

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра физики

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Методические указания
к лабораторной работе

Минск 2004

УДК 669.2

В методических указаниях излагаются основы метода электронной микроскопии по изучению структуры кристаллов. Представлена методика анализа картин микродифракции кристаллов.

Издание предназначено для студентов инженерно-технических специальностей всех видов обучения.

Составители:

Н.П. Юркевич, П.Г. Кужир, Р.Л. Тофпенец

Рецензенты:

И.А. Сатиков, И.А.Хорунжий

© Юркевич Н.П., Кужир П.Г.
Тофпенец Р.Л., составление, 2004

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Цель работы. Изучить метод электронной микроскопии и ориентацию отражающих плоскостей кристалла относительно электронного пучка по картинам микродифракции.

1. Принцип действия электронного микроскопа

Применение электронного микроскопа позволяет исследовать детали структуры кристаллов, которые лежат за пределами разрешающей способности оптических микроскопов. Объект исследования в электронном микроскопе может рассматриваться как в проходящих, так и в отраженных лучах. Поэтому электронные микроскопы делятся на просвечивающие и отражательные.

Для получения картины микродифракции используют просвечивающий микроскоп, принцип действия которого представлен на рис. 1. Основными элементами микроскопа являются электронная пушка 1 и три магнитные линзы 2-4. Линза 2 называется конденсорной. Ее назначение – собирать электроны, вылетающие из пушки 1, в узкий пучок и направлять их на исследуемый объект 5. Проходя через объект 5, электронный пучок испытывает рассеяние, а затем попадает на вторую магнитную линзу 3, которая называется

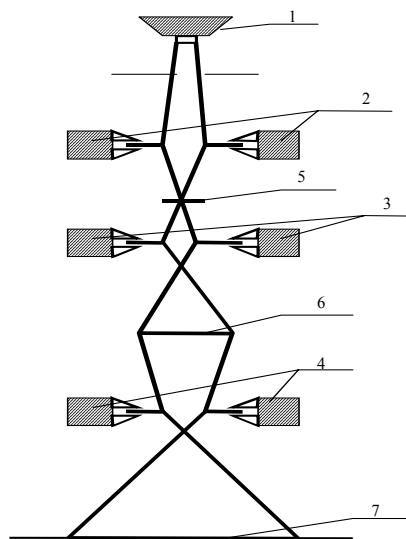


Рис. 1. Схема просвечивающего электронного микроскопа:

1 – электронная пушка; 2, 3, 4 – магнитные линзы; 5 – изучаемый объект; 6 – промежуточное изображение; 7 – изображение на экране (фотопластинке)

объективом. Объектив используется для формирования промежуточного изображения 6. При помощи третьей магнитной линзы 4, называемой проекционной, на люминисцентном экране микроскопа или фотопластинке получается окончательное изображение 7 объекта. Это изображение является действительным и увеличенным. Увеличение в электронном микроскопе может превышать 100 000 раз.

2. Кристаллографическое описание структуры кристаллов

В структуре кристалла можно выделить следующие элементы:

узел – место расположения отдельной структурной единицы (атома, иона) кристалла;

направление – прямая линия, соединяющая узел, выбранный за начало отсчета, с другим узлом в кристалле;

плоскость – грань кристалла.

Положение любого узла в решетке кристалла однозначно определяется при помощи трех безразмерных чисел h , k , l , которые называются символами узла (рис. 2). Символы узла обычно заключаются в двойные квадратные скобки: $[[hk\bar{l}]]$.

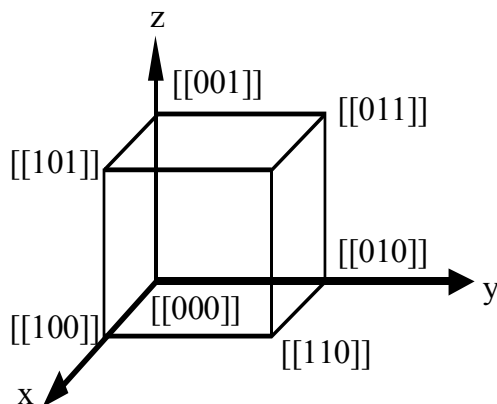


Рис. 2. К определению символов узлов трехмерной пространственной решетки

Для определения направления в решетке достаточно указать координаты узла, который принадлежит этому направлению и является ближайшим к началу координат. Эти координаты называются индексами (символами) направления и заключаются в квадратные скобки: $[hkl]$. Индексы направления всегда должны быть целыми числами. Если один или несколько индексов имеют отрицательное значение, то это отражается в обозначении знаком «минус», например $[\bar{1}\bar{1}1]$ (рис. 3).

