

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

*Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису*

СОЛОДКИЙ МИКОЛА СТЕПАНОВИЧ

УДК 539.261; 548.74

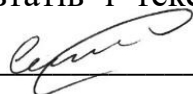
ДИСЕРТАЦІЯ

**БАГАТОХВИЛЬОВІ СПЕКТРИ РОЗСІЯННЯ
X-ПРОМЕНІВ ТА ЕЛЕКТРОНІВ У СКЛАДНИХ
КРИСТАЛІЧНИХ З'ЄДНАННЯХ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



М.С. Солодкий

Науковий керівник

БОРЧА МАР'ЯНА ДРАГОШІВНА

доктор фізико-математичних наук, доцент

Чернівці – 2021

АНОТАЦІЯ

Солодкий М. С. Багатохвильові спектри розсіяння X-променів та електронів у складних кристалічних з'єднаннях. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню структурних неоднорідностей напівпровідникових гетероструктур, багатошарових систем, моно- і полікристалів методами багатохвильової X-променевої дифрактометрії та дифракції зворотно-розсіяних електронів. Запропоновано підходи для визначення профілів деформації з аналізу багатохвильових дифрактограм X-променів (ф-скани) та електронів (картини Кікучі). Встановлено взаємозв'язок між змінами багатохвильових спектрів з особливостями будови кристалів різного походження.

Перший розділ дисертації присвячений огляду літератури, коротко висвітлені основні положення кінематичної та динамічної теорії розсіяння X-променів. Значну увагу приділено теоретичним і експериментальним методам дослідження дво- та багатохвильової дифракції X-променів та електронів у ідеальних та реальних кристалах. Зокрема, розглянуто методи Ренінгера і Кікучі та їх можливості при вивченні структури кристалів.

У другому розділі дисертації викладено результати теоретичного дослідження багатошарових гетероструктур за допомогою модифікованої методики розрахунку багатохвильових X-променевих ренінгерівських дифрактограм. Метод базується на кінематичній теорії дифракції у випадку геометрії Брегга. Гетероструктура $Al_xIn_{1-x}Sb$ та багатошарова система $Zn_{1-x}Mn_xSe$ використовувались як модельні об'єкти для визначення умов виникнення випадкової компланарної трихвильової або некомпланарної чотирихвильової дифракції. Виявлено чутливість багатохвильової дифракції до деформацій і хімічного складу епітаксіальних шарів. Визначено параметри ґраток для кожного індивідуального шару систем $Al_xIn_{1-x}Sb$ і $Zn_{1-x}Mn_xSe$ та ступінь тетрагонального

спотворення ґратки релаксованих або нерелаксованих систем. Пропонована модифікація методу розрахунку багатохвильових дифрактограм дозволяє більш ефективно та достовірно визначати параметри ґраток, хімічний склад та розподіл деформацій у різних шарах напівпровідникових гетероструктур та багатошарових систем.

У третьому розділі дисертації на основі аналізу даних дифракції зворотно-розсіяних електронів (метод Кікучі) запропоновано новий підхід для визначення розподілу середньоквадратичних деформацій у локальних областях поліблочного зразка германію, легованого сурмою Ge:Sb. Підхід базується на взаємозв'язку параметрів енергетичного спектру двомірного Фур'є-перетворення дифракційного зображення із величинами деформацій. Значення просторової частоти на радіальних розподілах енергетичного спектру розраховується для всього зображення і дає можливість більш точно визначити різницю у значеннях середньоквадратичних деформацій у локальних областях окремих зерен та на межах їх розділу. Встановлено, що на експериментальних зображеннях смуг Кікучі присутній значний рівень високочастотного шуму, який проявляється на радіальних розподілах енергетичного Фур'є-спектру у вигляді фону. Шумова складова радіальних розподілів, в основному, залежить від інструментальних факторів і призводить до спотворення розрахованих значень середньої просторової частоти. Запропоновано модель попередньої обробки дифракційного зображення, яка зменшує вплив інструментальних факторів на формування картин дифракції відбитих електронів.

Встановлено, що ступінь розмиття дифракційних смуг і їх перетинів на дифракційних зображеннях викликані деформаціями, які кількісно описані через середній просторовий період (частоту) та площу радіального розподілу енергетичного Фур'є-спектру. При аналізі параметрів енергетичного спектру картин Кікучі одну ділянку кристалу використовують як еталонну (недеформовану), відносно якої обчислюються деформації в інших областях. Визначено, що максимальні значення деформацій ($\sim 3.5 \cdot 10^{-4}$) характерні для локальних областей, які, як правило, розташовані на границях між субзернами.

Високороздільна X-променева дифрактометрія та аналіз форми профілів дифракційних смуг, розрахованих за допомогою методу дискретного двовимірного Фур'є-перетворення картини Кікучі, підтверджують достовірність розробленого підходу оцінки деформаційного стану структури кристалів. Продемонстровано, що комплексне використання методу енергетичного Фур'є-спектру на додаток до методу дискретного двовимірного Фур'є-перетворення створює додаткові можливості для визначення впливу технологічних параметрів на структурну однорідність та ступінь досконалості досліджених кристалів.

У четвертому розділі використано апробований у 3-му розділі підхід для оцінки величини деформації для кристалічних систем зварного шва NiCrFe з тріщинами та синтетичного алмаза (СА), що отриманий методом температурного градієнту в системі Fe-Al-C.

Застосування дискретного двовимірного Фур'є-перетворення картин Кікучі та параметрів їх енергетичного Фур'є-спектру дозволило на кількісному рівні проводити оцінку змін в тонкій структурі СА. Проведено детальний аналіз деформаційних змін у різних кристалографічних напрямках. Зокрема, для напрямків $[\bar{5}\bar{1}1]$ $\epsilon = 0.1255 \times 10^{-3}$, для $[\bar{3}1\bar{1}]$ $\epsilon = 0.1837 \times 10^{-3}$ та $[\bar{2}\bar{1}1]$ $\epsilon = 0.2443 \times 10^{-3}$.

Розроблений підхід також застосовано для дослідження деформаційних змін у зварних швах нікелевого сплаву з тріщинами. Показано, що тріщини сформовані уздовж границь розділу між кристалітами. Вагому роль при цьому відіграє ступінь текстурування матеріалу. Досліджено вплив таких порушень структури при відтворенні профілів деформації. Встановлено, що присутність малокутових границь зумовлює скупчення домішок – вуглецю і кисню, що сприяють утворенню преципітатів, які є факторами виникнення тріщини.

У п'ятому розділі дисертації розроблено модель, що пояснює зміну деформаційного стану в різних кристалографічних напрямках для серії із 6-ти кристалів штучного алмаза, що отримані при різних технологічних процесах. Запропоновано визначати деформації локальних ділянок кристалів штучного алмаза на основі нормованих профілів інтенсивності смуг Кікучі та нормованих параметрів енергетичного Фур'є-спектру без використання еталонного

зображення. Використання нормованих характеристик дозволило визначати значення деформацій не тільки для ділянок одного кристалу, але й для різних кристалів.

Встановлено, що нормування площ S_P і S_{P0} під профілем інтенсивності смуги Кікучі забезпечує залежність S_P і S_{P0} тільки від форми профілю та можливість аналізу профілів різної ширини для картин Кукучі, отриманих для ділянок різних кристалів. Для локальних ділянок кристалів алмаза отримано значення деформацій ε_{PV} , які відрізняються залежно від відбиваючих кристалографічних площин. Це свідчить про певну анізотропію деформацій кристалічної ґратки. На основі значень деформацій ε_{PV} обчислено середні значення деформацій ε_P .

Проведено детальний кількісний аналіз деформаційного стану (ε_T) в локальних областях серії кристалів штучного алмаза, що розрахований з використанням параметрів енергетичних Фур'є-спектрів картин Кікучі. Показано, що нормування частоти $\overline{\nu_N}$ зменшує вплив шумів та середнього фону зображення. Визначено, що нормована середня просторова радіальна частота для ділянки без деформації становить $\overline{\nu_{N0}} = 0.075$ пікселів⁻¹. Це значення $\overline{\nu_{N0}}$, вибрано як еталонне для всіх картин Кікучі, і дозволяє обчислювати та порівнювати значення деформацій для ділянок різних кристалів алмаза.

Запропоновано модель, яка дозволяє пов'язати залежність нормованих параметрів енергетичного Фур'є-спектру із значеннями деформації ε_T . Встановлено задовільне узгодження між значеннями ε_P та ε_T , що свідчить про коректність запропонованої методики визначення деформацій на основі нормованих профілів смуг Кікучі та нормованих параметрів енергетичних спектрів картин Кікучі. Розроблена модель успішно використана для кількісного аналізу деформаційних характеристик серії кристалів штучного алмаза.

Ключові слова: багатохвильова дифракція X-променів, метод дифракції зворотно-розсіяних електронів, Фур'є-перетворення, штучні алмази, зварні шви сплавів NiCrFe, кристали Ge:Sb, деформації.

ABSTRACT

Solodkyi M. S. Multi-beam spectra of X-ray and electron scattering in complex crystalline compounds. – Manuscript.

The Ph.D. thesis for a scientific degree of the candidate of science on physics and mathematics, field 01.04.07 – solid state physics – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, 2021.

The dissertation is devoted to the investigation of structural inhomogeneities of semiconductor heterostructures, multi-layered systems, single crystals and polycrystals by the methods of multi-beam X-ray diffractometry and electron backscatter diffraction. Approaches for determining deformation profiles by the analysis of multi-beam X-ray (φ -scans) and electron (Kikuchi patterns) diffraction patterns are proposed. The relationship between changes in multi-beam spectra and structural features of crystals of different origins has been established.

The first section of the thesis is devoted to a review of the literature, briefly highlights the main positions of the kinematic and dynamic theory of X-ray scattering. Considerable attention is paid to theoretical and experimental methods for studying two- and multi-beam X-ray and electron diffraction in perfect and real crystals. In particular, Reninger and Kikuchi methods and their possibilities in study of crystal structures are considered.

The second section of the thesis presents the results of a theoretical investigation of multi-layered heterostructures by a modified method of X-ray Renninger scans simulation. The method is based on the kinematic theory of X-ray diffraction in Bragg geometry. $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ heterostructure and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ multi-layered system were used as models to determine the conditions when coincidental coplanar three-beam and noncoplanar four-beam X-ray diffraction occur. Sensitivity of multi-beam diffraction to deformations and chemical composition of epitaxial layers is detected. Lattice parameters for each individual layer of $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ systems and the degree of tetragonal lattice distortion of relaxed or non-relaxed systems are determined. The developed modified method allows to determine lattice parameters, chemical composition and distribution of deformations in different layers of semiconductor heterostructures and multi-layered systems more quickly and reliably.

In the third section of the thesis a new approach for determining the distribution of RMS (root mean square) deformations in local regions of mosaic germanium crystal, doped with antimony (Ge:Sb sample), according to electron backscatter diffraction data (Kikuchi method) is proposed. The approach is based on the relationship of energy spectrum parameters of the diffraction image two-dimensional Fourier transform with the values of deformations. The value of the spatial frequency on the radial distributions of the energy spectrum is calculated for the whole image and makes it possible to determine the difference in the values of RMS deformations in the local regions of individual grains and at the boundaries between the sub-grains more accurately. It was found that the experimental images of Kikuchi bands have a significant level of high-frequency noise that appears on radial distributions of the energy Fourier spectrum as a background. The noise component of radial distributions mainly depends on instrumental factors and leads to distortion of the calculated values of the mean spatial frequency. A model of diffraction image pre-processing, which reduces the influence of instrumental factors in determining the characteristics of the crystals under study, is proposed.

It is established that the degree of blurring of the diffraction bands and their intersections in diffraction images is caused by deformations, which are quantitatively described through the average spatial period (frequency) and the area of the radial distribution of the energy Fourier spectrum. When analyzing the parameters of the energy spectrum of Kikuchi patterns, one section of the crystal is used as a reference sample (undeformed one), relative to which the strains in other regions are calculated. It is determined that the maximum values of deformations ($\Delta d/d \sim 3.5 \cdot 10^{-4}$) are typical for local areas, which are usually located at the boundaries between subgrains.

High-resolution X-ray diffractometry and analysis of shape of the diffraction band profiles, which were calculated using the method of discrete two-dimensional Fourier transform of Kikuchi pattern, confirm the correctness of the developed approach for estimation of deformation state of the crystal structure. It is demonstrated that the complex use of the energy Fourier spectrum method in addition to the discrete two-dimensional Fourier transform method creates additional opportunities for determination of the influence of technological parameters on the structural homogeneity and the degree of perfection of

the crystals under study.

The fourth section of the thesis uses the approach tested in section 3 to estimate the magnitude of deformation for crystalline systems of NiCrFe weld with cracks and synthetic diamond (SD), obtained by the temperature gradient method from Fe-Al-C system. A detailed analysis of deformation changes in different crystallographic directions is performed. In particular, for directions $[\bar{5}\bar{1}1]$ $\varepsilon = 0.1255 \times 10^{-3}$, $[\bar{3}1\bar{1}]$ $\varepsilon = 0.1837 \times 10^{-3}$ and $[\bar{2}\bar{1}1]$ $\varepsilon = 0.2443 \times 10^{-3}$.

The developed approach is also applied to the study of deformation changes in welds of NiCrFe alloys with cracks. It is shown that cracks are formed along the boundaries between crystallites. The degree of material mosaicity plays an important role in cracks formation. The influence of such structural disturbances on deformation has been investigated when plotting deformation profiles. It is established that the presence of small-angle boundaries causes accumulation of impurities (carbon and oxygen), which contribute to the formation of precipitates— important factors in the occurrence of cracks.

In the fifth chapter of the thesis a model that explains the change of the deformation state in different crystallographic directions for a set of 6 synthetic diamond crystals, obtained by different technological processes, is developed. It is proposed to determine the deformations of local regions of synthetic diamond crystals on the basis of normalized profiles of Kikuchi band intensity and normalized parameters of the energy Fourier spectrum without the use of reference image. The use of normalized characteristics allowed to determine the values of deformations not only for areas of one crystal, but also for different crystals.

It is established that the normalization of areas S_P and S_{P0} under Kikuchi band intensity profile provides the dependence of S_P and S_{P0} only of the profile shape, and also the possibility of analyzing profiles of different widths for Kikuchi patterns obtained for region of different crystals. The value of deformations ε_{PV} for local regions of diamond crystals, which differ depending on the reflecting crystallographic planes, is obtained. This indicates a certain anisotropy of the crystal lattice deformations. The average value of deformations ε_P is calculated on the basis of the values of deformations ε_{PV} .

The detailed quantitative analysis of deformation state (ε_T) in local regions of a set of

synthetic diamond crystals, calculated using the parameters of the energy Fourier spectra of Kikuchi patterns, is performed. It is shown that the normalization of the frequency reduces the effect of noise and the average background of image. It is determined that the normalized mean spatial radial frequency for the region without deformation is $\overline{v_{N0}} = 0.075 \text{ pixels}^{-1}$. This value is selected as a referent for all Kikuchi patterns and allows you to calculate and compare the values of deformation for regions of different diamond crystals.

A model that allows to correlate the dependence of the normalized parameters of the energy Fourier spectrum with the values of deformation ε_T is proposed. A satisfactory agreement between the values of ε_P and ε_T , which indicates the correctness of the proposed method for determining deformations based on the normalized profiles of the Kikuchi bands and the normalized parameters of the energy spectra of the Kikuchi patterns, is found. The developed model was successfully used for quantitative analysis of deformation characteristics of a set of synthetic diamond crystals.

Key words: multi-beam X-ray diffraction, electron backscatter diffraction, Fourier transform, synthetic diamond crystals, welds of NiCrFe alloys, Ge:Sb crystals, deformations.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ОСНОВНИХ НАУКОВИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Фодчук І.М. Залежність магнітної доменної структури гранатових сполук від структурних параметрів / І.М. Фодчук, В.В. Довганюк, І.І. Гуцуляк, А.О. Коцюбинський, П.М. Литвин, Н.В. Сафрюк, В.П. Кладько, І.М. Сиворотка, О.Ю. Бончик, **М.С. Солодкий** // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2014. – Т. 3(2). – С. 39-45.
2. Borchha M. Structure diagnostics of heterostructures and multi-layered systems by X-ray multiple diffraction / M. Borchha, I. Fodchuk, **M. Solodkyi**, M. Baidakova // Journal of Applied Crystallography. – 2017. – Vol. 50(3). – P. 722-726.
3. Борча М.Д. Визначення локальних деформацій в околі зварного шва нікелевого сплаву за даними енергетичних Фур'є спектрів картин Кікучі / М.Д. Борча, **М.С. Солодкий**, С.В. Баловсяк, І.М. Фодчук, А.Р. Кузьмін, В.М. Ткач, К.А. Ющенко, А.В. Звягінцева // Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – Vol. 19(4). – С. 307-312.
4. Fodchuk I.M. Determination of local deformations and their anisotropy in polycrystalline Ge by electron backscatter diffraction data / I. M. Fodchuk, **M. S. Solodkyi**, M. D. Borchha, S. V. Balovsyak, V. M. Tkach // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2019. – Vol. 41(3). – P. 403-415.
5. Borchha M.D. Features of structural changes in mosaic Ge:Sb according to X-ray diffractometry and electron backscatter diffraction data / M.D. Borchha, **M.S. Solodkyi**, S.V. Balovsyak, V.M. Tkach, I.I. Hutsuliak, A.R. Kuzmin, O.O. Tkach, V.P. Kladko, O.Yo. Gudymenko, O.I. Liubchenko, Z. Świątek // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2019. – Vol. 22(4). – P. 381-386.
6. Borchha M. Determination of structural heterogeneity of crystals from electron backscatter diffraction images with use of the Fourier energy spectrum / M. Borchha, I. Fodchuk, **M. Solodkyi**, S. Balovsyak, Yu. Roman, I. Hutsuliak // Proceedings of SPIE. – 2020. – Vol. 11369. – 1136911.
7. Fodchuk I.M. Local strain distribution in synthetic diamond crystals, determined

by the parameters of the energy spectrum of the Kikuchi patterns / I.M. Fodchuk, S.A. Ivakhnenko, V.N. Tkach, S.V. Balovsyak, M.D. Borchа, **N.S. Solodkii**, I.I. Gutsulyak, A.R. Kuzmin, O.V. Sumaryuk // Journal of Superhard Materials. – 2020. – Vol. 42(1). – P. 1-8.

АПРОБАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- Borchа M. Structure diagnostics of heterostructures and multilayered systems by X-ray multiple diffraction / M. Borchа, I. Fodchuk, **M. Solodkyi**, M. Baidakova, G. Klimko, I. Sedova, R. Sokolov, S. Sorokin, M. Yagovkina // The 13th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2016. Abstract book – Brno, Czech Republic. – 4-8 September 2016. – P. 286.
- Борча М. Структурна діагностика релаксованих і нерелаксованих багатошарових кристалічних систем з використанням багатохвильової дифракції X-променів / М. Борча, І. Фодчук, **М. Солодкий**, О. Кройтор, О. Кшевецький // VII українська наукова конференція з фізики напівпровідників “УНКФН– 7”, Збірник тез. – Дніпро, Україна. – 26-30 вересня 2016. – с. 318.
- Borchа M. The peculiarity of X-ray multi-beam diffraction in heterostructures and multilayered systems / M. Borchа, I. Fodchuk, **M. Solodkyi** // Thirteenth International Conference on Correlation Optics. – Chernivtsi, Ukraine. – 11–15 September 2017.
- Borchа M. Strain analysis of heterostructures and multilayered system by X-ray multiple diffraction / M. Borchа, I. Fodchuk, **M. Solodkyi**, O. Kroitor, O. Kshevetsky, O. Tkach // XVI міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем, Збірник тез. – Івано-Франківськ, Україна. – 15-20 травня 2017. – с. 110.
- Borchа M. Structural diagnostics of Si/SwGe heterostructures by the methods of two and multi-beam x-ray diffraction / M. Borchа, I. Fodchuk, **M. Solodkyi**, V. Kladko, N. Safriuk, O. Liubchenko // The 14th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2018. Abstract book – Bari,

Italy. – 3-7 September 2018. – P. 139.

