра МС-7201М. - Сумы: АО "SELMI", 1984. - 71с.
2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации масс-спектрометра МС-7201. Книга 4. - Сумы: АО "SELMI", 1984. - 70с.
3. Физико-химические свойства элементов. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. - Киев: Наук. думка, 1965. -С. 115 - 183.
4. Проценко І.Ю., Чорноус А.М., Проценко С.І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів.—Суми: СумДУ, 2007. – 264 с.