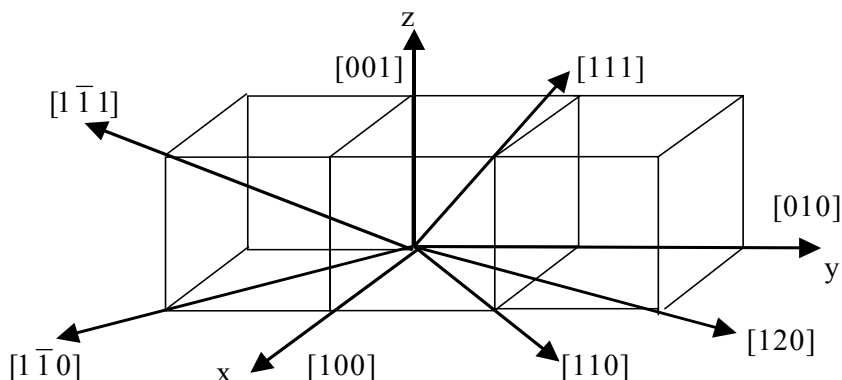


Рис. 3. Символы направлений в решетке

Положение плоскостей в пространстве определяется индексами Миллера.

Для нахождения индексов Миллера (индексов плоскости) необходимо найти значения отрезков, которые отсекает данная плоскость на координатных осях. Затем нужно определить наименьшие целые числа, обратно пропорциональные величинам отрезков. Эти целые числа и будут являться индексами Миллера (рис. 4). Если плоскость отсекает по осям отрицательные отрезки, то это отмечается знаком «минус» над соответствующим индексом. Если величины отрезков определены как $R_x = |\bar{a}|m$; $R_y = |\bar{b}|n$; $R_z = |\bar{c}|p$ (где \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} – единичные векторы), то индексы Миллера будут равны

$$h = \frac{1}{m}; \quad k = \frac{1}{n}; \quad l = \frac{1}{p}.$$

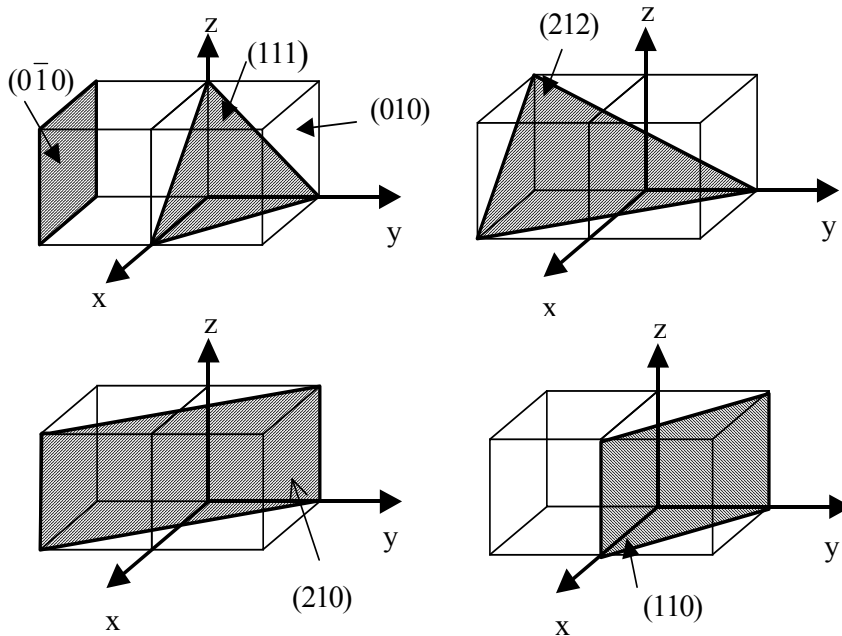


Рис. 4. Индексы Миллера кристаллографических плоскостей

Пример. Плоскость (010) отсекает отрезки $m = \infty$, $n = 1$, $p = \infty$ (см. рис. 4). Значит, индексами Миллера будут величины $h = 1/\infty = 0$; $k = 1/1 = 1$; $l = 1/\infty = 0$. Следовательно, обозначение плоскости (010) .

Плоскость (212) отсекает отрезки $m = 1/2$; $n = 1$; $p = 1/2$ по осям OX , OY , OZ , соответственно. Индексы Миллера равны $h = \frac{1}{1/2} = 2$; $k = \frac{1}{1} = 1$; $l = \frac{1}{1/2} = 2$.