- Borcha M. Strain distribution in polycrystalline germanium plates from the data of electron backscatter diffraction / M. Borcha, **M. Solodkyi**, I. Fodchuk, S. Balovsyak, V. Tkach // The 14th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2018. Abstract book – Bari, Italy. – 3-7 September 2018. – P. 170.
- Фодчук І. М. Деформаційний стан полікристалічного Ge за даними методу дифракції зворотно розсіяних електронів / І.М. Фодчук, М.Д. Борча, **М.С. Солодкий**, С.В. Баловсяк, В.М. Ткач // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників “УНКФН-8”. Збірник тез. – Ужгород, Україна. – 2-4 жовтня 2018. – с. 471.
- Borcha M. Two- and multi-beam X-ray diffraction diffractometry of Si/SiGe heterostructures / M. Borcha, **M. Solodkiy**, I. Fodchuk, V. Kladko, O. Liubchenko, N. Safriuk // XVII міжнародна фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем “МКФТТПН–XVII”. Збірник тез. – Івано-Франківськ, Україна. – 20-25 травня, 2019. – с. 102.
- Balovsyak S. Determination of the magnitude of local deformations in synthesized diamonds from the data of electron backscatter diffraction // S. Balovsyak, M. Borcha, **M. Solodkyi**, A. Kuzmin, T. Kazemirskyi, V. Tkach // XVII міжнародна фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем “МКФТТПН–XVII”. Збірник тез. – Івано-Франківськ, Україна. – 20-25 травня, 2019. – с. 298.
- **Solodkyi M.** Distribution of local deformation in germanium plates defined by the power fourier spectrum of Kikuchi patterns / **M. Solodkyi**, S. Balovsyak, M. Borcha, I. Fodchuk, A. Kuzmin, V. Tkach // XVII міжнародна фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем “МКФТТПН–XVII”. Збірник тез. – Івано-Франківськ, Україна. – 20-25 травня, 2019. – с.332.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. ЗМІНИ У КРИСТАЛІЧНІЙ БУДОВІ РЕАЛЬНИХ КРИСТАЛІВ ЗА ДАНИМИ МЕТОДІВ БАГАТОХВИЛЬОВОЇ ДИФРАКЦІЇ Х-ПРОМЕНІВ ТА ДИФРАКЦІЇ ЗВОРОТНО-РОЗСІЯНИХ ЕЛЕКТРОНІВ.....	24
1.1. Багатохвильова Х-променева дифракція в кристалах. Особливості та ефекти	24
1.1.1. Кінематична теорія багатохвильової дифракції. Метод Ренінгера.....	26
1.1.2. Динамічний підхід багатохвильової дифракції Х-променів. Випадок ідеального кристалу	29
1.1.3. Випадок реального кристалу. Підхід Такагі-Топена.....	32
1.1.4. Прецизійне визначення міжплощинної відстані та періоду ґратки.....	33
1.1.4.1. Метод Бонда	34
1.1.4.2. Х-променева LLL-інтерферометрія	35
1.1.4.3. Метод Ренінгера.....	36
1.2. Особливості дифракції електронів на відбивання	38
1.2.1. Схема отримання картин Кікучі	40
1.2.2. Визначення деформаційного стану за допомогою методу дифракції зворотно-розсіяних електронів. Сучасний стан проблеми	42
1.2.3. Визначення деформаційного стану за допомогою методу дифракції зворотно-розсіяних електронів. Історичний розвиток	43
1.2.4. Карти орієнтації зерен для представлення даних EBSD.....	47
1.3. Висновки до першого розділу.....	49
РОЗДІЛ 2. БАГАТОХВИЛЬОВІ Х-ПРОМЕНЕВІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ	51
2.1. Вступ.....	51
2.2. Алгоритм розрахунку міжплощинних віддалей за допомогою методу Ренінгера	52

2.3. Об'єкти дослідження	56
2.3.1. Гетероструктура $Al_xIn_{1-x}Sb$	56
2.3.2. Багатошарові системи $Zn_{1-x}Mn_xSe/GaAs$	58
2.4. Застосування методики розрахунку багатохвильової дифракції	60
2.4.1. Умови реалізації випадкової компланарної багатохвильової дифракції зміною складу твердого розчину $Al_xIn_{1-x}Sb$	61
2.4.2. Визначення пружних деформацій і концентрації твердих розчинів за зміщеннями дифракційних піків системи $Zn_{1-x}Mn_xSe/GaAs$	64
2.5. Висновки до другого розділу	69

РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРНОЇ НЕОДНОРІДНОСТІ ПОЛІБЛОЧНИХ КРИСТАЛІВ Ge:Sb ЗА ДАНИМИ КІКУЧІ ДИФРАКЦІЇ ТА ВИСОКОРОЗДІЛЬНОЇ X-ПРОМЕНЕВОЇ ДИФРАКТОМЕТРІЇ

3.1. Вступ.....	70
3.2. Зразки та методи дослідження.....	71
3.3. X-променеві дослідження.....	72
3.4. Оцінка величини локальних деформацій за допомогою аналізу зміни форми і площі поперечного перерізу смуги Кікучі	76
3.5. Розподіл деформації в локальних областях кристалів на основі аналізу картин Кікучі за даними енергетичного спектру.....	82
3.6. Висновки до третього розділу.....	91

РОЗДІЛ 4. ВИЗНАЧЕННЯ ЛОКАЛЬНИХ ДЕФОРМАЦІЙ В КРИСТАЛАХ ЗА ДАНИМИ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ФУР'Є-СПЕКТРІВ КАРТИН КІКУЧІ.....

4.1. Вступ.....	93
4.2. Зразки та методи дослідження.....	95
4.3. Визначення локальних деформацій на основі аналізу профілів інтенсивності смуг Кікучі кристала синтетичного алмаза	97
4.4. Розподіл деформації в локальних областях кристала алмаза за даними енергетичних Фур'є-спектрів картин Кікучі.....	100

4.5. Розподіл деформацій в околі зварного шва нікелевого сплаву за даними енергетичних Фур'є-спектрів картин Кікучі.....	102
4.6. Висновки до четвертого розділу.....	105

РОЗДІЛ 5. РОЗПОДІЛ ЛОКАЛЬНИХ ДЕФОРМАЦІЙ В СИНТЕТИЧНИХ КРИСТАЛАХ АЛМАЗА ІЗ АНАЛІЗУ ПАРАМЕТРІВ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ФУР'Є-СПЕКТРУ КАРТИН КІКУЧІ	107
5.1. Вступ.....	107
5.2. Зразки та методи дослідження.....	108
5.3. Визначення локальних деформацій кристалів шляхом аналізу профілів смуг Кікучі	110
5.4. Визначення локальних деформацій кристалів шляхом аналізу енергетичного спектру картини Кікучі.....	116
5.5. Аналіз розподілу деформацій	122
5.6. Висновки до п'ятого розділу.....	126
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	128
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	131
ДОДАТОК.....	155

ВСТУП

Актуальність теми. Двохвильова X-променева дифракція досить інтенсивно досліджувалась протягом останніх десятиліть теоретично та експериментально і є ефективним неруйнівним інструментом дослідження реальної структури кристалів. Водночас, багатохвильова дифракція X-променів (БХДХП) відрізняється від звичайної (двохвильової дифракції) тим, що одночасно декілька площин знаходяться в положенні відбивання. Проте, метод БХДХП не має такого поширеного/широкого застосування як двухвильова дифракція, хоча аналіз процесів багатохвильової дифракції може надати альтернативні підходи для визначення структурних характеристик зразків. Це, насамперед, пов'язано з труднощами експериментальної реалізації методу, а отже, кількість робіт, в яких метод багатохвильової дифрактометрії використовується для визначення параметрів ґратки реальних кристалів залишається незначною.

Застосування синхротронного випромінювання може докорінно змінити ситуацію. Тому для багатохвильової дифрактометрії виникає необхідність розвитку і створення нових методів та підходів для дослідження структури реальних кристалів, у тому числі і гетероструктур та багат шарових систем. Це необхідно для більш точного визначення параметрів ґратки, хімічного складу та характеру анізотропії розподілів внутрішніх напруг.

Наразі технологічний розвиток новітніх оптоелектронних пристроїв, зокрема, для вирішення проблем створення надчутливих детекторів та квантових комп'ютерів, вимагає застосування нових матеріалів, які здатні забезпечити прогнозовані електрофізичні властивості вирощених на них квантових ям. Багатообіцяючими для вирішення ряду проблем можуть стати багат шарові системи групи $A^{III}B^V$ ($Zn_{1-x}Mn_xSe$) та гетероструктури $A^{II}B^{VI}$ ($Al_xIn_{1-x}Sb$).

Втім, серйозною проблемою при вирощуванні таких матеріалів стає відмінність періоду ґратки підкладки та вирощених структур, що негативно впливає на властивості багат шарових систем. Тому технологічний контроль на етапі процесу вирощування необхідний для забезпечення бажаного результату.

Надійним методом контролю може стати багатохвильова дифракція

X-променів: моделюючи спектри дифракції, можна підібрати режим аналізу, що підходить для кожного окремого шару гетероструктури. Це дозволить ідентифікувати деформації в кожному шарі з урахуванням анізотропії, а також, з високою точністю визначити параметри ґратки.

Отже, розвиток надійних і ефективних методів визначення періодів ґратки на основі методу БХДХП, а також, розробка нових та вдосконалення традиційних методик, серед яких і багатохвильовий метод Ренінгера, та відповідних алгоритмів для розрахунку спектрів багатохвильової дифракції є важливим напрямком у фізиці напівпровідників та нанотехнологій.

В останні роки багатохвильова дифракція електронів (метод Кікучі) також є перспективним методом у процесі структурних досліджень кристалічних матеріалів. Зумовлено це, насамперед, рядом переваг над іншими методами, що базуються на дифракції X-променів та нейтронів. Зокрема, зображення дифракції електронів (картини Кікучі) отримуються від локальних областей зразка з розмірами порядку декілька нанометрів, що дуже важливо при дослідженні неоднорідних за будовою кристалів. Інша особливість методу – електрони взаємодіють з матеріалом сильніше за X-промені та нейтрони.

Проте, переваги методу Кікучі не використовуються в повній мірі і не всі його можливості реалізовані для дослідження структури реальних кристалів, внаслідок складного дифракційного зображення. Застосування цифрового інструменту на основі енергетичного Фур'є-спектру та його параметрів значно полегшують задачу аналізу картин Кікучі, а разом з відповідним програмним забезпеченням дають можливість з високою точністю (~0,01%) визначати зміну міжплощинної відстані, зумовлену структурними порушеннями в кристалі. Також, слід зазначити, що діагностика деформаційного стану кристалів, де при розрахунках використовувався аналіз параметрів енергетичного Фур'є-спектру картин Кікучі, не представлені в літературі. Водночас, існує значна кількість публікацій, в яких метод Кікучі використовується для дослідження локального деформаційного стану кристалічних сполук. Викладений у них матеріал є подекуди фрагментарним і охоплює лише певні процеси або особливості структури.

Дослідження структурних змін в зварних швах NiCrFe сплаву не в повній мірі представлено в джерелах і потребують виявлення певних закономірностей. Дослідження штучних алмазів та алмазоподібних кристалів (Ge:Sb) представлено ширше, однак стосовно підходів до оцінки тонкої структури – не представлено інформації в достатньому обсязі.

Тому удосконалення і розробка нових методів оцінки параметрів структури та деформаційного стану кристалів в локальних областях, а також створення відповідного програмного забезпечення для автоматизованої обробки дифракційних зображень, що базуються на явищах дифракції зворотно-розсіяних електронів є актуальним науковим завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Дослідження, представлені у дисертаційній роботі, виконані відповідно до програм наукової тематики кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, зокрема:

- “Розробка методів прецизійної X-променевої дифрактометрії деформаційних станів епітаксialьних наноструктур з гетеровалентними переходами A₃B₅/A₂B₆” (№ державної реєстрації 0114U003702, 2014-2015 рр.).
- “Структурні та електрофізичні характеристики напівізолюючих кристалів матеріалів A^{II}B^{VI} (CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Zn_xTe) після впливу зовнішніх чинників” (№ державної реєстрації 0116U001451, 2016-2018 рр.).
- “Нові підходи у розвитку структурно-чутливої X-променевої спектрометрії та дифрактометрії складних кристалічних сполук, тонкошарових та нанорозмірних шаруватих систем” (№ державної реєстрації 0119U100731, 2019-2021 рр.).
- “X-променево-оптична томографія полікристалічних мереж біологічних шарів” (№ державної реєстрації 0117U001149, 2017-2019 рр.).

Метою дисертаційної роботи є розвиток теоретичних та експериментальних методів дослідження дво- та багатохвильового спектру розсіяння X-променів (метод Ренінгера) та електронів (метод Кікучі) у різноманітних

кристалічних системах: гетероструктурах та багатошарових системах $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, монокристалах Ge:Sb, штучних алмазах, зварних швах NiCrFe; розробка нових алгоритмів, програмного забезпечення та нових методів аналізу дифракційного спектру кристалів.

Для досягнення поставленої мети було визначено наступні завдання:

1. Удосконалити теоретичні та експериментальні методи для визначення параметрів ґратки в складних кристалічних системах, зокрема, для кожного окремого гетероструктурного шару за допомогою випадкової компланарної або некомпланарної багатохвильової дифракції X-променів.
2. Розробити та вдосконалити алгоритми і програмне забезпечення для розрахунку та аналізу багатохвильових X-променевих дифрактограм.
3. Дослідити багатохвильовий спектр розсіяння X-променів твердих розчинів $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ і $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ з різним вмістом концентрації Al та Mn, відповідно. Встановити їх вплив на зміни структурного та деформаційного станів.
4. Розробити і вдосконалити експериментальні та теоретичні методи для оцінки величини деформації в локальних областях різного роду кристалів (Ge:Sb, NiCrFe, штучні алмази), що використовуються в методі дифракції зворотно-розсіяних електронів.
5. Оцінити можливість практичного використання параметрів енергетичного спектру двомірного Фур'є-перетворення картин Кікучі кристалічних систем (Ge:Sb, NiCrFe, штучні алмази) для визначення середньоквадратичних деформацій у локальних областях окремих зерен та на границях між ними.
6. Проаналізувати і порівняти значення локальних деформацій, отриманих з аналізу зміни форми і площі профілю інтенсивності смуг Кікучі, із значеннями деформацій, отриманими за допомогою аналізу параметрів енергетичного Фур'є-спектру картин дифракції.
7. Розробити та апробувати методики цифрової обробки зображень дифракції зворотно-розсіяних електронів.

Об'єкт дослідження – гетероструктури $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, багатошарові системи $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, монокристал германію легований сурмою Ge:Sb, штучні алмази

синтезовані у різних системах та при різних температурах і тисках, зварні шви сплаву NiCrFe з тріщинами в зоні термічного впливу.

Предмет дослідження – методи і підходи для визначення деформаційного стану та періодів ґраток кристалів; закономірності формування багатохвильових спектрів розсіяння X-променів і електронів твердих розчинів з різним вмістом концентрації добавок та у різних за структурною однорідністю кристалах; особливості розподілу поля напруг у кристалах Ge:Sb, NiCrFe та штучних алмазах.

Методи дослідження: метод багатохвильової дифрактометрії (метод Ренінгера), високороздільні методи X-променевої дифрактометрії за допомогою дифрактометра PANalytical Philips X'Pert PRO, метод дифракції зворотно-розсіяних електронів (метод Кікучі) за допомогою мікроскопу Zeiss EVO 50 XVP, растрова електронна мікроскопія (РЕМ), катодолюмінесцентна спектроскопія, методи цифрової обробки топографічних зображень.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. Для зменшення впливу інструментальних факторів на точність виміру періоду ґратки у складних багат шарових системах $Zn_{1-x}Mn_xSe$ та гетероструктурах $Al_xIn_{1-x}Sb$ використано випадки компланарної (випадкової) і некомпланарної X-променевої дифракції, які реалізуються при зміні стехіометричного складу зразків та використанні синхротронного випромінювання. Для кожного індивідуального шару даних систем підібрано експериментальні умови для реалізації компланарної і некомпланарної багатохвильової дифракції.

2. Встановлено чутливість методу Ренінгера до тетрагонального спотворення елементарної комірки релаксованих та нерелаксованих багат шарових систем. Показано динаміку зміни місцеположень багатохвильових рефлексів, що мають різну поведінку при біаксіальних деформаціях, спричинених структурними особливостями підкладки і вирощеного епітаксійного шару.

3. За даними дифракції зворотно-розсіяних електронів при використанні дискретного двомірного Фур'є-перетворення картин Кікучі та параметрів їх енергетичного Фур'є-спектру відтворено профілі деформації для кристалічних систем (Ge:Sb, NiCrFe, штучний алмаз). Встановлено, що використання середньої

просторової радіальної частоти (періоду) та площі радіального розподілу енергетичного Фур'є-спектру значно підвищує інформативність та однозначність трактування змін у геометрії форми профілю смуг Кікучі. Для аналізу параметрів енергетичного спектру розроблено відповідну методику та програмне забезпечення.

4. Розроблена модель, що пояснює зміну деформаційного стану в різних кристалографічних напрямках для серії із 6-ти кристалів штучного алмазу, отриманих при різних технологічних процесах. Показано, що нормування профілів смуг Кікучі та середньої просторової радіальної частоти енергетичного Фур'є-спектру картини дифракції призводить до визначення локальних деформацій без необхідності використання еталонної картини Кікучі.

5. Розроблено комплексний підхід до підвищення ступеня визначення однорідності та структурної досконалості кристалів із картин дифракції зворотно-розсіяних електронів за допомогою поєднання методів швидкого дискретного двомірного Фур'є-перетворення та аналізу параметрів енергетичного Фур'є-спектру.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані в роботі результати моделювання спектрів багатохвильової X-променевої дифрактометрії відкривають нові можливості для визначення періодів ґратки, їх анізотропії та вивчення структурної недосконалості кристалів, а також можливість їх використання при навчанні нейронних мереж для здійснення швидкої неруйнівної діагностики різних кристалічних систем, гетероструктур та багат шарових систем.

Розроблені підходи для дослідження локального деформаційного стану при аналізі параметрів енергетичного Фур'є-спектру картин Кікучі можна використовувати не тільки для кристалів, що досліджувались в роботі – Ge:Sb, зварні шви сплаву NiCrFe, штучні алмази, але й будь-яких інших, що володіють високою анізотропією деформаційного стану, в малих просторових масштабах. Це дозволить контролювати умови росту, здійснювати стабілізацію фізико-хімічних характеристик в процесі росту, відбраковувати зразки, які в процесі експлуатації можуть змінити свої механічні характеристики.

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав активну участь у постановці задач, обговоренні та інтерпретації результатів в усіх опублікованих у співавторстві робіт [1–17]. В роботі [2] займався моделюванням і аналізом багатохвильових X-променевих дифрактограм. В роботах [3–7] здійснював аналіз отриманих результатів, займався вдосконаленням програмного забезпечення. Автором проведено цифрову обробку усіх експериментально отриманих картин Кікучі, а також здійснено математичні розрахунки в роботах [3–7]. Результати дисертації [8–17] доповідались і обговорювались на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, викладені в дисертації, доповідались і обговорювались на:

13th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging ХТОР 2016, 4-8 September 2016, Brno, Czech.

VII українська наукова конференція з фізики напівпровідників “УНКФН– 7”, 26-30 вересня 2016, Дніпро, Україна.

XVI міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (МКФТТПН–XVI–ICPTTFN), 15-20 травня 2017, Івано-Франківськ, Україна.

Thirteenth International Conference on Correlation Optics, 11–15 September 2017, Chernivtsi, Ukraine.

14th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging ХТОР 2018, 2-7 September 2018, Bari, Italy.

VIII українська наукова конференція з фізики напівпровідників “УНКФН-8”, 2-4 жовтня 2018, Ужгород, Україна.

XVII міжнародна фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем “ МКФТТПН–XVII ”, 20-25 травня 2019, Івано-Франківськ, Україна.

Публікації. У дисертації узагальнено наукові результати, опубліковані у 17 працях, з них – 7 статей у міжнародних та вітчизняних фахових виданнях [1– 7], 10 тез на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях [8–17].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел. Обсяг дисертації – 157 сторінок, включає 63 рисунки, 6 таблиць. Список використаних джерел містить 219 найменувань.

РОЗДІЛ 1.

ЗМІНИ У КРИСТАЛІЧНІЙ БУДОВІ РЕАЛЬНИХ КРИСТАЛІВ ЗА ДАНИМИ МЕТОДІВ БАГАТОХВИЛЬОВОЇ ДИФРАКЦІЇ Х-ПРОМЕНІВ ТА ДИФРАКЦІЇ ЗВОРОТНО-РОЗСІЯНИХ ЕЛЕКТРОНІВ

1.1. Багатохвильова Х-променева дифракція в кристалах. Особливості та ефекти

Тривимірне впорядкування атомів в кристалах й співмірність довжин хвиль Х-променів з міжатомними відстанями призводять до того, що в кристалах може одночасно існувати декілька систем атомних площин, для яких виконується закон Брегга й на яких одночасно дифрагує падаючий Х-промінь, тобто в кристалах може реалізуватися багатохвильова дифракція (рис. 1.1). Така дифракція хоч і зумовлена одним падаючим променем K_0 , але напрямки дифрагованих хвиль K_{hi} будуть різні.

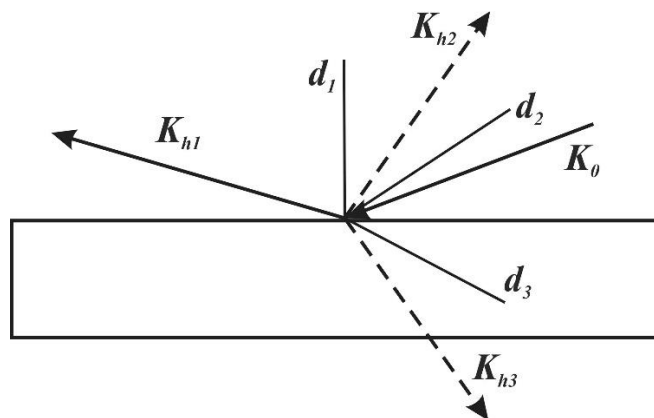


Рис. 1.1. Багатохвильова дифракція в прямому просторі. K_0 – падаюча хвиля, K_{hi} – дифраговані хвилі; d_1 , d_2 , d_3 – перпендикуляри до атомних площин.

Багатохвильову дифракцію Х-променів (БХДХП) поділяють на компланарну і некомпланарну [1]. У випадку компланарної всі дифраговані промені лежать у площині падіння або всі вектори оберненої ґратки лежать в площині, яка перетинає сферу Евальда. У деяких працях вводять поняття систематичної багатохвильової дифракції, коли точки оберненого простору, які беруть участь у дифракції, лежать в одній площині та утворюють коло з радіусом r_0 меншим від радіуса сфери Евальда [1, 2] та випадкової. Умова для першого випадку має вигляд (1.1):

$$r_0 = \frac{g_i g_j |g_i - g_j|}{(2|g_i \times g_j|)} \quad (1.1)$$

для $i \neq j$, де $g_{i,j}$ – вектор оберненої ґратки для площин $(hkl)_{i,j}$.

Оскільки радіус r_0 не залежить від довжини хвилі, то така дифракція відбувається для всіх довжин хвиль випромінювання. Другий випадок (випадкова компланарна дифракція) відбувається тільки на одній довжині хвилі, коли $r_0 = 1/\lambda$.

Щодо некомпланарної дифракції, то в даному випадку вузли оберненої ґратки лежать на сфері Евальда, але не в одній площині і всі вище перераховані випадки для компланарної дифракції можна спостерігати у некомпланарній одночасно.

Уже перші дослідження Евальда [3] в яких розглядалась динамічна взаємодія між розсіяними хвилями, показали, що дифракція Х-променів в кристалі по суті є багатохвильовою, хоча історично першим формулюванням динамічної теорії розсіяння Х-променів є теорія Дарвіна [4]. Пізніше Вагнером і Бергом було відкрито і досліджено ефект локального зменшення інтенсивності дифрагованих хвиль – ефект просвітлення (Aufhellung), який виникає внаслідок багатохвильової взаємодії у кристалі [5, 6]. На відміну від багатохвильової дифракції, де спостерігався ефект просвітлення, Ренінгер спостерігав протилежне – ефект зростання інтенсивності (Umweganregung) заборонених відбивань (222) від алмазу, який виникає внаслідок непрямого збудження дифракційного відбивання, і обумовлений перенесенням дифракційної енергії від сильного відбивання в напрямку (222) в результаті взаємодії між двома рефlekсами [7]. Ефект просвітлення та ефект непрямого збудження відбуваються в геометрії Бреґґа. Ще один цікавий ефект спостерігав Борман, коли досліджував багатохвильову дифракцію, однак, в геометрії Лауе. Наразі він відомий як ефект Бормана і являє собою явище аномального поглинання Х-променів в кристалі [8].

Водночас, кінематична теорія дає можливість передбачити розглянуті ефекти, а також установити залежність кутових положень багатохвильових рефlekсів між періодами ґратки та довжинами Х-променів. Проте, пояснити їх і

розрахувати розподіли інтенсивностей дифрагованого випромінювання можливо тільки на основі динамічного підходу розсіяння X-променів.

1.1.1. Кінематична теорія багатохвильової дифракції. Метод Ренінгера

БХДХП в рамках кінематичної теорії вперше була розглянута Ренінгером [7]. Вважатимемо, що на кристал падає колімований і монохроматичний X-промінь. Кристал встановлений так, що виконується умова трихвильової дифракції – три точки O , A і B оберненої ґратки одночасно лежать на сфері Евальда (рис. 1.2) [9].

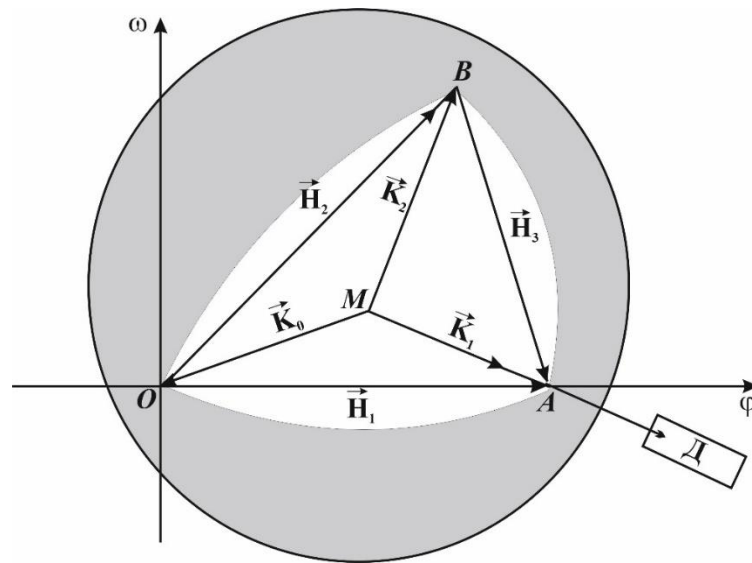


Рис. 1.2. Геометрія багатохвильової дифракції (у нашому випадку трихвильової $N=3$) в оберненому просторі [9].

Хвильовий вектор падаючого променя \vec{K}_0 направлений з центра M в точку O сфери Евальда. Радіус сфери – $1/\lambda$, де λ – довжина хвилі у кристалі. Пучок X-променів дифрагує у напрямку векторів \vec{K}_1 і \vec{K}_2 , точки A і B , відповідно.

Поділ падаючого променя \vec{K}_0 між двома рефlekсами \vec{K}_1 та \vec{K}_2 призводить до послаблення інтенсивності первинного відбивання \vec{K}_1 відносно \vec{K}_0 . Крім того, дифрагований промінь \vec{K}_1 поводитья як падаючий промінь для відбивання \vec{K}_2 , що, в свою чергу, веде до відбивання частини інтенсивності \vec{K}_1 в напрямку \vec{K}_2 . Таке зниження інтенсивності первинного відбивання разом із ослабленням,

спричиненим поділом інтенсивності падаючого випромінювання, називається *Aufhellung* (I_{Auf}) [5,6].

З іншого боку, дифрагований промінь в напрямку \vec{K}_2 буде розглядатися як падаючий промінь для відбивання \vec{K}_1 , що відбиває частину променя в напрямку \vec{K}_1 , тим самим підсилюючи його. Таке підсилення в напрямку \vec{K}_1 називається *Umweganregung* (I_{Umweg}) [7].

Враховуючи написане, інтенсивність первинного відбивання для багатохвильового випадку ($N=3$) у наближенні Ренінгера [7] можна представити наступним чином:

$$J_1^3 = J_0(k_{01} - k_{01}k_{02} - k_{12}k_{01} + k_{02}k_{12}) \quad (1.2)$$

$$k_{ij} = \frac{R_H^z}{\Delta z} \quad (1.3)$$

де J_0 – потужність падаючого променя; k_{ij} – безрозмірні коефіцієнти відбивання X-променів з напрямку \vec{K}_i в напрямок \vec{K}_j , $k_{ij} = k_{ji}$, R_H^z – інтегральна відбивна здатність, Δz – ширина відбивання, відносно осі обертання z .

Тоді загальна інтенсивність, отримана лічильником при обертанні навколо осей ω і φ із врахуванням (1.2) і (1.3) набуде вигляду (1.4):

$$I_{K_1}^{(\omega, \varphi)} = \int J_1^3 d\omega d\varphi = I_1^\omega \Delta\varphi - I_{Auf}^{(\omega, \varphi)} + I_{Umweg}^{(\omega, \varphi)} \quad (1.4)$$

Інтенсивність послаблюється поглинанням і екстинкцією згідно співвідношення (1.5), де μ та σ – коефіцієнти лінійного поглинання і екстинкції, відповідно.

$$I = I_0 \exp[-(\mu + \sigma)t] \quad (1.5)$$

Екстинкція пов'язана з довжиною хвилі співвідношенням (1.6):

$$\sigma = 1/\lambda \quad (1.6)$$

$$\frac{1}{\Lambda_H} = \frac{r_0 \lambda |F_H| X}{V_{zp}} \quad (1.7)$$

Використовуючи екстинційну довжину (1.7), інтегральну відбивну здатність R_H^z записують наступним чином [9]:

$$R_H^z = \frac{I_H^z}{I_0 q_{K_0}} = \frac{\lambda L_z}{\Lambda_H^2} t_{K_i} \quad (1.8)$$

$$t_{K_i} = \frac{V}{q_{K_i}} \quad (1.9)$$

де r_0 – класичний радіус електрона, F_H – структурний фактор, $V_{\text{гр}}$ – об'єм елементарної комірки, X – коефіцієнт поляризації для паралельної та перпендикулярної складових X -випромінювання, t_{K_i} – товщина кристалу, у напрямку падаючого променя, V – об'єм кристалу, q_{K_i} – площа поперечного перерізу кристалу, I_H^z – інтенсивність відбивання \vec{H} інтегрованого по z , L_z – фактор Лоренца, що відповідає обертанню навколо осі z .

Таким чином, враховуючи формули (1.4) та (1.7) – (1.9), можемо записати наступні співвідношення для визначення інтенсивностей I_1^ω , $I_{\text{Auf}}^{(\omega,\varphi)}$ та $I_{\text{Umweg}}^{(\omega,\varphi)}$:

$$I_1^\omega = (I_0 q_{K_0}) (\lambda L_\omega) \left(\frac{t_{K_0}}{\Lambda_1^2} \right) \quad (1.10)$$

$$I_{\text{Auf}}^{(\omega,\varphi)} = (I_0 q_{K_0}) (\lambda L_\omega) \left(\frac{t_{K_0}}{\Lambda_1^2} \right) \left(\frac{t_{K_0}}{\Lambda_2^2} + \frac{t_{K_1}}{\Lambda_3^2} \right) \quad (1.11)$$

$$I_{\text{Umweg}}^{(\omega,\varphi)} = (I_0 q_{K_0}) (\lambda L_\omega) (\lambda L_\varphi) \left(\frac{t_{K_0}}{\Lambda_2^2} \right) \left(\frac{t_{K_2}}{\Lambda_3^2} \right) \quad (1.12)$$

Як вже відзначалося, інтенсивність падаючого потоку послаблюється за рахунок простого поглинання в результаті дифракції. Якщо розглядати тільки падаючий промінь, то з результатів роботи [1], можна визначити ефективний коефіцієнт поглинання μ_e :

$$\mu_e = \mu_0 + Q_{01} / \gamma_0 \quad (1.13)$$

де, μ_0 – звичайний лінійний коефіцієнт поглинання, Q_{01} і γ_0 – лінійний коефіцієнт відбивання та напрямляючі косинуси дифрагованих променів, відповідно.

Другий доданок у (1.13) називають коефіцієнтом вторинної екстинкції, що визначає відносне зменшення потоку випромінювання на одиницю шляху

внаслідок дифракції на мозаїчних кристалах. Первинна екстинкція залежить від товщини блоку і структурного фактору і визначає зменшення потоку випромінювання всередині окремого ідеального кристалічного блоку внаслідок відбивання [1].

Знання поправки на первину екстинкцію для цілого ряду кутів розсіяння є необхідними. Добре відомо, що ширина профілю інтенсивності, залежить від товщини кристалу з поправкою на екстинкцію. Тому знання даних величин і відповідної інтегральної ширини профілю є необхідними для розрахунку зображень багатохвильової дифракції.

1.1.2. Динамічний підхід багатохвильової дифракції X-променів.

Випадок ідеального кристалу

Теорія Дарвіна [4] в поясненні динамічних ефектів для ідеальних та спотворених кристалів не отримала такого поширення як теорії Евальда та Лауе [3,10]. В моделі Евальда середовище розсіювання розглядається як дискретна кристалічна ґратка, у вузлах якої розміщені точкові електричні диполі. Коливання диполів описуються плоскими хвилями з амплітудою

$$A = A_0 \exp[2\pi i(\nu t - \vec{k}_0 \vec{r})] \quad (1.14)$$

де \vec{k}_0 – хвильовий вектор дипольної хвилі, \vec{r} – радіус вектор, який визначає координату вузла кристалічної ґратки, ν – частота коливань. Збудження цих диполів X-променями призводить до випромінювання електромагнітних хвиль.

У 1931 році Лауе [10] переформулював динамічну теорію і запропонував нову модель, яка базується на рівняннях Максвелла, в якій кристал розглядається як простір з періодичною комплексною діелектричною проникністю $\varepsilon(\vec{r}) = 1 + \chi(\vec{r})$, де блохівські хвильові функції з імпульсом, задовільняючий закон Брегга, є розв'язками рівнянь Максвелла.

Співвідношення (1.15) є хвильовим рівнянням, яке описує зміну вектора електричної індукції \vec{D} в кристалічному середовищі.

$$\Delta \vec{D} + 4\pi^2 k^2 \vec{D}(\vec{r}) + \text{rotrot}(\chi(\vec{r})\vec{D}(\vec{r})) = 0 \quad (1.15)$$

де \vec{K} – хвильовий вектор падаючої хвилі, $\chi(\vec{r})$ – поляризуємість середовища. Поляризуємість $\chi(\vec{r})$ будучи неперервною періодичною функцією координат, може бути розкладена в ряд Фур'є:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_m \chi_m \exp(-2\pi i \vec{H}_m \vec{r}) \quad (1.16)$$

де χ_m – компонента поляризуємісті, що пропорційна до структурного фактора F_m , \vec{H}_m – вектор оберненої ґратки. Величина $|\chi_m| \sim 10^{-4} \div 10^{-6}$ є від'ємною.

Розв'язком хвильового рівняння динамічної задачі (1.15) буде блохівська хвиля, яку можна розглядати як плоску хвилю з хвильовим вектором \vec{K} і періодично змінною амплітудою:

$$\vec{D}(\vec{r}) = \exp[2\pi i(vt - \vec{K}_0 \vec{r})] \sum_{m=0}^N D_m(\vec{r}) \exp[-2\pi i(\vec{H}_m \vec{r})] \quad (1.17)$$

Друга інтерпретація блохівської хвилі з урахуванням умови $\vec{K}_m = \vec{K}_0 + \vec{H}_m$, набуде вигляду:

$$\vec{D}(\vec{r}) = \exp[2\pi i(vt - \vec{K}_0 \vec{r})] \sum_{m=0}^N D_m(\vec{r}) \exp[-2\pi i(\vec{H}_m \vec{r})] \quad (1.18)$$

де \vec{K}_m – хвильовий вектор дифрагованих хвиль.

Поляризуємість $\chi(\vec{r})$ грає ту саму роль, що і періодичний потенціал в теорії дифракції електронів [11]. Якщо на кристал падає монохроматична хвиля з частотою ν в напрямку \vec{K}_0 , то в кристалі утворюються пружні хвилі тієї ж частоти в напрямку $\vec{K}_m = \vec{K}_0 + \vec{H}_m$, з амплітудами D_m . Підставляючи хвильове поле в кристалі у вигляді (1.18), для амплітуд D_m із врахуванням $\vec{K}_0 = \frac{1}{\lambda}$, отримаємо наступне співвідношення динамічних рівнянь у вигляді (1.19):

$$\frac{\vec{K}_m^2 - \vec{K}_0^2}{\vec{K}_m^2} \vec{D}_m = \sum_m \chi_{m-n} \vec{D}_{n[m]} \quad (1.19)$$

$$\frac{\vec{K}_m^2 - \vec{K}_0^2}{\vec{K}_m^2} \cong 2\varepsilon_m \quad (1.20)$$

де $2\varepsilon_m$ – резонансна похибка, $\vec{D}_{n[m]}$ – вектор який представляє індукції хвиль n , перпендикулярний хвильовому вектору хвилі \vec{K}_m .

Рівняння (1.19) називають фундаментальним рівнянням динамічної теорії, яке описує хвильове поле в кристалі [12, 13]. Однак система рівнянь (1.19) є векторною і дещо незручною для використання. Тому враховуючи поперечність електромагнітних хвиль, вектори електричної індукції \vec{D}_m і \vec{D}_0 можна розкласти на дві взаємоперпендикулярні компоненти вздовж двох напрямків відносно площини дифракції, в якій розміщені вектори \vec{K}_0 і \vec{K}_m : перпендикулярному – \vec{D}_0^σ , \vec{D}_m^σ (σ -поляризація); паралельному – \vec{D}_0^π , \vec{D}_m^π (π -поляризація). Тоді із фундаментального рівняння (1.19) урахувавши (1.20), отримаємо (1.21):

$$\begin{aligned} (2\varepsilon_m - \chi_0)D_m^\sigma - \sum_{n \neq m}^N \chi_{m-n} [D_n^\sigma (\vec{\sigma}_m \vec{\sigma}_n) + D_n^\pi (\vec{\sigma}_m \vec{\pi}_n)] &= 0 \\ (2\varepsilon_m - \chi_0)D_m^\pi - \sum_{n \neq m}^N \chi_{m-n} [D_n^\sigma (\vec{\pi}_m \vec{\sigma}_n) + D_n^\pi (\vec{\pi}_m \vec{\pi}_n)] &= 0 \end{aligned} \quad (1.21)$$

Умовою існування нетривіального розв'язку системи рівнянь (1.21) є рівність нулю детермінантів, складених з коефіцієнтів при невідомих $D_{m,0}^\sigma$ та $D_{m,0}^\pi$. Розв'язок системи рівнянь (1.21) можна представити як задачу на власні значення ε_0 та власні вектори \hat{E} матриці динамічного розсіяння \hat{G} за співвідношенням (1.22) [12]. Для комплексних матриць великої розмірності така задача розв'язується числовими методами лінійної алгебри [14, 15].

$$\hat{G}\hat{E} = \varepsilon_0\hat{E} \quad (1.22)$$

Розв'язками рівняння (1.22) є $2N$ власних значень ε_0 і $N \times 2N$ значень власних векторів, які є амплітудами хвиль усіх хвильових полів. Тепер для остаточного вирішення задачі, тобто для знаходження всіх амплітуд поля всередині кристалу, а також інтенсивностей дифрагованих і пройдених хвиль, необхідно використати граничні умови, конкретний вид яких залежить від геометричної схеми дифракції [2].

Даний підхід розрахунку (підхід Евальда-Лауе) застосовували більш частіше, оскільки для нього характерна простота основних рівнянь, що описують процеси

розсіяння X-променів на вузлах кристалічної ґратки. Однак, для випадку реального кристалу, система рівнянь (1.22) для опису багатохвильового розсіяння X-променів вже не придатна. Тому використовують інші підходи розв'язку, серед яких підхід Такагі-Топена.

1.1.3. Випадок реального кристалу. Підхід Такагі-Топена

Розвитку динамічної теорії дифракції X-променів присвячено багато праць [1-8, 10-12, 16-24], серед яких варто виділити підхід Такагі-Топена [16,17]. Даний метод виведено з рівнянь Максвелла за умов припущення повільної зміни амплітуди хвилі та вилучення з розгляду дзеркального відбиття (відкидається друга похідна полів за координатою) [13]. Характеристики середовища в хвильовому рівнянні можна врахувати через функцію поляризованості $\chi(\vec{r})$, так як і у випадку ідеального кристалу. Спотворення кристала будемо описувати у вигляді деякого поля зміщення атомних площин $U(r)$, пов'язаного з будь-яким дефектом, причому будемо вважати, що спотворення досить повільно змінюються в просторі, тобто на відстанях порядку довжини екстинкції. Тоді замість координати r необхідно записати $r - U(r)$, тобто

$$\chi(\vec{r}) = \sum_m \chi_m(\vec{r}) \exp\{-2\pi i(\vec{H}_m \cdot (\vec{r} - \vec{u}(\vec{r})))\} \quad (1.23)$$

Якщо кристал характеризується малою деформацією $\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \ll 1$ (тобто

спотворення досить слабо змінюються на відстані довжини екстинкції), то після досить громіздких перетворень рівняння для випадку багатохвильового розсіювання, набуде вигляду (1.24)

$$\begin{cases} \alpha_m E_m^\sigma + \frac{i}{\pi k^2} (\vec{k}_m \vec{\nabla}) E_m^\sigma - \sum_l [E_l^\sigma (\vec{\sigma}_l \vec{\sigma}_m) + E_l^\pi (\vec{\pi}_l \vec{\sigma}_m)] \chi_{l-m}(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H}_{l-m} \vec{U}(\vec{r})} = 0, \\ \alpha_m E_m^\pi + \frac{i}{\pi k^2} (\vec{k}_m \vec{\nabla}) E_m^\pi - \sum_l [E_l^\sigma (\vec{\sigma}_l \vec{\pi}_m) + E_l^\pi (\vec{\pi}_l \vec{\pi}_m)] \chi_{l-m}(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H}_{l-m} \vec{U}(\vec{r})} = 0, \end{cases} \quad (1.24)$$

де α_m визначають локальні відхилення системи площин (m) від точного брегівського положення внаслідок спотворення ґратки.

Система рівнянь (1.24) названа системою векторних рівнянь Такагі [16, 17] і

описує процеси багатохвильової дифракції X-променів в реальних кристалах, що містять одномірне поле зміщень. Вирішення даної системи зводиться до розв'язку диференціальних рівнянь з частинними похідними першого порядку і здійснюється числовими методами [15].