Для каждой плоскости в кристаллической решетке можно выделить множество параллельных плоскостей, которые с кристаллографической точки зрения будут тождественны друг другу. Поэтому индексы Миллера одной какой-либо плоскости из данного множества параллельных плоскостей определяют положение плоскостей всего множества. Так, например, плоскость (100) определяет множество плоскостей (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$.

Межплоскостные расстояния между этими плоскостями равны и обозначаются d_{100} .

Кристаллическая решетка кристалла в реальном пространстве называется прямой решеткой. Прямой решетке соответствует обратная решетка. Каждой плоскости (hkl) прямой решетки соответствует узел обратной решетки с такими же индексами $[[hk\bar{l}]]$. Обратную решетку можно построить, выбрав какую-либо точку прямой решетки за начало координат и проведя из нее нормали ко всем плоскостям прямой решетки. Узлы обратной решетки располагаются на нормалях на расстояниях, обратных межплоскостным расстояниям прямой решетки. Понятие об обратной решетке вводится для описания отражений плоскостями кристалла электронного пучка и рентгеновских лучей при электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследованиях кристаллов.

Каждый узел обратной решетки соответствует возможному отражению от плоскостей прямой решетки кристалла. Отражения электронов (рентгеновских лучей) плоскостями кристалла, зафиксированные при помощи люминесцентного экрана электронного микроскопа или фотопластинки, носят название рефлексов. Поэтому понятие картины микродифракции можно определить как совокупность рефлексов электронного пучка от плоскостей кристалла. Таким образом, картину микродифракции кристалла можно рассматривать как проекцию обратной решетки кристалла на плоскость экрана или фотопластинки. Определение индексов каждого рефлекса (узла обратной решетки) однозначно определяет индексы Миллера, а следовательно, положение в пространстве реальных плоскостей кристалла.

3. Метод электронной микроскопии

Метод электронной микроскопии является высокоточным методом исследования структуры реальных кристаллов. Структура реальных кристаллов содержит нарушения строгой периодичности кристаллической решетки из-за наличия дефектов. Дефекты структуры связаны с изменением расстояний между атомами, с отсутствием атома в каком-либо узле кристаллической решетки, со смещением атома из узла и т.д.

Различают *точечные, линейные и объемные* дефекты структуры кристаллов.

Точечный дефект – это нарушение кристаллической структуры, размеры которого во всех трех измерениях сравнимы с одним или несколькими межуатомными расстояниями. Точечными дефектами кристалла являются *вакансии* – отсутствие атома в узле кристаллической решетки; *внедренные или междоузельные атомы*, располагающиеся между узлами. Внедренными могут быть как собственные, так и примесные атомы другого вещества. Точечным дефектом также являются *примеси замещения*. В этом случае атом примесного вещества замещает атом основного вещества в узле решетки.

Линейные дефекты – это нарушения правильной структуры кристалла вдоль линии. Поперечные размеры линейного дефекта не превышают одного или нескольких межуатомных расстояний, а длина может достигать размера кристалла. Примером линейного дефекта являются *дислокации* – искажения кристаллической структуры типа обрыва или сдвига атомных слоев. Дислокации приводят к нарушению правильности чередования атомных слоев в кристаллической решетке.

Объемные дефекты – это поры, пустоты, частицы другой фазы и т.д.

Дефекты возникают при росте кристалла или в результате различных воздействий на кристалл (облучение, деформация и т.д.). На рис. 5 представлена электронная микрофотография дислокационной структуры деформированного металла.

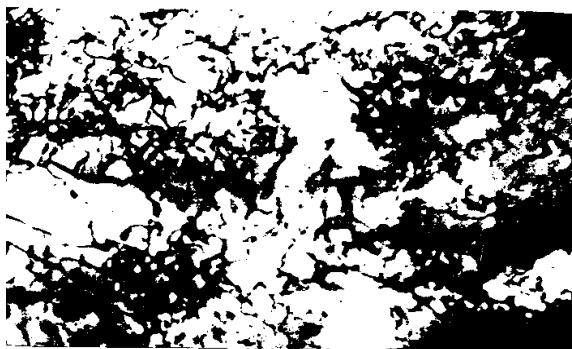


Рис. 5. Дислокационная структура деформированного металла

(электронная микрофотография, $\times 30000$)

В методе электронной микроскопии в качестве объекта исследования используется фольга толщиной около 50 мкм. Толщина фольги должна быть такой, чтобы электронный пучок мог проходить через нее. При прохождении электронного пучка через фольгу на экране микроскопа или фотопластинки формируется изображение картины микродифракции исследуемого вещества.