1.1.4. Прецизійне визначення міжплощинної відстані та періоду ґратки

Рішення багатьох задач засновано на точних визначеннях параметрів кристалічних ґраток, які реалізуються за допомогою X-променевого методів. До такого роду завдань відноситься визначення складу і природи багатокомпонентних фаз, що утворюються в твердих розчинах, вивчення розподілів внутрішніх напруг та ізоморфних співвідношень між окремими атомами в кристалічних структурах, оцінка дефектності кристалів і вимірювання коефіцієнтів термічного розширення, так як, будь-які, зміни у складі приводять до зміни всіх або окремих параметрів примітивної ґратки. Тому періоди ґратки стараються визначати з максимально можливою точністю.

На даний час накопичено чималий об'єм інформації про методики визначення параметрів ґратки, а також про підходи і способи покращення точності їх визначення [25-44]. Методи вимірювання поділяються на абсолютні, або як ще їх називають – прямі та відносні (диференціальні). До перших належать методи, що дозволяють визначати період ґратки безпосередньо, наприклад, у відношенні до фіксованої довжини хвилі X-променів. Методи другої групи порівнюють параметри ґратки досліджуваного об'єкту з еталоном, параметр ґратки якого відомий. Для досягнення максимальної коректності у визначенні періодів ґратки, насамперед, потрібно дотримуватись певних умов, до яких відносяться використання дифракційних площин (ліній), що лежать в прецизійній області кутів Бреґга ($\theta > 60^\circ$, тобто відносна похибка у визначенні міжплощинної відстані $\Delta d/d$ зменшується зі збільшенням кута дифракції θ), а також використання точних експериментальних установок, які б зводили до мінімуму похибки вимірів.

Поняття прецизійної області кутів можна ввести за допомогою закону Вульфа-Бреґга (1.25) з якого слідує, що похибка визначення міжплощинної відстані d

залежить від правильності і точності значень застосованої довжини хвилі λ та брегівських кутів θ .

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.25)$$

Довжини хвиль характеристичного випромінювання відомі з точністю $\Delta\lambda/\lambda$ зазвичай від 10^{-5} до 10^{-6} , зокрема, для $\text{CuK}_{\alpha 1}$ довжина хвилі відома з точністю $\Delta\lambda/\lambda=2.5 \cdot 10^{-7}$ [45], тому періоди ґратки не можуть бути визначені з точністю, що перевищує точність вимірювання довжини хвилі. Разом з тим, для кожного визначеного параметра ґратки, які зустрічаються у літературних джерелах, невідомо чи враховано усі необхідні поправки. Наприклад, для методу Бонда – це заломлення, кутова залежність множника Лоренца, осьова розбіжність, відхилення вектора дифракції від площини перпендикулярної до осі гоніометра [46-49]. Також важливою поправкою, яка впливає на прецизійність структурних досліджень є термодифузійне розсіювання X-променів, однак при звичайних (непрецизійних) дослідженнях його можна не враховувати [12, 50].

Аналізуючи результати робіт [25-47], можна зробити висновок, що точність визначення параметрів ґраток a або міжплощинних віддалей d різними методами, суттєво відрізняється. Наприклад, використовуючи відносні методи, отримані значення $\Delta d/d \sim 10^{-7} - 10^{-8}$. Що стосується абсолютних, то для більшості методів точність визначення параметрів ґратки $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$.

На сьогоднішній день, розвиток напівпровідникової галузі неможливий без створення оригінальних методів визначення періодів ґраток, точність яких була б на рівні $10^{-7} - 10^{-8}$. Тому розробка нових та удосконалення вже відомих X-променевих методів є актуальною задачею для науковців, оскільки методи X-променевої дифрактометрії дозволяють отримувати інформацію про багаточастотну структуру і надґратки, яка недоступна для інших методів.

Далі розглянемо декілька перспективних методів визначення періодів ґратки.

1.1.4.1. Метод Бонда

У роботі [30] Бондом запропоновано підхід для вимірювання параметру ґратки монокристалів. Даний підхід дає точність визначення $\Delta a/a \leq 10^{-6}$ [25, 39].

Основною величиною, що вимірюється при цьому являється кут відбивання θ , який зв'язаний з довжиною хвилі λ та міжплощинною відстанню d за законом Вульфа-Брегга (1.25). Внаслідок того, що тут вимірюється кутове положення дифрагованого пучка, а не його інтенсивність, то деякими похибками по визначенню θ можна знехтувати: центрування зразка, ефекти поглинання і т.д. Однак, деякі все ж є дуже вагомими, які необхідно враховувати – температура, поляризаційний фактор Лоренца, розбіжність первинного пучка та його зміщення відносно нормалі до площини [48, 49]. Також слід зауважити, що при розвиненій мозаїчній структурі кристалу, яка вносить вагомий вклад в розширення кутового розподілу інтенсивності дифрагованих променів, падає точність визначення періоду ґратки.

1.1.4.2. X-променева LLL-інтерферометрія

Перші роботи по дослідженню X-променевої LLL-інтерферометрії [51, 52] були представлені Бонзе і Хартом, в яких продемонстровано новий підхід, що має високу чутливість до порушень кристалічної ґратки. Розроблені ними перші X-променеві LLL-інтерферометри виготовлялись із монокристалів Si шляхом здійснення одного або двох прорізів, в результаті чого отримували декілька (дві або три) плоскопаралельні пластини, розміщені на спільній основі. До таких пристроїв можна віднести розбірні інтерферометри, які, в свою чергу, поділяються на інтерферометри з роздільним розташуванням (рис. 1.3а) кристалу монохроматора та асиметричним (рис. 1.3б) [53].

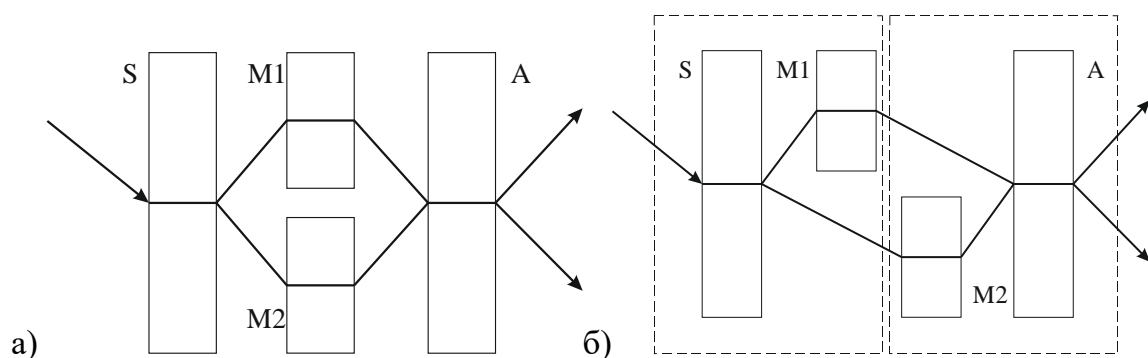


Рис. 1.3. Схематичне зображення розбірних інтерферометрів: а) із роздільним кристал монохроматором; б) асиметричним; S – розщеплювач, M – дзеркало, A – аналізатор [53].

Результати прецизійного визначення періоду ґратки із застосуванням інтерферометричних методів дослідження наведені в роботах [28, 54-57]. Зокрема, в роботі [55] вимірювання параметра ґратки кристалів Si здійснені з точністю – $3 \cdot 10^{-9}$.

1.1.4.3. Метод Ренінґера

Зацікавленість багатохвильовим розсіянням X-променів значно зростає з появою ефекту просвітлення (*Aufhellung*) [5, 6] та ефекту непрямого збудження відбивань (*Umweganregung*) [7], що лягли в основу методу Ренінґера, який вперше експериментально дослідив процеси багатохвильової дифракції. Геометрія експерименту представлена на рис. 1.4.

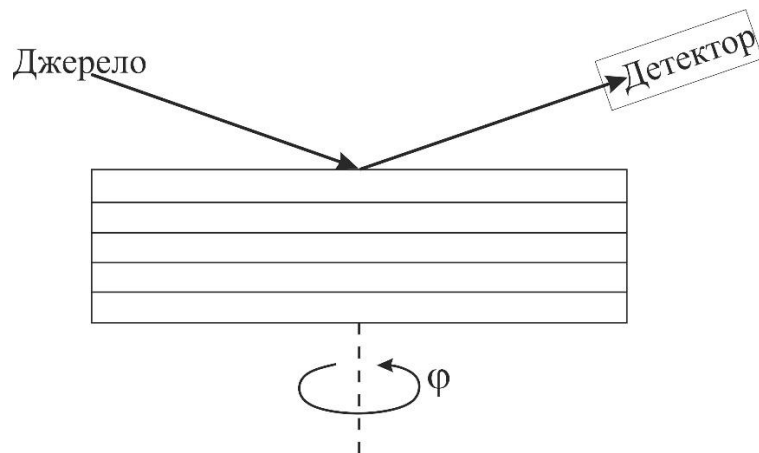


Рис. 1.4. Схема експерименту методу Ренінґера [1].

В даному методі для реалізації умов багатохвильової дифракції, кристал спочатку встановлюють так, щоб одна система кристалографічних площин відповідала простому випадку Брегга і постійно перебувала у цьому відбиваючому положенні G_I (первинний рефлекс) з вектором оберненої ґратки H_I . Детектор встановлюється у відповідне положення для реєстрації дифрагованого випромінювання (G_I) і залишається нерухомим. При таких умовах досліджуваний кристал має тільки один поворотний ступінь вільності: поворот кристала навколо вектора оберненої ґратки H_I таким чином, щоб не вивести його із відбиваючого положення G_I , але водночас привести другі системи атомних площин у положення відбивання. Часто даний поворот називають азимутальним і позначають через φ .

Кут Брегга θ в даному випадку зберігає своє значення і може мінятися лише в малих межах порядку кутової ширини області повного дифракційного відбивання. Взаємодія між дифрагованими променями всередині кристалу змінює інтенсивність відбивання G_I , наприклад, підсилення інтенсивності для забороненого рефлексу, яке відбувається внаслідок перекачки однієї дифрагової хвилі в іншу та зменшення інтенсивності, якщо налаштуватись на дозволений рефлекс.

Слід також зауважити, що проведення сканування відносно вектора дифракції основного рефлексу виконати дуже складно, оскільки більшість навіть сучасних установок не дозволяють задати такий режим обертання зразка. Тому часто сканування проводять відносно нормалі до поверхні кристалографічної площини.

Значною перевагою даного методу є те, що на відміну від інших, точність визначення міжплощинної відстані залежить тільки від правильного знаходження кутової відстані між піками на багатохвильовій дифрактограмі. Це пов'язано з малим впливом умов експерименту, а систематичні похибки, притаманні більшості методів, для багатохвильової дифракції незначні [1, 34, 38]. Ще один вагомий плюс даного методу в тому, що така дифракція спостерігається у малому діапазоні кутів азимутального обертання зразка, тому це дає додатковий дуже чутливий метод контролю спотворень кристалічної ґратки, що дозволяє з високою точністю вимірювати абсолютні значення параметрів ґратки ($10^{-4} - 10^{-6}$ Å) [2].

На даний час метод Ренінгера є одним із основних методів для вивчення багатохвильової дифракції за Бреггом [36, 42, 43, 58-73]. Його застосування можливе не тільки для кристалів кубічної сингонії, але й для гексагональних і тетрагональних кристалічних ґраток [59, 61]. Зокрема, дана схема використовується для прецизійного визначення параметру ґратки [36, 37, 63-69] та прямого визначення фази структурного фактору [23, 70-72]. Наприклад, в [67] на зразках Si (001) застосовували багатохвильову X-променеву дифракцію як нетрадиційний метод для отримання спотворення параметра ґратки підкладки внаслідок традиційного осадження тонкої плівки. Подібним чином проаналізовано

структурні властивості епітаксійних шарів структур InGaP/GaAs (001) за допомогою трихвильової техніки, яка інформує про однорідність азимутального епітаксійного шару [68]. В роботах [23, 70] авторами експериментально виявлено цікаву властивість непрямого збудження забороненого рефлексу, яке полягає в тому, що багатохвильові ефекти проявляються на дуже великій кутовій відстані від точного значення азимутального кута для багатохвильової дифракції.

У роботі [71] за допомогою ренінгерівського сканування здійснювався аналіз фаз структурного фактору в чистих та легованих монокристалах гексагідрат сульфату нікелю $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вимірювання фази здійснювалося для отримання інформації про внутрішні напруги в легованих кристалах, які, в свою чергу, є значною перешкодою для стандартних методів дифракції, що сприйнятливі лише до амплітуд структурних факторів, наприклад, порошкова дифракція.

Для епітаксіальних структур багатохвильова дифракція використовувалась тільки в декількох дослідженнях, де параметр ґратки і поля деформацій були знайдені за кутовим положенням багатохвильових піків на діаграмі Ренінгера [42, 59-61, 65, 68, 73, 74]. Результати роботи [59] демонструють, що в спотворених епітаксіальних структурах, напівширина θ -сканів дуже чутлива до структурної досконалості і залежить від типу трихвильової комбінації. Також авторами виявлено вплив типу дислокаційної структури на уширення θ -сканів.

Аналізуючи результати робіт [58-74], можна зробити висновок, що ефекти багатохвильової дифрактометрії у реальних кристалах вивчені недостатньо, тому їх дослідження представляє значний інтерес.

1.2. Особливості дифракції електронів на відбивання

На сьогодні відома значна кількість різноманітних методів дослідження дефектної системи і структури моно- і полікристалічних матеріалів. Зокрема, за допомогою X-променеви методів визначають густини дислокацій, концентрації мікродефектів, їх тип, отримують кількісні оцінки ступеня структурної досконалості – інтегральні значення величини деформації, кутову розорієнтацію між окремими фрагментами структури, радіус згину атомних площин

тощо [13, 75-77]. Водночас, дифракція зворотного розсіювання електронів (EBSD, метод Кікучі) є ефективним методом визначення локального деформаційного стану [78-95], а також володіє широкими можливостями, включаючи визначення кристалографічної орієнтації зерен та кутової розорієнтації між ними [83,85,98, 99], ідентифікації фаз та дислокаційної структури [92,94,96,97]. Цей список можна продовжувати, оскільки повне коло застосувань значно ширше.

Вперше теоретичне пояснення електронної дифракції дано Нішікавою і Кікучі на зразках слюди [100], від яких були отримані картини дифракції. Цей метод детально обговорювався Блекманом і Пешлі [101], коли вони отримали дифракційні зображення і назвали їх “ширококутові відбивання картин Кікучі”. Однак, довгий час метод Кікучі залишався академічним і лише в останні два десятиліття за рахунок стрімкого розвитку комп’ютерних технологій став широко застосовуватися у дослідженнях.

Основними перевагами методу є те, що взаємодія електронів з поверхнею зразка сильніша за X-промені та нейтрони і зображення дифракції електронів (картини Кікучі) отримуються від локальних областей зразка, через що він широко використовується поряд з іншими методами дослідження матеріалів. Зокрема, метод Кікучі дає можливість отримувати дифракційні зображення від локальних областей зразка розмірами декілька нанометрів. Також EBSD використовується для ідентифікації невідомих фаз. У цьому випадку інформація про елементний стан зразка, що отримана переважно за допомогою енергодисперсійного спектрометра, аналізується разом з кристалографічною інформацією отриманої за допомогою методу Кікучі. Такий підхід дозволяє визначити фазу із бази даних відразу за двома параметрами. Крім того, зображення дифракції зворотного розсіювання електронів (картин Кікучі) дозволяють розділити фази однакового елементного складу, але різної кристалографічної структури. Перераховані переваги із відповідним програмним забезпеченням надають потужний інструмент для дослідження різноманітних структур.

На сьогоднішній день вдосконалення уже відомих і створення нових підходів та методів обробки зображень дифракції зворотно-розсіяних електронів є дуже

актуальною задачею, оскільки даний метод представляє значний інтерес у дослідженнях локальних механічних властивостей тіл, завдяки яким можна передбачити макropоведінку. Це дозволить встановити взаємозв'язок між локальними та інтегральними властивостями зразка та підвищити його експлуатаційні можливості.

1.2.1. Схема отримання картин Кікучі

Отримання картин дифракції відбитих електронів здійснюється за допомогою растрового електронного мікроскопа. Для цього відполірований зразок нахиляють під кутом близько 70 градусів по відношенню до горизонталі, і спрямовують електронний тонко сфокусований зонд в потрібну точку на його поверхні [102]. Пружна взаємодія падаючого пучка змушує електрони відхилятися від цієї точки й розсіюватися на кристалічних площинах ґратки. В результаті дифракції стаціонарного пучка електронів високої енергії на площинах атомів ґратки кристала, що задовільняються умові Брегга, утворюються 2 конусоподібних пучка дифрагованих електронів для кожного сімейства кристалічних площин (рис. 1.5).

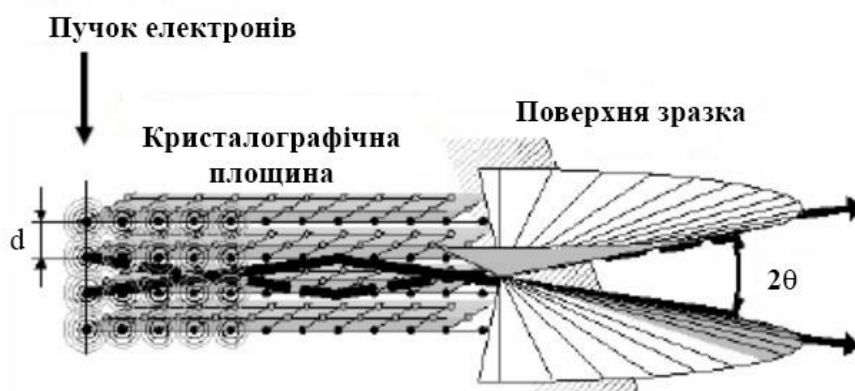


Рис. 1.5. Формування дифрагованих конусоподібних пучків електронів для сімейства кристаліграфічних площин [103].

Пучки можна зареєструвати, розмістивши на їхньому шляху люмінофорний екран, а слідом за ним – високочутливу камеру для спостереження (CCD камеру). Перетин пучків електронів з екраном проявляється у вигляді тоненьких смуг, які називають лініями Кікучі і відповідають певній групі кристаліграфічних площин

(рис. 1.6). Кутова ширина смуги Кікучі $\{hkl\}$ є подвоєним бреггівським кутом θ_{hkl} . Геометрія картини Кікучі може бути інтерпретована як гномонічна проекція кристалічної ґратки на плоский екран люмінофора. Точка падіння первинного пучка на поверхню зразка є центром проєкції.

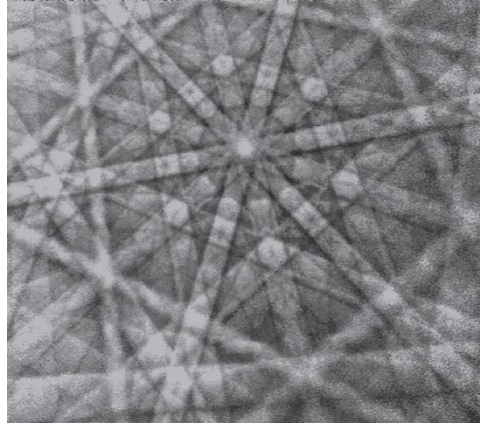


Рис. 1.6. Зображення дифракції відбитих електронів (картина Кікучі) з енергією 20 кеВ від зразка кадмію [102].

Правила погасання рефлексів визначаються структурним фактором досліджуваного кристалу. Зменшення прискорюючої напруги U , приводить до збільшення ширини полоси, яка в першому наближенні рівна $\theta_{hkl} \sim 1/U^{1/2}$.

Дана геометрична модель і таке кінематичне наближення не пояснюють точного розподілу інтенсивності в картинах Кікучі. Щоб повною мірою дати кількісний опис розподілу інтенсивності, необхідно скористатися динамічною теорією дифракції електронів [11, 102, 104].

З використанням розширених динамічних розрахунків в багатохвильовому наближенні методом блохівських хвиль [104, 105], було отримано хорошу відповідність між експериментальними і теоретично розрахованими картинами дифракції. Наведені співвідношення в [105] дозволяють моделювати лінії Кікучі по інтенсивності та товщині. Дану теорію модифікують, використовуючи різні наближення та експериментальні дані, що було здійснено в ряді робіт. Окрім цього деяким авторам вдалося включити дифузну складову.

1.2.2. Визначення деформаційного стану за допомогою методу дифракції зворотно-розсіяних електронів. Сучасний стан проблеми

Інформація про деформаційні поля в окремих областях досліджуваних матеріалів має широке коло застосування. Зокрема, техніка деформування напівпровідників стала важливим методом для зміни електричних та оптичних властивостей матеріалів [106-109]. Наприклад, сучасні мікропроцесори використовують напружені кремнієві канали для підвищення мобільності носія заряду [106], а індуковані деформацією поляризаційні поля в структурах з квантовими ямами групи III-V відіграють важливу роль у характеристиках випромінювання світлодіодів [108]. Однак, застосування даних технік неможливе без методів, роздільна здатність, яких знаходиться в нанометровому масштабі.