Картина микродифракции (рис. 6) получается в результате отражений электронного пучка от плоскостей кристаллической решетки и ее дефектов (см. рис. 5). В случае идеальной кристаллической решетки, в которой дефекты отсутствуют, картина микродифракции должна быть строго точечной. Наличие дефектов приводит к размытию рефлексов, их раздвоению, что отражается на картине микродифракции (см. рис. 6).

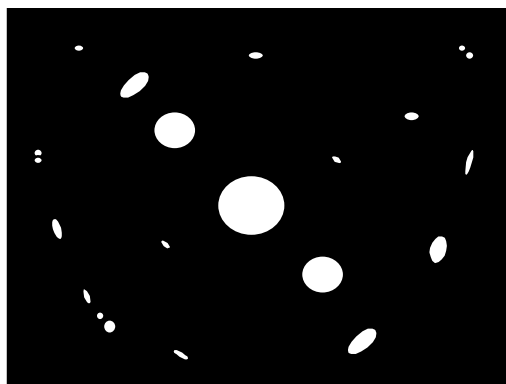


Рис. 6. Картина микродифракции участка фольги деформированного металла, содержащая характерные раздвоенные рефлексy

Взаимодействие электронного пучка с веществом при получении картины микродифракции, происходит в очень малой пространственной области, сравнимой с длиной волны электронов. Поэтому картину микродифракции, полученную от поликристаллического образца, можно рассматривать как картину микродифракции от монокристалла того же вещества, что и поликристаллический образец. Схема формирования картины микродифракции представлена на рис. 7.

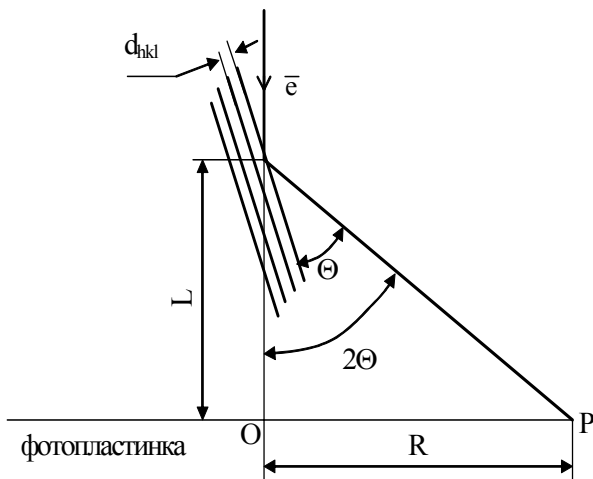


Рис. 7. Схема формирования картины микродифракции:

L – расстояние между образцом и экраном (дифракционная длина прибора);
 Θ – угол между отражающей плоскостью и направлением отраженного пучка электронов; P – рефлекс; d_{hkl} – межплоскостное расстояние для параллельных плоскостей с индексами hkl ; R – расстояние от центра картины микродифракции (O) до рефлекса P

Взаимосвязь между межплоскостным расстоянием d_{hkl} и расстоянием от центра картины микродифракции до рефлекса определяется соотношением $R d_{hkl} = \lambda L$, где $\lambda = 0,0037$ нм для ускоряющего напряжения 100 кВ.

Анализ картины микродифракции предполагает определение индексов Миллера всех отражающих плоскостей, которые имеются для данного кристалла с учетом дефектов структуры. Дефекты структуры приводят к отсутствию некоторых отражающих плоскостей или к дополнительному их появлению. Ориентация отражающих плоскостей относительно электронного пучка определяется осью зоны картины микродифракции.

Ось зоны картины микродифракции – это направление в кристалле, параллельное электронному пучку, по которому пересекаются все отражающие плоскости.

4. Анализ картины микродифракции алюминиевого сплава

Целью анализа картины микродифракции является получение информации о структуре вещества с заранее известным химическим составом, а следовательно, известным типом кристаллической решетки. Определение химического состава вещества не входит в задачи, решаемые данным методом.

Пусть требуется проанализировать картину микродифракции алюминиевого сплава (рис. 8). С кристаллографической точки зрения это означает, что картина микродифракции получена отражением электронного пучка от плоскостей кристаллической решетки алюминия, в котором присутствуют атомы другого вещества.