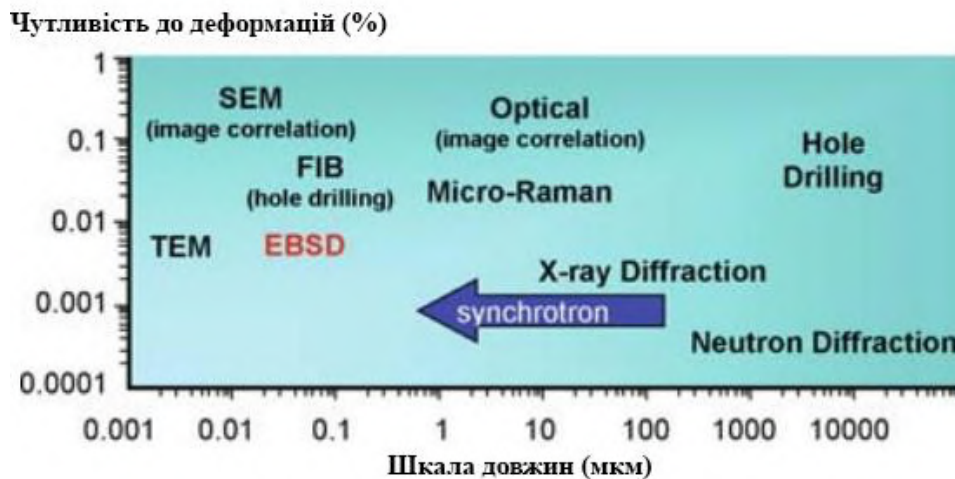


Рис. 1.7. Приблизні масштаби довжини (роздільна здатність) та чутливість різних методів дослідження кристалів до деформацій [110].

Серед різних методик, які можуть бути використані для вимірювання деформації, можна віднести методи X-променевої та нейтронної дифракції, але чи не єдиним інструментом, здатним вимірювати деформацію в нанометровій шкалі є метод дифракції зворотно-розсіяних електронів на основі СЕМ (скануючий електронний мікроскоп). Хоча методи X-променевої та нейтронної дифракції є чутливими до деформацій, і розвинені доволі добре, їх просторової роздільної здатності не достатньо для повного дослідження мікроструктури та її локальних змін (рис. 1.7).

1.2.3. Визначення деформаційного стану за допомогою методу дифракції зворотно-розсіяних електронів. Історичний розвиток

Поява в 60-х рр. перших комерційних скануючих електронних мікроскопів, створила нові можливості для вивчення дифракції електронів і застосування методу Кікучі для дослідження деформації. Згодом описана нова дифракційна техніка ЕСР (електронно-каналні діаграми), що реалізується шляхом розкачування електронного пучка біля точки на поверхні зразка з використанням модифікованих скануючих котушок [111]. Всі ранні праці, базувалися на ЕСР зображеннях, і були зосереджені на відпалених структурах [112]. Однак, методика не набула великої популярності так як методи X-променевої дифракції, оскільки результати не співставлялися із величиною густини дислокацій. Але з часом використання еталонних зразків (зразки з відомим деформаційним станом), в методі EBSD, дозволило визначати параметри розмиття зображень, які еквівалентні пластичним деформаціям, тому їх аналіз дозволяв визначати локальний деформаційний стан матеріалів.

Метод Кікучі активно застосовували для дослідження суперсплавів [113], а також для розрізнення деформованих і рекристалізованих зерен [114]. Можливість такого аналізу забезпечувалася одночасним зняттям карт орієнтацій зерен та локалізації деформацій. В цей період, якість зображень не використовується так часто для визначення деформацій в кількісному значенні.

Незважаючи на певний успіх ЕСР, точний аналіз параметрів ґратки або пружних деформацій за допомогою вимірювання позицій краю смуги Кікучі через закон Бреґга виявився невдалим. Насамперед, це пов'язано з тим, що відсутні Кікучі лінії досить високого порядку [115]. Індексация картин все ще здійснювалася вручну з використанням сферичних карт [116].

У роботі [117] авторами на базі EBSD, створено підхід для визначення параметру ґратки за допомогою HOLZ-кілець (кілець Лауе зони вищого порядку). Однак, при використанні HOLZ-кілець (рис. 1.8), виявлено обмежену чутливість при вимірюванні деформації, і ці кільця швидко видаляються пластичною деформацією, тому метод був не дуже загальним. Кільцеподібні особливості

навколо осей зони можуть бути дуже характерними для певних фаз експериментальних моделей EBSD [118]. Це може бути корисним для високоточної фазової перевірки на додаток до інших методів. Варто відмітити, що авторами роботи [119] досліджувалась поява HOLZ-кілець на зображеннях дифракції зворотного розсіювання електронів молибдену. Тут більш детально досліджувалось кільце-HOLZ типу [100] в залежності від прискорювальної енергії, а також визначався параметр ґратки.

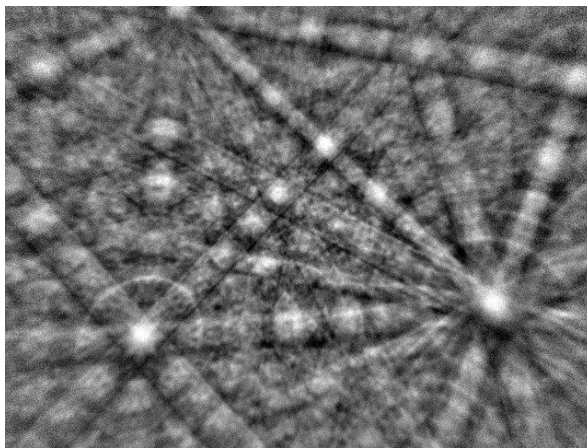


Рис.1.8. Кільця-HOLZ, утворені з різних Лауе зон зразка Cr_{23}C_6 [118].

Зміна різкості та контрасту картин дифракції є тонким ефектом, і проявляється втратою чіткості ліній Кікучі, що, в свою чергу, пов'язана з деформаціями [94]. Водночас, якщо просканувати електронним пучком область однорідних деформацій, то змін у ширині ліній Кікучі не спостерігатиметься (рис. 1.9а). Однак, при опроміненні області з неоднорідними деформаціями, слід очікувати нерівномірний розподіл кутів Брегга, а також і ліній Кікучі (рис. 1.9б), відповідно [120]. Можна сказати зображення втрачає якість. Аналіз “якості” (контраст, різкість) зображень дифракції за допомогою дискретного двомірного Фур'є-перетворення дозволяє отримати інформацію про ступінь деформації в локальних областях. Такий підхід використовується і вдосконалюється різними вченими і по сьогоднішній день [121-123]. Тому новітні методи дослідження деформаційного стану почали прив'язувати саме до програмної обробки зображень.

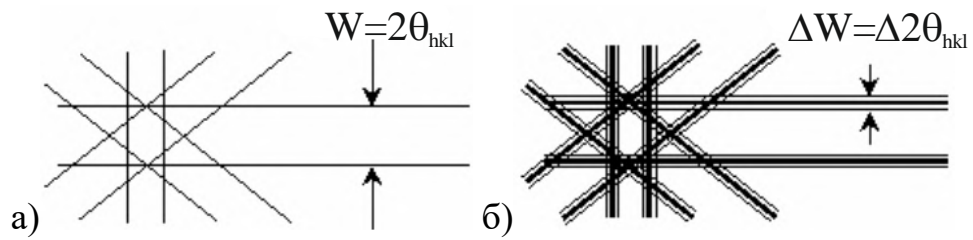


Рис. 1.9. Вплив градієнту пружних деформацій на ширину смуги Кікучі [120].

Застосування Фур'є-перетворення дозволяє здійснювати обробку зображення в частотному просторі, а знання деяких закономірностей дозволяє фільтрувати картину від шумів (рис. 1.10). При цьому вважається, що низьким просторовим частотам відповідають точки поблизу початку координат Фур'є-перетворення – основний зміст зображення (повільно-змінюючі компоненти зображення, наприклад, повільна зміна яскравості великих об'єктів), а високим просторовим частотам – різка зміна яскравості, такі як шум [124-126]. Візуалізоване Фур'є-перетворення в системі координат просторових частот містить інформацію про ступінь розмиття картини Кікучі. Вводячи поняття спектру інтенсивності (площа під Фур'є-перетворенням) визначають його кореляцію із значеннями пластичної деформації. Перевагами Фур'є-перетворення є також можливість виділення окремих компонент Фур'є-спектру. Однак, границя деформаційної чутливості такого методу залишається низькою 0.1 – 1%.

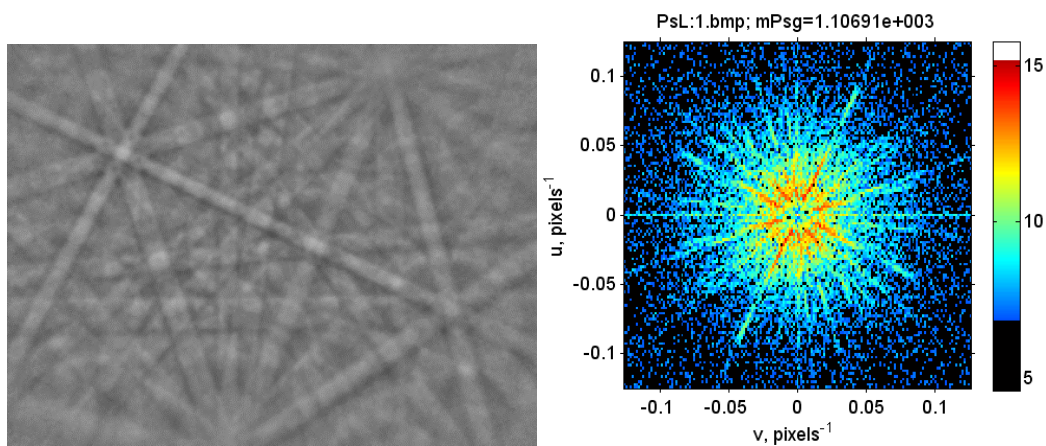


Рис. 1.10. Картина Кікучі та відповідний енергетичний Фур'є-спектр в просторових координат u , v (в логарифмічному масштабі) ділянки зразка Ge:Sb [127].

Важливий метод, який використовується для автоматизації процесу індексації дифракційних картин є перетворення Хафа. В цьому підході введено поняття якості зображення (IQ), яке чутливе до орієнтацій зерен, локальних змін в напрямку нормалі до поверхні та її забруднення, однак чутливість до деформацій також не перевищує значень в 0.1% [128].

Також успішною групою підходів є дослідження пружної деформації через зміни міжплощинних кутів, а отже, визначення компонентів тензору пружних деформацій, відповідно. Це можна виконати за допомогою впровадження функції крос-кореляції. Дана функція дає можливість визначати зміщення через порівняння картини дифракції зворотньо-розсіяних електронів з еталонною картиною, що отримана з відомим деформаційним станом у кристалі [129, 130]. Зміщення визначаються для ряду областей інтересу ROI (Region of Interest). Як і для різних інших програм аналізу зображень, зсуви визначаються автоматично за допомогою крос-кореляційного аналізу і можна отримати чутливість у кілька сотих пікселя, хоча це залежить від якості зображення. Зсуви картин можна пов'язати з характером зміни деформації ґратки [88, 129, 131, 132].

Експериментальне вдосконалення підходу висвітлено в працях [88, 132-134]. Зокрема, Вілкінсоном, змінено геометрію експерименту – використано камери з великим кутом захоплення [134]. Це забезпечило високу роздільну здатність та високу чутливість до деформацій $\sim 10^{-4}$. Окрім Вілкінсона слід звернути увагу ще на два значних вдосконалення крос-кореляційного підходу. Перший – це використання надійного ітеративного аналізу, що дозволяє зменшити вплив зовнішніх вимірювань зсуву на результат деформації. Другий – використання повторного картографування тестової картини для усунення значних ротацій ґратки, які спричинюють значні похибки у визначенні малих пружних деформацій [88, 132, 133].

В роботі [135] запропоновано альтернативний до крос-кореляційного аналізу підхід – 3D-перетворення Хафа, без використання еталонної картини. Такий підхід хоча й підвищує точність виміру на відміну від стандартного перетворення Хафа, однак, асиметрія профілю Кікучі смуг та сторонні шуми вносили значні похибки в

результати.

Найбільш значною проблемою в картографуванні деформації залишається так звана “проблема еталонного зразка”. Суть проблеми в наступному: у багатьох випадках на зразку існує місце, з якого можна отримати еталонний зразок без деформації (наприклад, на значній відстані від деформованої області), однак, це не завжди так, і тому виміряні деформації представляють собою відхилення від невідомого стану деформації в місці, в якому була отримана еталонна картина. Щоб усунути таку проблему авторами здійснено багато спроб її обходу. Одним з них є підхід запропонований в [136]. Проте, він зазнав значної критики головним чином через відсутність точності, а також за слабку чутливість до різного роду аберацій та зміни геометрії детектора.

1.2.4. Карти орієнтації зерен для представлення даних EBSD

Дифракція зворотного розсіювання електронів (EBSD) є потужним інструментом для кількісної характеристики мікроструктури матеріалу. В зразках, в яких кристалічна структура відома, метод Кікучі переважно використовують для відображення орієнтації кристалів за допомогою комп’ютерних програм. При аналізі зображень використовується перетворення Хафа, яке дозволяє автоматично визначати положення смуг Кікучі [128, 137]. Далі обчислюються кути між площинами, які відповідають смугам Кікучі і порівнюються з кутами для вже відомої кристалічної структури. Найкращий збіг між кутами дозволяє проіндексувати зображення і, відповідно, розрахувати орієнтацію кристалу. На картах орієнтації, підготовлених таким чином знаходиться велика кількість інформації, за допомогою якої просто визначити розорієнтацію між сусідніми блоками/зернами.

Орієнтацію зразка відносно кристалу, де кожна кристалічна структура має певну орієнтацію, краще всього описувати орієнтаційною матрицею [138]. Відповідна матриця може бути представлена через кути Ейлера, де кожний кут описує обертання навколо характеристичної осі.

Вводячи систему координат зразка та кристалографічну систему координат,

орієнтація описується як позиція кристалографічної системи координат відносно системи координат зразка. Системи координат обертаються навколо різноманітних осей поки не співпадають одна з одною. Для побудови орієнтаційної матриці використовують підхід Бунге, де три кути Ейлера (φ_1 , Φ , φ_2) характеризують наступні обертання: φ_1 – поворот навколо осі z ; Φ – обертання навколо осі x ; φ_2 – повторне обертання навколо осі z [139]:

$$O = R_{z(\varphi_2)} R_{x(\Phi)} R_{z(\varphi_1)} \quad (1.26)$$

$$R_z = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, R_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

Тут O , R_z , і R_x – матриці обертання. На рисунку 1.11 показано використання підходу Бунге.

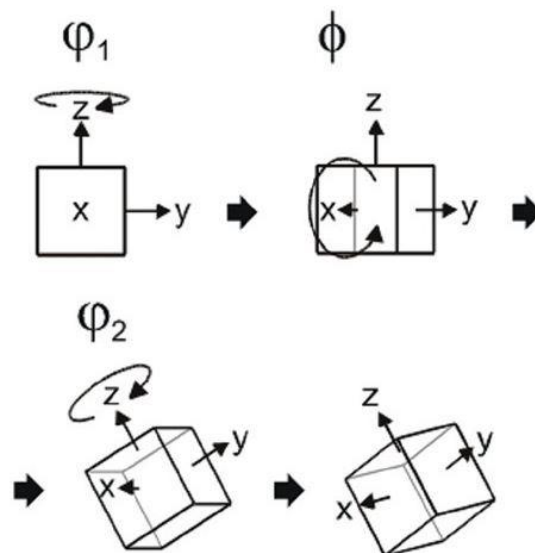


Рис. 1.11. Кути Ейлера і зв'язані з ними обертання [140].

Найпростіший спосіб візуалізувати кути Ейлера – це використовувати кольори, зіставлені на стереографічний трикутник. Однак, існують деякі недоліки. Одним з них є те, що невеликі зміни орієнтації не відповідають невеликим варіаціям кольорової гами, що викликає плутанину під час перегляду карт Ейлера.

Для подолання цих недоліків використовується друга схема – інверсні полюсні фігури IPF (Inverse Pole Figure). Інверсні полюсні фігури, як правило, також будуються у вигляді трикутника, де кожному з кутів призначається колір.

Присвоєння кольорів виконується на основі певної орієнтації кристала і обраного напрямку перегляду. Зазвичай розміщення кольорів відповідає наступним напрямкам: червоному кольору – $\langle 100 \rangle$, зеленому – $\langle 110 \rangle$ і синьому $\langle 111 \rangle$ (рис. 1.12).

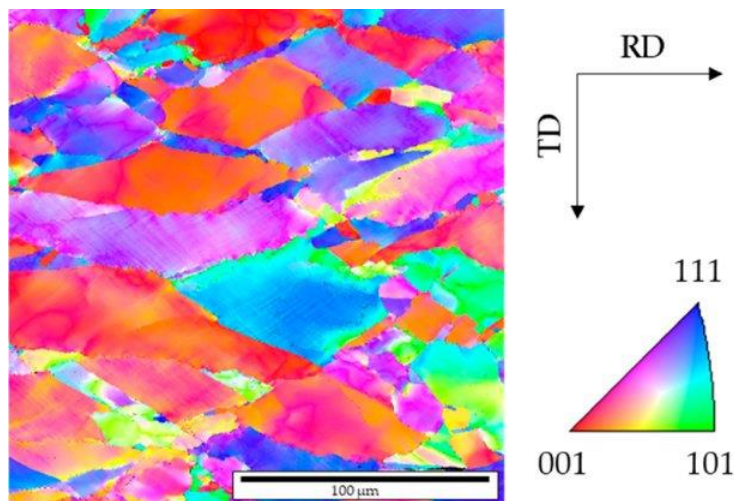


Рис. 1.12. Інверсна полюсна фігура та зображення орієнтації зерен в гарячекатаній сталі. RD – напрямок кочення, TD – поперечний напрямок [141].

Дані про орієнтації, відображені на карті, дозволяють легко візуалізувати і витягувати інформацію про просторовий розподіл конкретної текстури. Зокрема, аналіз інверсних полюсних фігур дає інформацію про механізми процесів, що протікають під час обробки. Наприклад, можна сказати який конкретно механізм переважав в зразку: внутрішньозеренне чи міжзеренне ковзання, а зміна текстури пов'язується із зміною механізмів деформацій чи розвитку динамічних рекристалізацій [102, 142, 143].

1.3. Висновки до першого розділу

Отже, багатохвильова X-променева дифрактометрія (метод Ренінгера) та дифракція зворотного розсіювання електронів (метод Кікучі) – потужні і інформативні методи для діагностики параметрів структури та деформаційного стану кристалів. Накопичений теоретичний і експериментальний матеріал дозволяють їх розглядати як ефективні методи неруйнівного дослідження та технологічного контролю матеріалів.

Зокрема, в розділі проведено аналіз робіт про можливі напрями застосування методу Кікучі. Втім, залишається відкритою проблема еталонної (порівняльної) картини – знаходження областей вільних від деформацій. Також, недослідженими залишається значне коло матеріалів, серед яких штучні алмази і нікелеві сплави. Штучні алмази, як матеріали, що інтенсивно використовуються в сучасних приладах, потребують детального аналізу локального розподілу деформацій для дослідження причин появи деформаційних полів. Зварювальні матеріали на основі нікелю широко використовуються в різних агресивних середовищах, тому необхідним є детальне вивчення їх деформаційного стану та причин утворення тріщин у них.

Ще менше робіт присвячено дослідженню структурних параметрів напівпровідникових гетероструктур за допомогою багатохвильової X-променевої дифракції, зокрема, твердих розчинів $Al_xIn_{1-x}Sb$ та $Zn_{1-x}Mn_xSe$. Також в таких матеріалах існує проблема контролю внутрішнього поля напруги.

Тому необхідно вдосконалювати і розробляти нові методи і підходи дослідження характеристик структури за допомогою ефектів багатохвильової дифракції X-променів та електронів, що є актуальною науковою задачею.

РОЗДІЛ 2.

БАГАТОХВИЛЬОВІ Х-ПРОМЕНЕВІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ

2.1. Вступ

Метод Ренінгера [7], який базується на багатохвильовому ефекті “*Umweganregung*”, використовується для визначення параметрів ґратки реальних кристалів [66]. Цей метод дозволяє звести до мінімуму помилки, пов'язані з абсорбцією, зміщенням зразка та іншими систематичними помилками, властиві більшості методів вимірювання параметрів ґратки [1, 25]. Наприклад, дифракційна картина має симетрію, яка залежить від симетрії ґратки. Неузгодженість зразка є причиною відмінності між ідентичними (симетричними) частинами багатопроменевої картини дифракції Х-променів. Ця різниця використовується для коригування експерименту та визначення систематичної помилки і є аналогією з поворотом на 180° у методі Бонда [30]. Разом з тим, цей метод не уступає жодному з найбільш точних двохвильових методів вимірювання періодів ґратки, зокрема, методу Бонда.