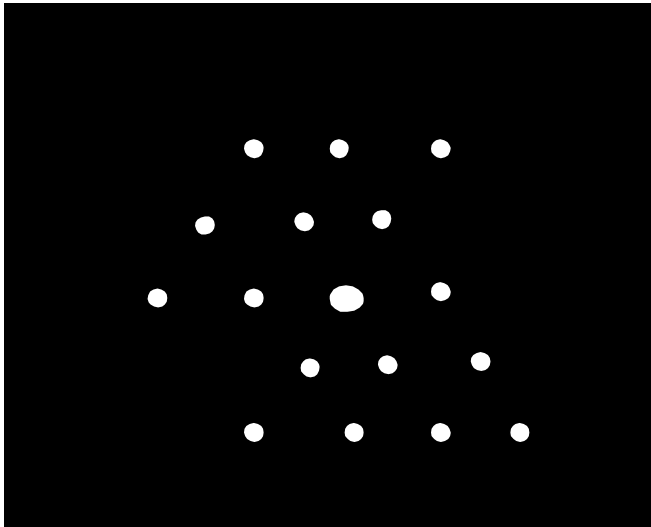


Рис. 8. Картина микродифракции алюминия

Анализ картины микродифракции проводится следующим образом.

1. Переводят полученную картину микродифракции на кальку или бумагу (рис. 9). Соединяют изображения рефлексов на кальке линиями.

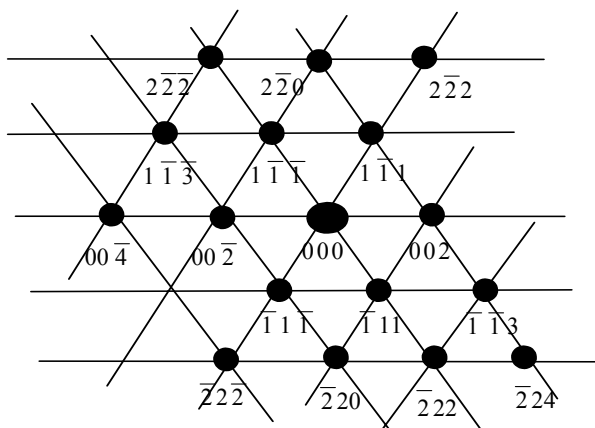


Рис. 9. К определению индексов Миллера отражающих плоскостей и оси зоны для кристаллической структуры алюминия

2. Алюминий имеет гранецентрированную структуру (ГЦК-решетка, рис. 10). Сравнивают изображение картины микродифракции на кальке с эталонными схемами для ГЦК-решетки и выбирают наиболее близкую из них по рисунку структуры (прил. 1).

3. На изображении картины микродифракции на кальке выделяют центральный рефлекс. Индексы Миллера центрального рефлекса принимаются равными $[000]$. Центральным рефлексом считается самый большой рефлекс на картине микродифракции.

4. В соответствии с выбранной эталонной схемой расставляют индексы Миллера для всех рефлексов картины микродифракции, перенесен-

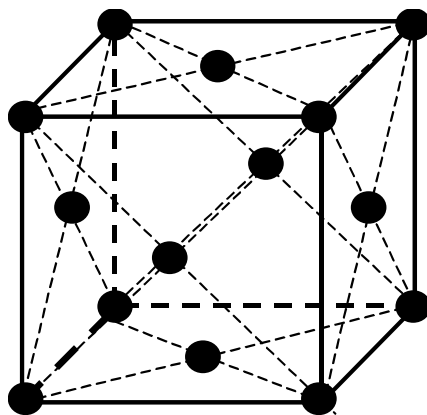


Рис. 10. Структура ГЦК: атомы располагаются в вершинах и в центрах граней элементарной ячейки кристаллической решетки

ных на кальку.

5. Указывают ось зоны картины микродифракции. Индексы оси зоны приведены рядом с эталонной схемой (прил. 1).

6. Проверяют правильность выбора эталонной схемы. Для этого на картине микродифракции нужно измерить линейкой расстояния $2Rh_1k_1l_1$ и $2Rh_2k_2l_2$ (рис. 11). Рассчитать отношение $2Rh_1k_1l_1 / 2Rh_2k_2l_2$ и сравнить его с обратным отношением межплоскостных расстояний с соответствующими индексами Миллера $h_1k_1l_1$ и $h_2k_2l_2$ для алюминия, приведенными в прил. 2. Если получено соответствие, то картина микродифракции проанализирована полностью, и ось зоны можно считать установленной.

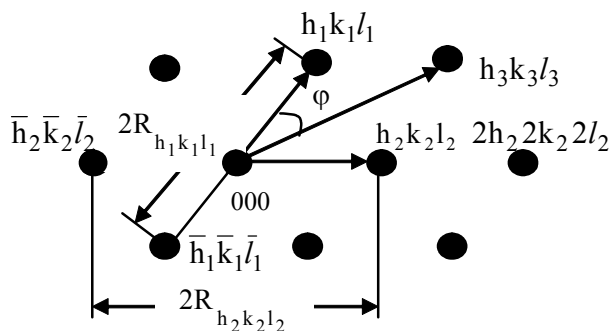


Рис. 11. К определению отношения $2R_{h_1k_1l_1} / 2R_{h_2k_2l_2}$ и углов между плоскостями

Пример расчета по п. 6. Плоскость (111) тождественна плоскостям $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, плоскость (002) тождественна плоскости $(00\bar{2})$. Следовательно, можно определить отношение $2R_{111} / 2R_{002}$. Измерим линейкой расстояние между рефлексами с индексами Миллера 002 и $00\bar{2}$, а также расстояние между рефлексами с индексами $1\bar{1}\bar{1}$ и $\bar{1}\bar{1}1$. Затем рассчитаем отношение $\frac{2R_{111}}{2R_{002}}$. Из таблицы прил. 2 для hk_l , равных 111 и 002, для алюминия определим соответствующие им межплоскостные расстояния:

$d_{111} = 2,338 \cdot 10^{-1}$ нм и $d_{002} = 2,025 \cdot 10^{-1}$ нм. Рассчитаем отношение межплоскостных расстояний $\frac{d_{002}}{d_{111}} = \frac{2,025}{2,338} = 0,87$. Если выполня-

ется равенство $\frac{2R_{111}}{2R_{002}} \approx \frac{d_{002}}{d_{111}}$, то эталонная схема выбрана правильно и осью зоны является направление $[110]$.

В общем случае межплоскостные расстояния и углы между ними для кубической решетки определяются соотношениями:

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right)^{-\frac{1}{2}}; \quad (1)$$

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \ell_1 \ell_2}{\left((h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) \right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2)$$

где a – параметр решетки (длина ребра кубической элементарной ячейки).

Используя значения индексов Миллера (см. рис. 9), по формулам (1) и (2) можно определить межплоскостные расстояния и углы между плоскостями для кристаллической структуры данного вещества.

Анализ картины микродифракции предполагает определение индексов Миллера всех присутствующих на ней рефлексов. Индексы Миллера должны удовлетворять следующим правилам (см. рис. 11):

1. $[h_1 k_1 l_1] + [h_2 k_2 l_2] = [h_3 k_3 l_3]$.
Пример. $[1 \bar{1} 1] + [002] = [1 \bar{1} 3]$.
2. Рефлексы, симметричные относительно центрального рефлекса, $[000]$ имеют индексы $[hkl]$ и $[\bar{h}\bar{k}\bar{l}]$.
Пример. $[002]$ и $[00\bar{2}]$; $[1 \bar{1} \bar{1}]$ и $[\bar{1} 1 1]$.
3. Индексы рефлексов, расположенных на одной прямой от центрального рефлекса $[000]$, кратны расстоянию от центра до рефлекса $[h_2 k_2 l_2]$: $[2h_2 2k_2 2l_2]$.

Пример. $[1\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{2}\bar{2}\bar{2}]$.

4. Для каждой плоскости с индексами $hk\ell$ и оси зоны с индексами $[uvw]$ справедливо выражение $hu + kv + \ell w = 0$.

Пример. $[uvw] = [110]$, $[hk\ell] = [002]$
 $0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 2 \cdot 0 = 0$.

5. Индексы оси зоны $[uvw]$ определяются соотношением:

$$[uvw] = [k_1\ell_1 - \ell_1k_2, \ell_1h_2 - h_1\ell_2, h_1k_2 - k_1h_2].$$

Пример. $[h_1k_1\ell_1] = [002]$, $[h_2k_2\ell_2] = [1\bar{1}\bar{1}]$

$$[uvw] = [0 \cdot 1 - 2 \cdot \bar{1}, 2 \cdot 1 - 0 \cdot 1, 0 \cdot \bar{1} - 0 \cdot 1] = \\ = [0 - \bar{2}, 2 - 0, 0] = [-\bar{2}20] = [110].$$