Однак, багатохвильова Х-променева дифракція дуже рідко використовується для характеристики напівпровідникових гетероструктур та багат шарових систем через труднощі експериментальної реалізації та складності вибору дифракційних площин, які регулюються багатопроменевими ефектами і впливом складної реальної структури. Тому, застосування БХДХП для таких матеріалів є актуальною і перспективною задачею на сьогоднішній день.

У цьому розділі описані розрахунки багатохвильового спектру Х-променевого розсіювання у різноманітних кристалічних системах, які включають гетероструктури і багат шарові нанокристалічні системи, що проведені з метою презентації нових можливостей багатохвильової дифрактометрії [66]. Шляхом моделювання можна підібрати довжини Х-променів, що підходять для кожного окремого шару гетероструктури, а також спланувати відповідний експеримент, щоб реалізувати випадкову компланарну трихвильову або

некомпланарну чотирихвильову дифракції. Використання таких унікальних випадків багатохвильової дифракції створює можливість з високою точністю визначати періоди ґратки та деформації в кожному шарі з урахуванням анізотропії.

2.2. Алгоритм розрахунку міжплощинних віддалей за допомогою методу Ренінгера

На характерній багатохвильовій реннінгерівській дифрактограмі (φ -скан) присутня ціла система відбивань, з аналізу яких можна визначити міжплощинні відстані в багатьох кристалографічних напрямках тільки за одним азимутальним скануванням і, як наслідок, статистична точність визначення параметра ґратки a зростає.

Кожна кристалографічна площина, яка бере участь у дифракції, дає два піки інтенсивності (коли вузол оберненої ґратки входить і виходить із сфери Евальда). Звичайно, вибір первинного відбивання і довжини хвилі тут важливий, оскільки він впливає на точність визначення кутових положень піків і форми розподілу інтенсивності. Параметри ґратки визначаються з експериментально вимірених кутових віддалей $\Delta\varphi$ між відповідними максимумами багатохвильової дифракції на фоні інтенсивності двохвильового первинного відбивання при відомій довжині хвилі λ X-променів [1]. Первинне відбивання, яке заборонене структурою, є кращим, оскільки воно забезпечує мінімальну інтенсивність фону.

В [144] використовуючи кінематичну теорію розсіяння X-променів для якісного і кількісного аналізу багатохвильового відбивання у випадку дифракції Брегга, був розроблений алгоритм і відповідне програмне забезпечення для розрахунку і графічного представлення розподілу інтенсивності багатохвильової дифракції під час φ -сканування кристалу навколо вектора дифракції первинного відбивання.

Поєднуючи подібний підхід [144] і підхід запропонований в [36, 40] показано, що точність цього методу може бути збільшена, якщо реалізуються випадки компланарної трихвильової або некомпланарної чотирихвильової дифракції [66]. Це відбувається тоді, коли кутові положення двох багатохвильових рефлексів

співпадають при певному співвідношенні a/λ . Зміна параметра ґратки або довжини хвилі полегшує випадкову дифракцію, завдяки чому рефлекси можуть сходитися і, нарешті, накладатися: збіг компланарної дифракції відповідає суперпозиції рефлексів з однаковими індексами; випадкова некомпланарна дифракція – з рефlekсами з різними індексами. Наприклад, у [36] випадкова багатохвильова дифракція досягалася зміною параметра ґратки a у процесі нагрівання зразка з використанням фіксованої довжини хвилі. Оскільки, в цьому випадку не потрібно виміряти кутову відстань між багатопроменевими максимумами інтенсивності, то виникає унікальна можливість підвищення точності виміру абсолютних значень параметру ґратки a .

Точність визначення параметра ґратки залежить від точності $\Delta\varphi$ кутової відстані φ_{ij} між рефlekсами i та j (для кубічних кристалів) [40]:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{2} \operatorname{tg} \frac{\varphi_{ij}}{2} \cos^2 \theta \Delta\varphi \quad (2.1)$$

де θ – кут Бреґґа первинного відбивання. Точність вимірювання кутової відстані між рефlekсами $\Delta\varphi$ (в доповнення до точності λ) вносить основний вклад в похибку визначення параметрів ґратки. Систематичні помилки у визначенні положення кожного піку однакові (оскільки це одне і те ж сканування при тих же експериментальних умовах).

Ідея роботи полягає в тому, щоб мінімізувати похибку визначення параметру ґратки за рахунок $\Delta\varphi_{ij}$ (коли $\Delta\varphi_{ij} \rightarrow 0$), використовуючи особливі випадки дифракції, як випадкова компланарна або некомпланарна дифракції. Реалізація 3-хвильової компланарної чи 4-хвильової некомпланарної дифракції X-променів у шарах $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ і $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ може бути пов'язана із зміною вмісту x і геометричними умовами дифракції [66]. У випадку виконання умови компланарної/некомпланарної дифракції кутові положення двох багатохвильових структурно-еквівалентних близько розташованих максимумів співпадають. Оскільки, не потрібно виміряти кутову відстань між багатохвильовими максимумами, то виникає унікальна можливість підвищення точності виміру параметра ґратки a .

У наведеному розділі розраховано і графічно представлено фрагменти багатохвильових дифрактограм напівпровідникових гетероструктур $Al_xIn_{1-x}Sb$ та багат шарових систем $Zn_{1-x}Mn_xSe$, які перспективні при виготовленні оптоелектричних пристроїв у зеленому і зелено-жовтому спектральному діапазоні [145].

На відміну від інших застосувань БХДХП, де аналізують форму і розподіл інтенсивності багатохвильових максимумів [59, 62], ми досліджували їх кутові зміщення. Перевагою такого підходу є наявність системи «зв'язаних» структурно-еквівалентних піків. Досліджуючи їх взаємні зміщення, можна визначити механізми зміни параметрів ґратки, що, в свою чергу, забезпечує більшу надійність і однозначність в ідентифікації причини їх зміни. На практиці це може бути використано для знаходження окремих компонент тензора деформацій та відтворення його в цілому.

Щодо точності визначення параметрів ґратки, то БХДХП абсолютно не поступається методу кривих гойдання, де виникає проблема неоднозначності у визначенні причин деформації (однакові зміни кривої гойдання можуть бути зумовлені різними факторами).

Далі встановимо зв'язок між азимутальним поворотом кристала і вектором оберненої ґратки. Для цього використаємо наступну схему [146]. Кристалічна пластинка вирізається таким чином, щоб вхідна поверхня була перпендикулярна деякому вектору оберненої ґратки \vec{H}_1 . Кристал розташовують таким чином, щоб падаюче випромінювання X-променів дифрагувало в напрямку \vec{H}_1 . Покази детектора при обертанні кристалу навколо \vec{H}_1 не змінюються. Однак, при деякому куті повороту кристал попадає в положення в якому виникає багатохвильова дифракція. Так як джерело нерухоме, то центр сфери Евальда з радіусом $1/\lambda$ будемо вважати закріпленим в просторі, а вектори оберненої ґратки міняють свої положення внаслідок повороту кристалу на кут φ . Розкладемо вектор \vec{H}_m на дві складові: паралельну і перпендикулярну вектору \vec{H}_1 , і позначимо їх $\vec{H}_{||}$ і \vec{H}_{\perp} . При

повороті кристалу навколо вектора \vec{H}_1 , складова \vec{H}_{\parallel} не міняється, а \vec{H}_{\perp} перетинає сферу Евальда двічі (рис. 2.1).

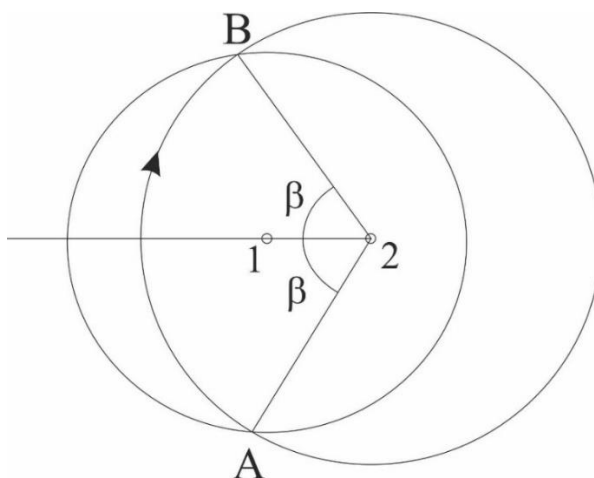


Рис. 2.1. Схематичне представлення перерізу сфери Евальда [146].

На рис. 2.1 показано переріз сфери Евальда площиною, яка перпендикулярна \vec{H}_1 (круг з центром в точці 1), а також круг радіусом $R_2 = \vec{H}_1$ в точці 2 (точка перетину вектора \vec{H}_1 з площиною рисунка). Радіус першого круга становить

$$R_1 = \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - (0,5\vec{H}_1 - \vec{H}_{\parallel})^2} \quad (2.2)$$

а відстань між точками 1 і 2

$$z = \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - 0,25\vec{H}_1^2} \quad (2.3)$$

Як видно з рис. 2.1, якщо кристал знаходиться у багатохвильовому положенні А, то при повороті на кут 2β він попадає в багатохвильове положення В з тим же самим вектором оберненої ґратки \vec{H}_m . Кут β в цьому випадку і є нашим φ і визначається з великою точністю. Враховуючи співвідношення (2.2), (2.3) і відомі тригонометричні тотожності, даний кут можна визначити наступним чином [146]:

$$\cos \beta = \frac{R_2^2 + z^2 - R_1^2}{2zR_2} = \frac{H_m^2 - H_m H_1}{2 \sqrt{\left(H_m^2 - \left(\frac{H_m H_1}{H_1^2} \right) \right) \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_1^2}{4} \right)}} \quad (2.4)$$

Вираз (2.4) є загальною формулою для визначення кутових положень

багатохвильових максимумів. З даного співвідношення видно, що точність визначення параметру ґратки залежить від точності величин λ (довжина падаючого випромінювання) і β (азимутальний кут ϕ).

2.3. Об'єкти дослідження

2.3.1. Гетероструктура $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$

Напівпровідникові гетероструктури $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ та інші суміжні сплави є перспективними кандидатами для швидкісних, малопотужних електронних пристроїв, що використовуються для обробки даних, зв'язку, зображень і виміру газу в портативних апаратах і супутниках [147, 148]. Зокрема, інфрачервоні світлодіоди, датчики магнітного поля, польові транзистори – все це представники пристроїв на основі квантових ям $\text{InSb}/\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, де мала ефективна маса електронів InSb відкриває перспективи для роботи при кімнатних температурах [149-154]. Використання квантових ям InSb для польових транзисторів $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (рис. 2.2) дає перевагу над транзисторами типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ виготовлених з інших напівпровідників за рахунок низького енергоспоживання та більш високої рухливості електронів [151, 153].

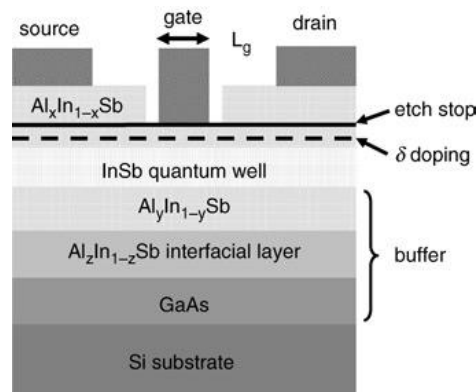


Рис. 2.2. Схематичне зображення транзистора на основі гетероструктури $\text{InSb}/\text{AlInSb}$ [154].

Такий значний інтерес та застосування гетероструктур $\text{InSb}/\text{AlInSb}/\text{AlSb}$ спричинений завдяки унікальним електрофізичним властивостям вирощених на них квантових ям, а саме: мала ширина забороненої зони – E , мала ефективна маса

електрона – m_0 та висока рухливість електронів – σ ; при температурах $T=300$ К (Таблиця 2.1.) [155].

Таблиця 2.1.

Електрофізичні властивості InSb

InSb	
E	0.17 eV
m	0.014 m_0
σ	$78 \cdot 10^3$ см ² /(В·с)

Найкращі експериментальні значення рухливості електронів σ для такого типу структур представлені в роботі [156], де при $n = 4.5 \cdot 10^{11}$ см⁻² ($T=300$ К) – $\sigma = 69300$ см²/(В·с); при $n = 3.21 \cdot 10^{11}$ см⁻² (2К) – $\sigma = 395\,000$ см²/(В·с). Крім того, швидкість насичення електронами (electron saturation velocity) перевищує $5 \cdot 10^7$ см/с порівняно з $4 \cdot 10^7$ см/с і $1 \cdot 10^7$ см/с для InAs і GaAs, відповідно [157]. Це в принципі вказує на те, що транзистори з каналами InSb можуть досягати більш високих частот ніж транзистори з каналами InAs. На рис. 2.3 показана тенденція зростання до більш високих частот з низьким споживанням енергії, яке супроводжується із збільшенням параметра ґратки.

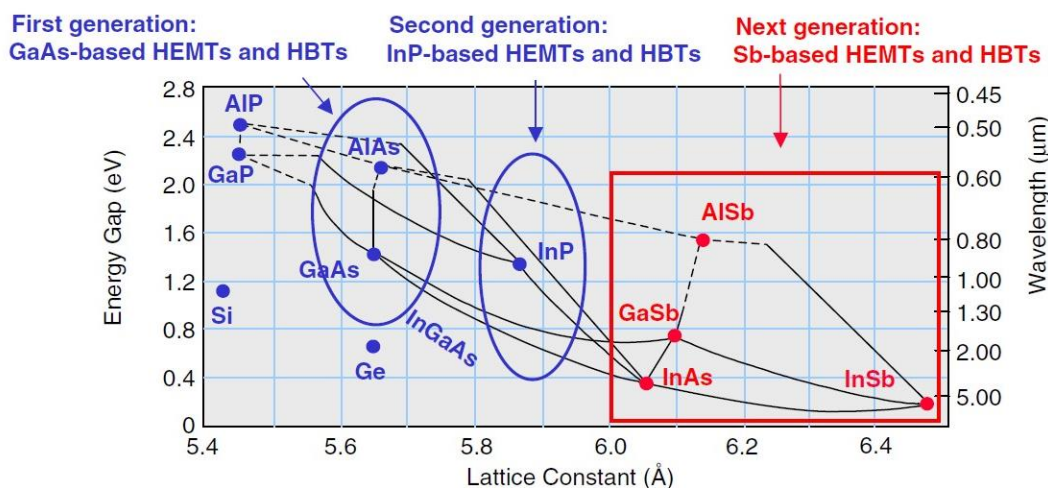


Рис. 2.3. Еволюція транзисторів. Зменшення ширини забороненої зони із збільшенням параметру ґратки [148].

Квантові наноструктури InSb/AlInSb зазвичай вирощуються на підкладках Si (001) і GaAs (001). Для обох підкладок, сплав $Al_xIn_{1-x}Sb$ ($x = 0,1 - 0,2$) є чи не єдиним бар'єрним матеріалом для квантових ям InSb/AlInSb, а також для буферних шарів із-за достатньо великої ширини забороненої зони $E = 0.35 - 0.54$ eV та малої невідповідності параметра ґратки (0.5-1.1%), щодо InSb [158]. Однак, невідповідність параметра ґратки відносно Si та GaAs становить 18% та 14%, відповідно, що призводить до утворення дислокацій невідповідності на границі розділу між шаром $Al_xIn_{1-x}Sb$ і підкладками [158].

Ще однією значною проблемою залишається гетерогенна інтеграція із підкладкою Si [159]. Тому завдання дослідження твердого розчину $Al_xIn_{1-x}Sb$ та можливості використання його в якості бар'єрів для InSb є досить актуальною практичною задачею.

2.3.2. Багатошарові системи $Zn_{1-x}Mn_xSe/GaAs$

Успішний розвиток систем квантових точок на магнітних напівпровідниках дозволив отримати доступ до багатьох фізичних явищ і процесів, що пов'язані з унікальними властивостями для спінтроніки. Магнітні напівпровідники – це спеціальні напівпровідникові сплави, в яких частка катіонів кристалічної ґратки заміщується магнітними іонами перехідних металів. Огляд літератури [160-165] показує, що найбільш широко вивченими є матеріали типу $A_{1-x}^2Mn_xB^6$, яскравий представник якого – $Zn_{1-x}Mn_xSe$. Тут, атоми підґратки групи елементів A^2 довільним чином заміщуються марганцем Mn . Сімейство сплавів $A_{1-x}^2Mn_xB^6$, а також їхні кристалічні структури і відповідні діапазони складу представлені в таблиці 2.2 [160].

Довільне розміщення магнітних іонів в катіонній підґратці сплавів типу $A_{1-x}^2Mn_xB^6$ приводить до цікавих електричних, магнітних і магнітооптичних властивостей, які і привернули значну увагу до них. До магнітних властивостей можна віднести явище спін-скляного стану, антиферромагнітні кластери, магнонові збудження, а також ефект Зеемана – велике розщеплення спінових зон під дією

магнітного поля, яке обумовлене спін-обмінною взаємодією між зонними електронами (дірками) і магнітними іонами [160-162]. Існування такої взаємодії приводить до того, що спіни екситонів (зв'язаний стан електрона і дірки, що мігрує по кристалу) можуть бути повністю поляризовані, що є потенційною перевагою у застосуванні цих матеріалів для напівпровідникових пристроїв, де напрямок спіну електрона може бути керованим за допомогою прикладеного зовнішнього магнітного поля. Ще однією важливою властивістю, якою володіють магнітні напівпровідники – це сильний ефект Фарадея [163].

Таблиця 2.2.

Магнітні н/п типу $A_{1-x}^2Mn_xB^6$

Сплав	Кристалічна структура	Вміст Mn_x
$Zn_{1-x}Mn_xS$	сфалерит	$0 < x \leq 0,10$
	вюрцит	$0,10 < x \leq 0,45$
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	сфалерит	$0 < x \leq 0,30$
	вюрцит	$0,30 < x \leq 0,57$
$Zn_{1-x}Mn_xTe$	сфалерит	$0 < x \leq 0,86$
$Cd_{1-x}Mn_xS$	вюрцит	$0 < x \leq 0,45$
$Cd_{1-x}Mn_xSe$	вюрцит	$0 < x \leq 0,50$
$Cd_{1-x}Mn_xTe$	сфалерит	$0 < x \leq 0,77$
$Hg_{1-x}Mn_xS$	сфалерит	$0 < x \leq 0,37$
$Hg_{1-x}Mn_xSe$	сфалерит	$0 < x \leq 0,38$
$Hg_{1-x}Mn_xTe$	сфалерит	$0 < x \leq 0,75$

Напівпровідникові та структурні властивості, такі як ширина забороненої зони і параметр ґратки можна контролювати за допомогою зміни стехіометричного складу (вмісту) сплаву. Наприклад, додавання Mg в ZnSSe призводить до збільшення ширини забороненої зони, що робить сплав ZnMgSSe хорошим кандидатом для направляючого шару синьо-зеленого лазера [145].

Аналізуючи результати робіт [160-163], можна зробити висновок, що наявність Mn у сплавах $A_{1-x}^2Mn_xB^6$ приносить багато корисних властивостей, а,

водночас, з вирощуванням квантових ям на ньому, розширяє і без того захоплюючий спектр явищ, які мають місце в цих багатошарових системах.

Однак, при вирощуванні шарів ZnMnSe з квантовими ямами ZnSe чи CdSe на підкладках GaAs, параметри ґратки таких структур перевищують параметр ґратки підкладки, де $a_{\text{ZnSe}} = 5,668 \text{ \AA}$, $a_{\text{MnSe}} = 5,904 \text{ \AA}$, $a_{\text{CdSe}} = 6,077 \text{ \AA}$, $a_{\text{GaAs}} = 5,6532 \text{ \AA}$, відповідно, що на додачу до різниці між коефіцієнтами теплового розширення, створюють значну деформацію на границі розділу [164, 165]. Величина невідповідності параметрів ґраток визначає максимальну (критичну) товщину шару, який можна виростити без релаксації напруги. Водночас, релаксація напруг супроводжується генерацією протяжних дефектів (наприклад, дислокації невідповідності), які створюють деформації, що сильно впливають на структуру зон, приводячи, зокрема, до розщеплення легких (lh) і важких (hh) дірок у верхній частині валентної зони [165]. Такі процеси погіршують властивості структури. Тому, дуже важливим є контроль технологічного процесу з передбаченням електричних та оптичних властивостей таких структур, а пошук нових методів і підходів, які дозволяють це зробити і визначає актуальність.

2.4. Застосування методики розрахунку багатохвильової дифракції

За допомогою багатохвильової кінематичної теорії досліджуються змодельовані ф-скани в залежності від складу епітаксіальних шарів гетероструктур і багатошарових систем. Запропонований нами алгоритм розрахунку багатохвильових дифрактограм дозволяє отримати експериментальні умови (первинне відбивання та довжину хвилі X-випромінювання), при яких випадкова компланарна або некомпланарна дифракції, відбуватимуться лише від досліджуваного шару або від підкладки. Також можливі випадки, коли БХДХП реалізується одночасно у шарі та підкладці. Тоді, внаслідок динамічної взаємодії X-променів сформованих від шару та підкладки, можуть виникати так звані гібридні відбивання, описані у роботі [166] при дослідженні надґраток.