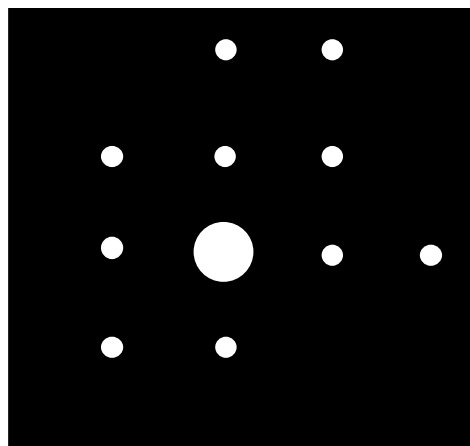
6. Контрольные вопросы

1. В чем заключается принцип действия электронного микроскопа?
2. Какие элементы выделяются в структуре кристалла?
3. Как определяются индексы Миллера кристаллографических плоскостей?
4. В чем состоит смысл понятия обратной решетки?
5. Дайте определение точечных, линейных и объемных дефектов кристалла.
6. Что такое гранецентрированная решетка?
7. Объясните схему формирования картины микродифракции.
8. Сформулируйте определение оси зоны картины микродифракции.
9. Каким образом можно оценить правильность анализа картины микродифракции?
10. По каким формулам определяются межплоскостные расстояния и углы между ними для кубической решетки через параметр решетки?

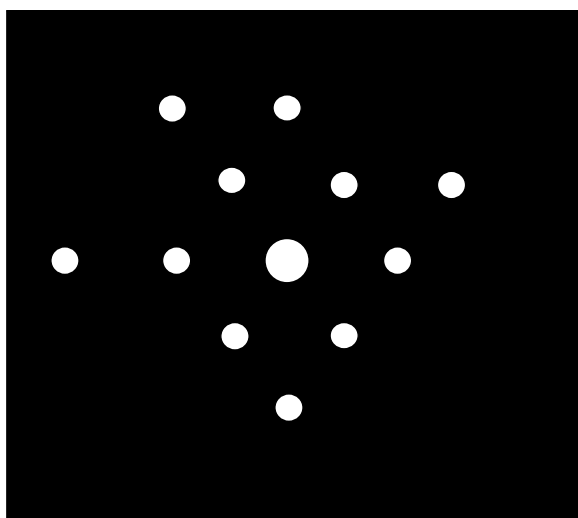
7. Задание к лабораторной работе

1. Проведите анализ картин микродифракции образцов никеля и меди (рис. 12) в соответствии с пп. 1 – 5 раздела 4. Изображения

картин микродифракции с расставленными индексами Миллера плоскостей представить в отчете.



а)



б)

Рис. 12. Картины микродифракции (а) никеля; (б) меди

2. Проверьте правильность выбора эталонной схемы в соответствии с п.6 раздела 4.

3. Укажите ось зоны для каждой картины микродифракции.

4. Рассчитайте межплоскостные расстояния для следующих значений hkl . Параметры решетки приведены в прил. 2.

Ni		Cu	
hkl	d_{hkl}	hkl	d_{hkl}
200		111	
400		002	
220		00 $\bar{4}$	

5. Рассчитайте значение угла φ по формуле (2) для плоскостей, присутствующих на картине микродифракции и не параллельных между собой. Результаты расчета представить в виде таблицы.

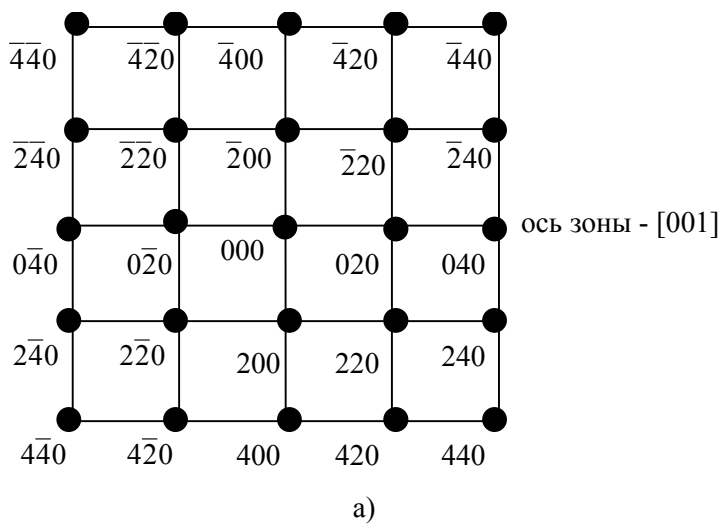
Ni		Cu	
плоскости	угол φ между плоскостями	плоскости	угол φ между плоскостями
$\bar{2}20$ и $\bar{2}00$		002 и 111	
$\bar{2}20$ и $\bar{4}00$		002 и $1\bar{1}3$	
$\bar{2}20$ и $\bar{4}20$		002 и $00\bar{4}$	

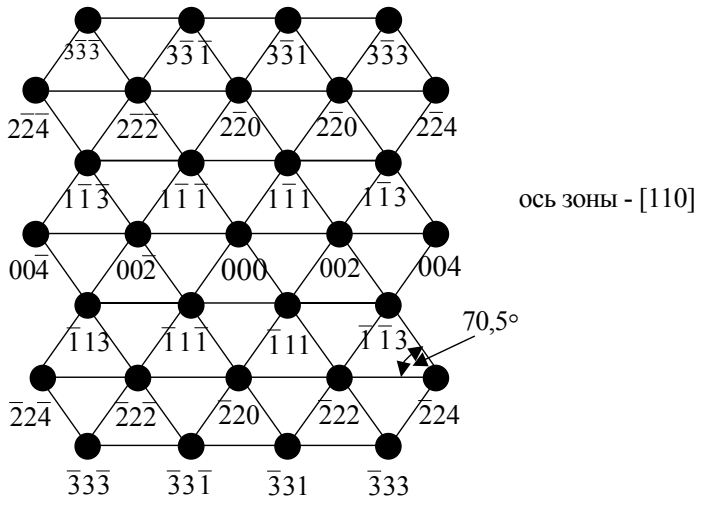
6. Сделайте выводы.

Пример вывода. Изучены основные элементы метода электронной микроскопии. Определены индексы Миллера отражающих плоскостей и осей зон (*указать оси зон*) для образцов никеля и меди на основе анализа картин микродифракции. Рассчитаны межплоскостные расстояния и углы между плоскостями, присутствующими в образцах никеля и меди.

ПРИЛОЖЕНИЯ
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Эталонные схемы картин микродифракции для ГЦК решетки
с осью зоны $[001]$ (а) и $[110]$ (б)





б)

б)

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица П2

Межплоскостные расстояния алюминия, меди, никеля,
обладающих кубической ГЦК-решеткой

hkl	$d \cdot 10^{-1}, \text{нм}$	hkl	$d \cdot 10^{-1}, \text{нм}$	hkl	$d \cdot 10^{-1}, \text{нм}$
Алюминий, параметр решетки $a = 4,049$		Медь, параметр решетки $a = 3,615$		Никель, параметр решетки $a = 3,524$	
111	2,338	111	2,087	111	2,038
002	2,025	002	1,808	200	1,765
022	1,432	022	1,278	220	1,250
113	1,221	113	1,090	311	1,067
222	1,169	222	1,044	222	1,022
004	1,012	004	0,904	400	0,884
133	0,929	133	0,829	331	0,812
024	0,90	024	0,808	420	0,791
224	0,827	224	0,738	422	0,723
115,533	0,779	115,333	0,696	511	0,681
044	0,716	044	0,639	440	0,625
135	0,685	135	0,610	531	0,598
244,006	0,675	244,066	0,603	442	0,590
026	0,640	026	0,572		
335	0,618	335	0,551		
226	0,611	226	0,545		
444	0,585	444	0,522		
117,155	0,567	115,117	0,506		
046	0,562				
246	0,541				
355,137	0,527				
008	0,506				

Литература

1. Горелик С.С., Скалов Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: Наука, 1970.
2. Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. О.М. Глоэра. – Л., 1980.
3. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Наука, 1973.
4. Хейденрайх Х. Основы просвечивающей электронной микроскопии. – М.: Высш. школа, 1966.
5. Физика конденсированных сред / П.Г.Кужир, А.А.Баранов, А.П.Каравай, Н.П.Юркевич. – Мн.: Технопринт, 2002. – 210 с.

Учебное издание

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Методические указания
к лабораторной работе

СОСТАВИТЕЛИ: ЮРКЕВИЧ Наталья Петровна
КУЖИР Павел Григорьевич
ТОФПЕНЕЦ Римма Лазаревна

Редактор А.М.Кондратович. Корректор М.П.Антонова
Компьютерная верстка Н.А.Школьниковой

Подписано в печать 20.02.2004.

Формат 60×84 1/16. Бумага типографская № 2.

Печать офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 0,9. Тираж 100. Заказ 10.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Белорусский национальный технический университет.

Лицензия ЛВ № 155 от 30.01.2003. 220013, Минск, проспект Ф. Скорины, 65.