2.4.1. Умови реалізації випадкової компланарної багатохвильової дифракції зміною складу твердого розчину $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$

У даному параграфі наводяться результати розрахунків спектрів багатохвильової дифракції твердого розчину $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ ($0 < x \leq 0.16$), вирощених на підкладках GaAs (100) методом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ). Особливості епітаксійного росту гетероструктур AlInSb на підкладках GaAs детально описані в роботі [167].

Гетероструктури з $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ шарами використовуються для створення квантових ям при концентраціях алюмінію, $x \leq 0,16$. При цьому, важливе значення має контроль вмісту Al при їх створенні. Для цієї системи параметр ґратки a у шарі міняється лінійно з вмістом Al і визначається за законом Вегарда (рис. 2.4), проте, ширина забороненої зони $E_g(x)$ змінюється нелінійно [168]:

$$E_g(\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}) = E_g(\text{InSb}) + [E_g(\text{AlSb}) - E_g(\text{InSb})]x - cx(1-x) \quad (2.5)$$

Слід зауважити, що наведені в літературі значення параметрів ґраток для твердого розчину $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ характеризуються сильним розкидом значень, що ймовірно викликано нерівномірним розподілом домішок, а також різного роду структурними недосконаlostями.

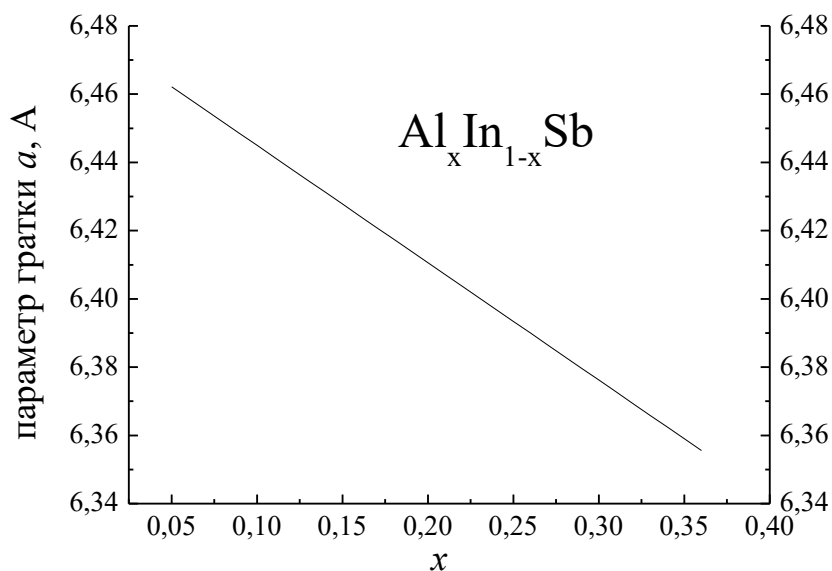


Рис. 2.4. Діаграма Вегарда. Зміна періодів кристалічної ґратки при утворенні твердих розчинів $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$.

На рис. 2.5 – рис.2.6 наведені змодельовані ренінгерівські дифрактограми для сполук InSb та AlSb. Аналіз розрахованих фрагментів багатохвильових φ -сканів (рис. 2.5 та рис 2.6) показує, що найбільш вигідними конфігураціями для реалізації чотиривхильової некопланарної дифракції є трихвильові дифракції $(600, 31\bar{5}/3\bar{1}5)$ і $(600, 35\bar{1}/3\bar{5}1)$ для первинного відбивання (600) $\text{CoK}\alpha_1$ – випромінювання, оскільки вони є структурно і спектрально чутливими і задовольняють умову $\Delta\varphi_{ij} \rightarrow 0$ [36, 66].

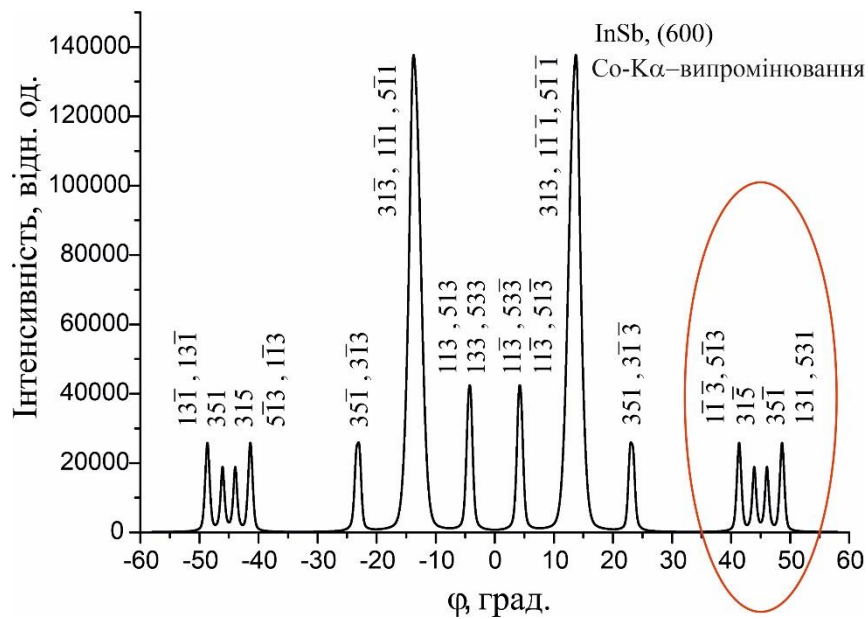


Рис. 2.5. Ділянка розрахованої X-променевої дифрактограми для InSb.

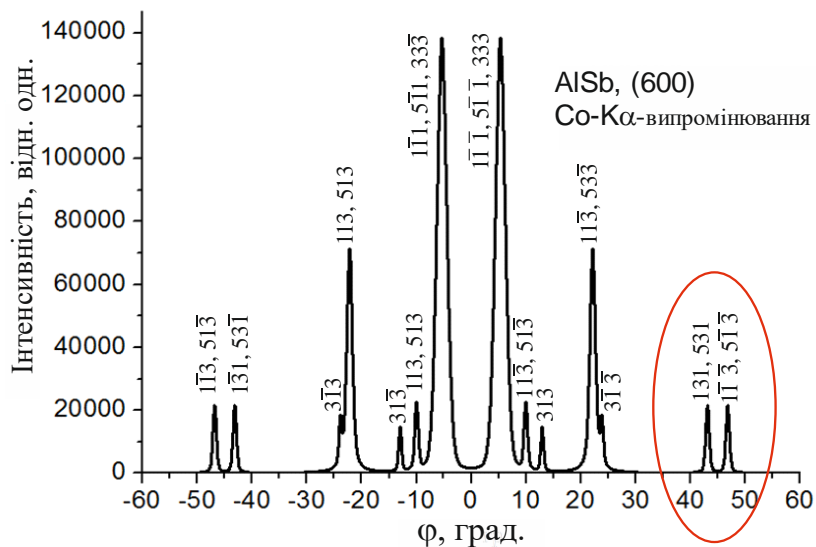


Рис. 2.6. Ділянка розрахованої X-променевої дифрактограми для AlSb.

Сукупність розрахованих багатохвильових φ -сканів на рис. 2.7 (права частина рисунку) демонструють динаміку трихвильових рефлексів $(600, 31\bar{5}/3\bar{1}5)$ і $(600, 35\bar{1}/3\bar{5}1)$, тобто, зміни їх кутових положень в порівнянні з концентрацією алюмінію x і перекриваються при $x=0,075$ (7,5% Al) з реалізацією 4-хвильової некопланарної дифракції.

Накладення цих рефлексів при $x=7,5\%$ призводить до мінімізації інструментальних помилок при визначенні параметру ґратки. Із геометрії експерименту – $a/\lambda=3,607428$, де λ – це довжина $\text{CoK}_{\alpha 1}$ – випромінювання (1,78896 Å). Тоді отримаємо, що параметр ґратки $a=6,45358\text{Å}$, тобто точність a не містить похибок, пов'язаних з неточністю лімба гоніометра і визначається довжиною хвилі λ .

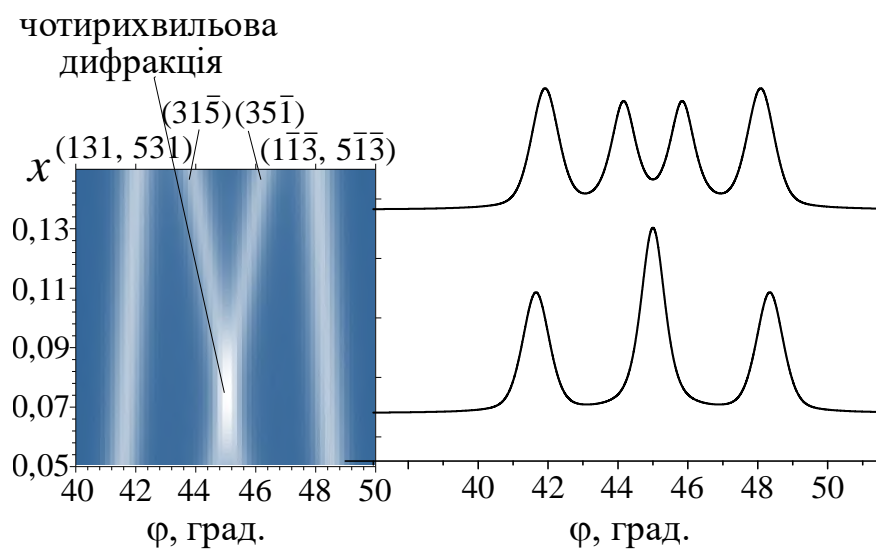


Рис.2.7. Фрагменти розрахованих багатохвильових φ -сканів для $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, що показують динаміку змін $(600, 31\bar{5}/3\bar{1}5)$ і $(600, 35\bar{1}/3\bar{5}1)$ рефлексів в залежності від вмісту Al [66].

З іншої сторони, використовуючи можливості спектрального діапазону синхротронного випромінювання виникає можливість задовільнити умову копланарної трихвильової дифракції для довільного x . Зокрема, для $x=10,5\%$ при $\lambda=1,78611\text{Å}$ отримаємо, що $a=6,44326\text{Å}$. Це створює умови для ефективного високоточного управління хімічним складом і розподілом деформацій при рості гетероструктур.

Під час експериментальної реалізації розглянутого випадку, питання про критерії для виділення одного піку з двох дуже близьких піків (на рис. 2.7) слід розглядати в комплексі з сусідніми рефlekсами, використовуючи порівняння їх ширини. Причому, важливою є динаміка їх положень при зміні, наприклад, температури зразка [36], стехіометричного складу або довжини хвилі [66]. Коли два піки перекриваються, ми можемо отримати два різні випадки: просте перекриття інтенсивностей або новий багатохвильовий рефлекс, зумовлений динамічною взаємодією дифрагованих хвиль. Другий випадок відповідає випадковій дифракції та вивчений в даній роботі [1].

2.4.2. Визначення пружних деформацій і концентрації твердих розчинів за зміщеннями дифракційних піків системи $Zn_{1-x}Mn_xSe/GaAs$

Метод Ренінгера з використанням ефектів випадкової компланарної і некомпланарної дифракції ефективний для контролю вмісту марганцю ($x=0.05\div 0.15$) у напівпровідникових багат шарових системах $Zn_{1-x}Mn_xSe$ на підкладці $GaAs(001)$. Розраховані ренінгерівські дифрактограми дозволяють вивчати структурне розпорядкування поблизу гетеровалентної границі розділу II-VI/III-V, ступінь взаємодифузії хімічних елементів між шарами $ZnMnSe$ і $GaAs$, а також визначати глибину гетеровалентного міжфазного перемішування для структур на основі $ZnMnSe$.

Розраховані спектри кристалічних структур, які містять шар $Zn_{1-x}Mn_xSe$ наведені на рис. 2.8 і рис. 2.9. На рис. 2.8 показані спектри для двошарової системи $Zn_{1-x}Mn_xSe/GaAs$, первинне відбивання (002), $CuK_{\alpha 1}$ – випромінювання. Відбивання від підкладки не враховуються.

На рис. 2.9 наведені змодельовані фрагменти багатохвильових φ -сканів для $Zn_{1-x}Mn_xSe$, де показано, що для реалізації чотирехвильової некомпланарної дифракції є три особливі випадки: трихвильові дифракції $(006, 5\bar{1}1/\bar{5}15)$ і $(006, 311/\bar{3}\bar{3}5)$, $(006, 511/\bar{5}\bar{1}5)$ і $(006, 311/\bar{3}\bar{3}5)$ та $(006, 5\bar{1}1/\bar{5}15)$ і $(006, 511/\bar{5}\bar{1}5)$ для первинного відбивання (006) $CuK_{\alpha 1}$ – випромінювання.

Проведені розрахунки розподілів інтенсивності для $(006, 5\bar{1}1/\bar{5}15)$ і $(006, 511/\bar{5}\bar{1}5)$ рефлексів демонструють їх накладення при $x=0,12$. Із геометрії експерименту – $a/\lambda=3,662328$, де λ – це довжина $\text{CuK}_{\alpha 1}$ – випромінювання (1,15406 Å). Параметр ґратки $a=5,64214$ Å.

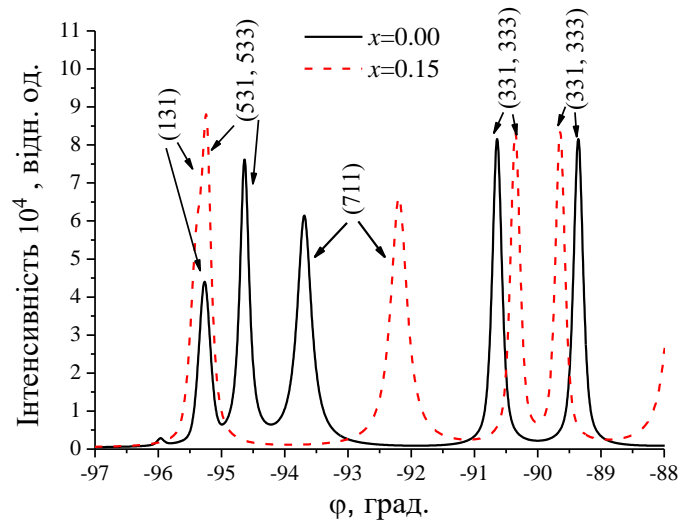


Рис. 2.8. Фрагменти розрахованих багатохвильових ϕ -сканів для двошарової системи $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, що представляють динаміку змін багатохвильових рефлексів, а також їх інтенсивностей в залежності від складу Mn [66].

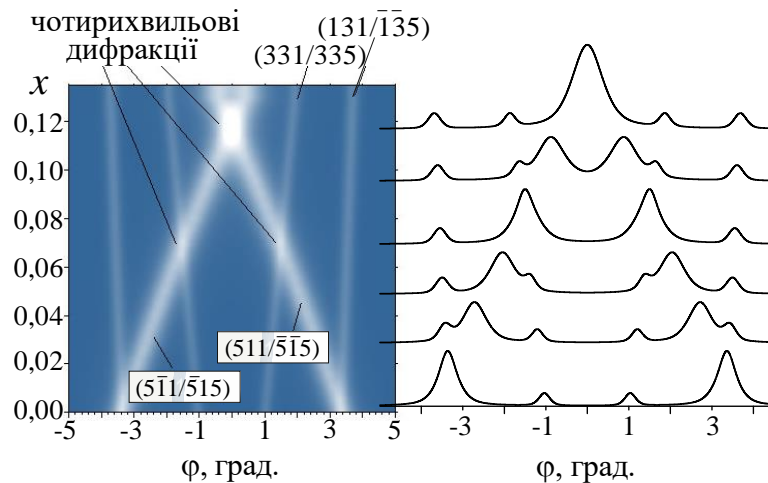


Рис. 2.9. Фрагменти розрахованих багатохвильових ϕ -сканів для $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, що показують динаміку змін рефлексів в залежності від вмісту Mn [66].

Як слідує з рис. 2.10 залежності $\frac{\Delta\phi_1}{\Delta\phi_2}(x)$ є нелінійними, і демонструють високу

чутливість до зміни x та дають можливість визначити анізотропію та динаміку

зміни періоду ґратки.

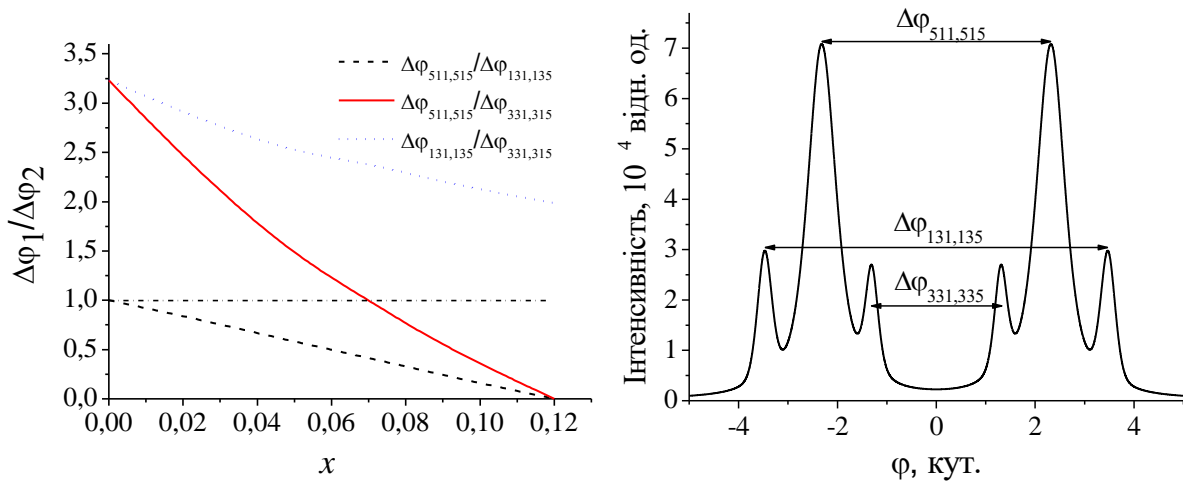


Рис. 2.10. Відносні зміни співвідношення $\frac{\Delta\varphi_1}{\Delta\varphi_2}(x)$ для трьох систем 3-хвильових

рефлексів, які показані справа [66].

Під час гетероепітаксійного росту за рахунок невідповідності параметрів ґраток, а також різниці між коефіцієнтами теплового розширення між двома послідовними шарами виникають деформації, що призводять до анізотропного напруження в площині (напруги стиску або розтягу). При цьому, параметри ґраток у напрямку росту a_{\perp} (перпендикулярно до поверхні) і в площині росту a_{\parallel} можуть суттєво відрізнятись, що призводить до деформаційного зсуву та тетрагонального спотворення елементарної комірки (виникнення біаксіальних деформацій). Наприклад, формування тонкого епітаксійного шару в багат шаровій системі супроводжується значними механічними напругами і переходом кубічної структури шару у тетрагональну. Слід зауважити, що авторами [169] показано, що деформаційний зсув також є значним і може суттєво впливати на оптично-електричні характеристики структур. Все це робить неможливим точне визначення параметрів ґратки. Крім того, при нарощуванні окремих шарів може спостерігатись відхилення значення концентрації x від технологічно заданого, а це, в свою чергу, приводить до порушення правила Вегарда, згідно з яким параметр ґратки (позначається як a_0) пропорційний до x .

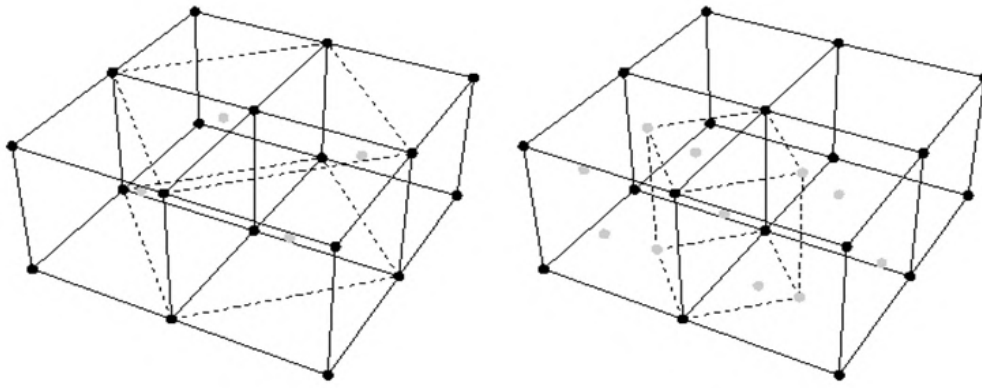


Рис. 2.11. Тетрагональне спотворення елементарної комірки в епітаксійному шарі.
Зліва: Решітка ОЦК в ГЦТ. Справа: ГЦК в ОЦТ.

Під час епітаксійного росту шарів на товстих підкладках, коли ефект згину незначний, а еластичні напруги “не звільнилися” від дислокацій, елементарна комірка епітаксійного шару демонструє тетрагональну деформацію. При цьому, знаючи параметри ґратки a_{\perp} і a_{\parallel} можна визначити характер (рис. 2.12) та ступінь тетрагонального спотворення ґратки, тобто співвідношення між a_{\perp} і a_{\parallel} у кожному шарі. З теорії пружності впливає простий зв'язок між ε_{\perp} та ε_{\parallel} :

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_{\parallel} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_n}{a_n} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a_n}{a_n} \quad (2.8)$$

де ν – коефіцієнт Пуассона досліджуваного шару, ε_{\perp} – відносна деформація у напрямку росту (перпендикулярна площині контакту), ε_{\parallel} – відносна деформація в площині (паралельна площині контакту) і a_n – параметр ґратки підкладки.

Параметр ґратки твердого розчину з урахуванням пружних деформацій в епітаксiальному шарі може бути розрахований за наступним співвідношенням [170, 171]:

$$a_0 = \frac{a_{\perp} + a_{\parallel} \frac{4\nu}{1-\nu}}{1 + \frac{4\nu}{1-\nu}} \quad (2.9)$$

$$\nu(x) = x\nu_{ZnSe} + \nu_{MnSe}(1-x) \quad (2.10)$$

де ν_{ZnSe} і ν_{MnSe} – коефіцієнти Пуассона для ZnSe і MnSe, відповідно.

Водночас, зміни величини напруг, спричинені невідповідністю параметрів ґраток, дають можливість керувати величиною шорсткості епітаксійного шару чи кластеризації в ньому, що є важливим засобом при формуванні самоорганізованих квантових точок [172].

На розрахованому фрагменті ренінґерівської дифрактограми (рис. 2.12) продемонстровано динаміку зміни кутових положень багатохвильових рефлексів при переході шару з кубічної в тетрагональну структуру під час гетероепітаксійного росту. Ступінь тетрагонального спотворення ґратки $\sim 0,01\%$. Аналіз дифрактограм показує, що напрямок зміщення рефлексу $(\bar{5}15, \bar{5}11)$ залежить від того, чи a_{\perp} більше чи менше від a_0 в той час як рефлекс $(\bar{1}\bar{3}5, \bar{1}\bar{3}1)$ зміщується в одному і тому самому напрямку в обох випадках.

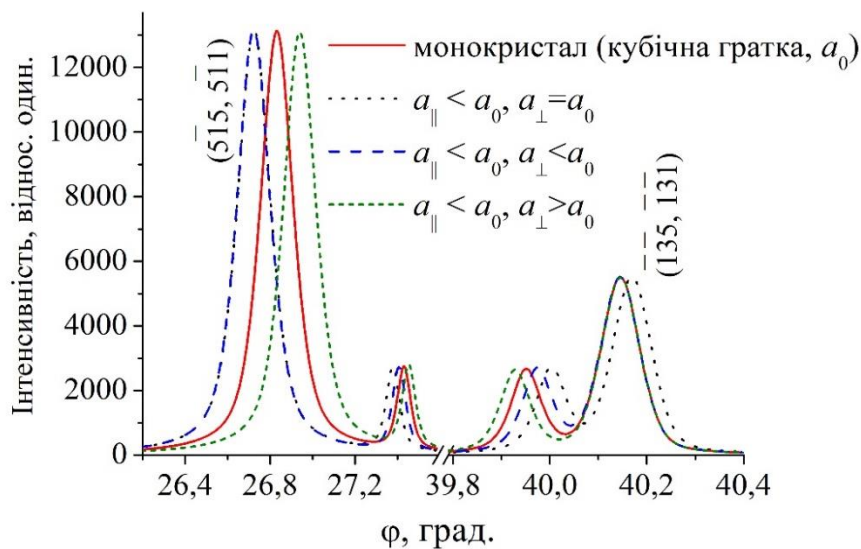


Рис. 2.12. Динаміка зміни місцеположень трихвильових рефлексів $(006, \bar{5}15/\bar{5}11)$ і $(006, \bar{1}\bar{3}5/\bar{1}\bar{3}1)$ шару $Zn_{1-x}Mn_xSe$ внаслідок тетрагональних деформацій [66].

Як зазначалось, можна визначити серію міжплощинних відстаней у різних

напрямах тільки за одним азимутальним скануванням. Це дозволяє однозначно інтерпретувати експериментальні результати та отримувати кількісні значення a_{\perp} , a_{\parallel} та $\Delta a/a$ ($\Delta a = a_{\perp} - a_{\parallel}$), а також, відповідно, побудувати тензор деформацій у кожному шарі. Згідно з моделлю, запропонованою у роботі [173], значення параметрів ґраток (a_{\parallel} , a_{\perp}) і відносної деформації ($\varepsilon = \Delta a/a_0$) дають можливість визначити, яким чином компонента марганцю входять у ґратку – створенням точкових дефектів міжвузольного типу, чи заміщенням атомів Zn або Se. Така інформація важлива для контролю технологічного процесу і передбачення електричних та оптичних властивостей. А регульований контроль внутрішнього поля напруг за допомогою зміни складу твердого розчину відкриває можливість вирощування гетероструктур та багатошарових систем без дислокацій невідповідності навіть із значно більшою різницею у параметрах ґраток підкладки і епітаксійного шару.

2.5. Висновки до другого розділу

Особливістю багатохвильових дифрактограм є існування декількох систем пов'язаних структурно еквівалентних піків. Вивчення геометрії їх кутових зміщень дає можливість точніше визначити зміни напрямків та значень параметрів ґратки. Кінематичне наближення теорії розсіяння X-променів у випадку багатохвильової дифракції було використано для розрахунку ренінгерівських дифракційних картин для кристалічних тонких шарів $Zn_{1-x}Mn_xSe$ та гетероструктур $Al_xIn_{1-x}Sb$. Необхідні умови (первинне відбивання та довжина хвилі X-випромінювання) були запропоновані для кожного окремого шару в гетероструктурі для реалізації компланарної трихвильової або некомпланарної чотирьохвильової дифракції. Такий інструмент зменшує вплив інструментальних помилок на точність визначення параметрів ґратки.

Показана можливість оцінки тетрагональних спотворень елементарної комірки для релаксованих і нерелаксованих гетероструктур за допомогою аналізу зміщень різних багатопроменевих рефлексів, які мають різну поведінку при біаксіальних деформаціях.

РОЗДІЛ 3.

ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРНОЇ НЕОДНОРІДНОСТІ ПОЛІБЛОЧНИХ КРИСТАЛІВ Ge:Sb ЗА ДАНИМИ КІКУЧІ ДИФРАКЦІЇ ТА ВИСОКОРОЗДІЛЬНОЇ X-ПРОМЕНЕВОЇ ДИФРАКТОМЕТРІЇ

3.1. Вступ

Германій знайшов широке застосування в різних оптично-електронних пристроях, таких як інтегральні схеми [174], тонкоплівкові транзистори [175], інфрачервоні детектори [176], а також як підкладка для високоефективних сонячних елементів групи $A^{III}B^V$ [177]. Зокрема, в інфрачервоній області спектра германій є одним з найпоширеніших матеріалів, що пов'язано з оптимальним набором його оптичних, механічних, фізико-хімічних та технологічних властивостей [174-179].

В останні роки були зроблено багато зусиль по досягненню високоякісних кристалічних плівок Ge, що мають великий розмір зерна на недорогих полікристалічних і аморфних підкладках. Великий розмір зерна призводить до меншої кількості границь зерен і підвищує рухливість носіїв за рахунок зменшення розсіювання і захоплення зарядів [180]. Водночас, крихкість і жорсткість германієвих пластин вносять певні обмеження в їх використання. З іншого боку, тонкі плівки Ge [178] характеризуються високою щільністю дефектів (в тому числі, на границях між зернами), що призводять до поганих електронних властивостей. Тому важливою проблемою є діагностика розподілу деформаційного поля на окремих зернах та поблизу границь.

Наразі, перспективне застосування в електроніці та оптиці має германій, легований при концентраціях $n=1 \times 10^{13} - 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ натрієм (Ge:Na) або сурмою (Ge:Sb) [181]. При цьому, поза межами цього діапазону відбувається зменшення прозорості кристалів у інфрачервоному спектральному діапазоні випромінювання, зокрема, при $n < 1 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ зменшення прозорості зумовлено поглинанням випромінювання при переході носіїв між підзонами валентної зони, а при концентраціях вище за $n > 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ обумовлено зростанням розсіювання

випромінювання вільними електронами [181, 182]. У більшості випадків, кристали Ge:Sb відрізняються неоднорідною та поліблочною структурою. Причиною цьому може бути неоднорідний розподіл домішок, високі густини дислокацій, а також наявність залишкових термопружних напруг, зумовлених технологією отримання кристалів. Ці зміни можуть бути зафіксовані за допомогою методу дифракції зворотно-розсіяних електронів.

Для аналізу картин дифракції розроблено ряд підходів, які дають інформацію про зміну міжплощинної відстані у певних кристалографічних напрямках [83, 91, 94, 122]. Наприклад, в роботі [83] локальна деформація ε визначалася за допомогою аналізу змін площі під профілем інтенсивності смуги Кікучі, а в роботі [93] запропоновано визначення локальних деформацій в кристалах з картин Кікучі за допомогою методу гістограм і методу дискретного двовимірного Фур'є-перетворення.

У даному розділі для дослідження планарної структурної однорідності поліблочних кристалів Ge:Sb використано модифікований метод аналізу зображень дифракції зворотно розсіяних електронів, у якому для визначення середньоквадратичних деформацій у локальних областях окремих зерен та на границях між ними проводився аналіз параметрів енергетичного спектру двовимірного Фур'є-перетворення картин Кікучі [127]. Водночас, для отримання інтегральних характеристик структурної досконалості зразків Ge:Sb проведені дослідження за допомогою високороздільної X-променевої дифрактометрії [183].

3.2. Зразки та методи дослідження

Технологія отримання Ge:Sb описана в роботі [181]. Як вихідний матеріал використовувався полікристалічний германій. Вирощування проводили у промисловій установці типу "Редмет-10М" шляхом витягування з розплаву на монокристалічну затравку. До вихідного матеріалу додавали сплав германію з сурмою, який розміщували у графітовому тиглі і розплавляли при температурі 970°C. Швидкість витягування кристалу з розплаву на монокристалічну затравку становила 1,0 мм/хв. Концентрація електрично активних атомів легуючої домішки

у кристалах становила $4 - 6 \times 10^{13} \text{см}^{-3}$. Наявність та вміст домішок сурми визначався за допомогою нейтронно-активаційного аналізу.

X-променеві дослідження проводилися за допомогою високороздільного дифрактометра PANalytical Philips X'Pert PRO на $\text{CuK}_{\alpha 1}$ випромінюванні (довжина хвилі $\lambda = 0,154056 \text{ нм}$).

Електронно-променеві дослідження були проведені за допомогою растрового електронного мікроскопа фірми «Zeiss» EVO-50. Кут падіння пучка електронів на поверхню кристалу становить 70° .

3.3. X-променеві дослідження

Для X-променевих досліджень використовувалась установка з високою роздільною здатністю: параболічне дзеркало Гегеля, розміщене за X-променевою трубкою з $\text{CuK}_{\alpha 1}$ – випромінюванням, за яким слідує чотирьохкристальний монохроматор Бартельса ($4 \times \text{Ge}220$) та точковий детектор з трикратним кристалом-аналізатором ($3 \times \text{Ge}220$). Розбіжність первинного пучка та кутове прийняття кристала-аналізатора, який використовувався перед детектором – $\Delta\alpha_{i,f} \approx 12$ кутових секунд.

Стандартна порошкова дифрактограма (рис. 3.1) показує, що досліджуваний зразок не є полікристалічним матеріалом, так як не спостерігається класичний набір рефлексів. Тому зроблено припущення, що зразок являється монокристалом.

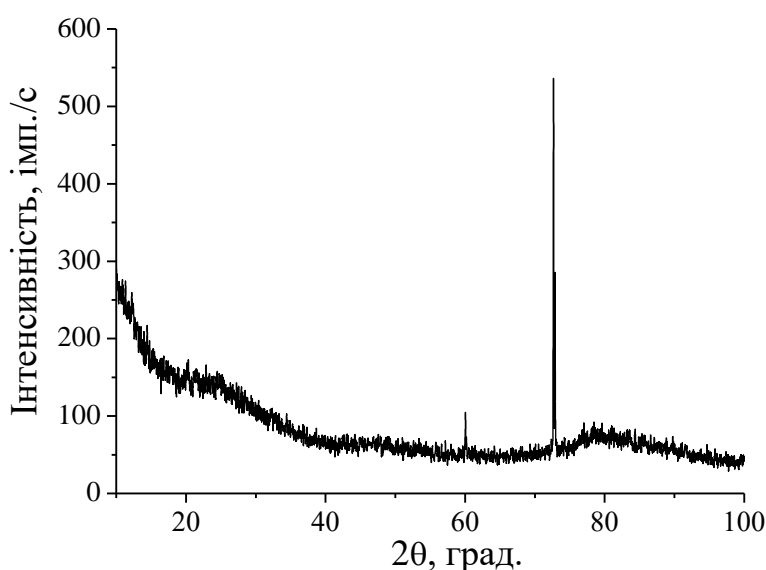


Рис. 3.1. Класична порошкова дифрактограма.

Пошук симетричного рефлексу не дав результатів, але було виявлено близьку до поверхні площину (112). В результаті було отриману асиметричну карту оберненого простору (КОП) для вузла (224) (рис. 3.2) та криву гойдання (КГ) (рис. 3.3). Наявність додаткових піків на кривій гойдання (рис. 3.3) вказує на кількість окремих блоків, а їх інтенсивність та відстань між ними – розмір та кутову розорієнтацію, відповідно. Оскільки КОП є сильно витягнутою в силу того, що вона отримана від асиметричного рефлексу, для зручності аналізу її було перебудовано в координатах кутів ω та $\omega-2\theta$ (рис. 3.4а).

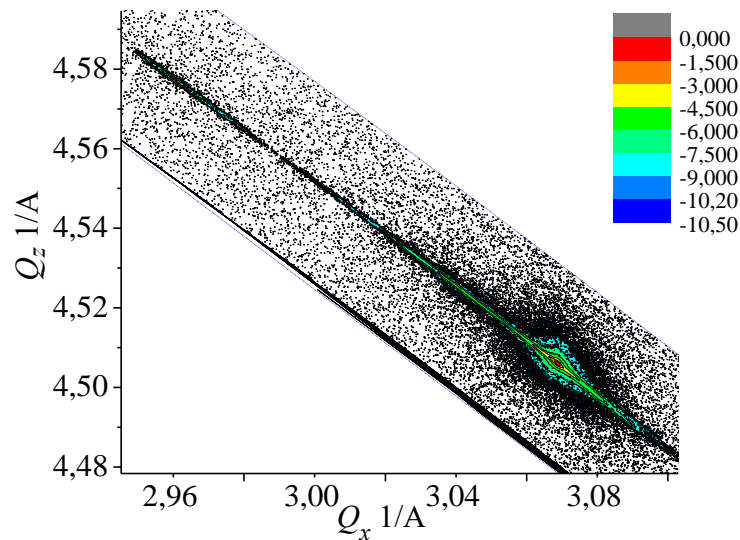


Рис. 3.2. КОП зразка германію, відбивання (224), побудована в координатах оберненого простору [183].

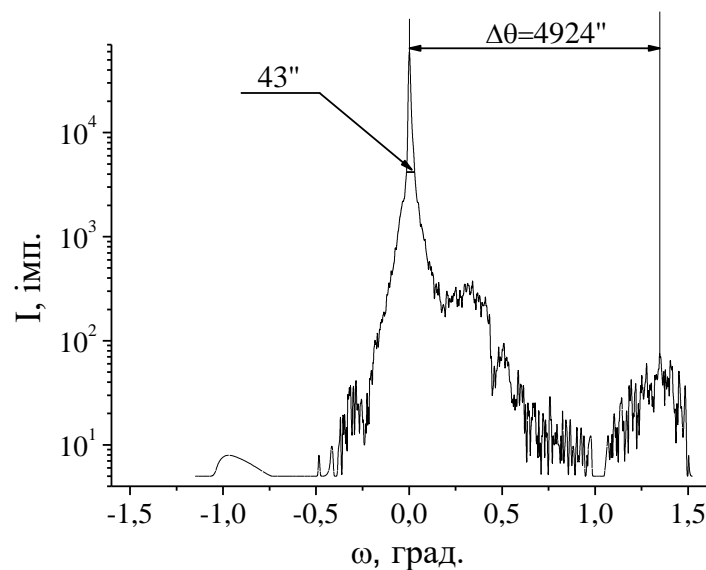


Рис. 3.3. Крива гойдання $I_h(\omega)$, 224 відбивання, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання [183].

На рис. 3.4а представлено розподіл інтенсивності в області вузла оберненої ґратки (КОП) отриманого від одного з найбільших блоків Ge для асиметричного відбивання.

Для більш детального аналізу дефектної структури зразка проаналізовано перерізи карт розподілу інтенсивності в області вузлів оберненої ґратки (КОП) паралельно вісі Q_x , який відповідає КГ та паралельно Q_z – кривій дифракційного відбивання (КДВ).

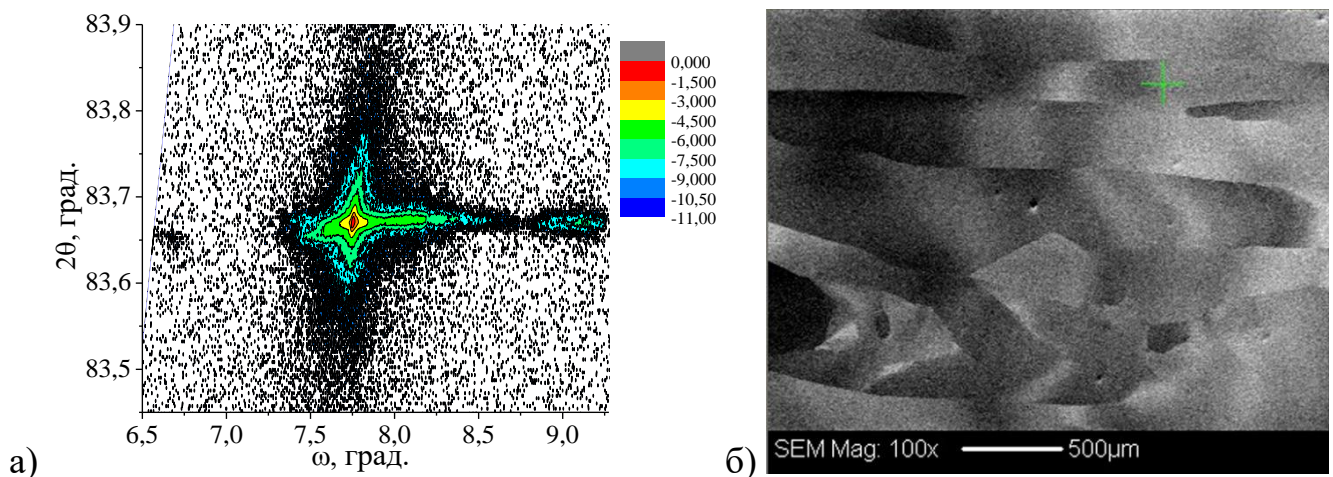


Рис. 3.4. Карта оберненого простору ($I_h(\omega, \omega-2\theta)$ - за кутами сканування ω і $\omega-2\theta$, θ – кут дифракції) зразка Ge:Sb, відбивання (224), $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання (а), фрагмент топографічного зображення поліблочної структури Ge:Sb у відбитих електронах (б) [183].

Наявність додаткових піків на $I_h(\omega, \omega-2\theta)$ (рис. 3.4а) та на кривій гойдання $I_h(\omega)$ (рис. 3.3) свідчить про наявність окремих блоків, а їх інтенсивність та відстань між ними – про розміри та кутову розорієнтацію. Зокрема, розорієнтація (нахили) між найбільшими блоками складає $1-3^\circ$. Блоки є недосконалими, оскільки всі максимуми характеризуються значною кутовою півшириною, яка в середньому складає порядка сотні кутових секунд. Таким чином, можна зробити висновок, що в блоках є значна кількість дислокацій, дефектів пакування, дислокаційних петель тощо.

Для найбільшого блоку параметр ґратки – $a = 5,6577 \text{ \AA}$. Дифузна складова $I_h(\omega, \omega-2\theta)$ для основного блоку зміщена у від'ємну область по осі Q_z . Це може свідчити про незначні деформації розтягу в блоці [184]. При отриманні КОП також

вдалося зафіксувати мікроблок, зміщений відносно основного на кут $-1,1^\circ$, з іншим параметром ґратки – $5,6593 \text{ \AA}$. Збільшення параметру ґратки свідчить про наявність значних деформацій розтягу, проте, інтенсивність відбивання від цього блоку є дуже малою, що свідчить про його малі розміри. Імовірно, що даний мікроблок є перехідною областю між двома великими блоками.

У зміну півширини КГ (рис. 3.3) можуть вносити – структурні недосконалості кристалу, ширина кутового інтервалу відбивання монохроматора та зразка, геометричні фактори [13, 185]. Виділення внеску кожної складової у зміну форми КГ можна проводити різними способами. Якщо форма $I_h(\omega)$ описується гауссівським розподілом, то частка дефектної складової, яка найбільш залежна від густини дислокацій та дефектів пакування W_G оцінюється із співвідношення [185, 186]:

$$W_{\text{exp}} = \sqrt{W_g^2 + W_{\text{teor}}^2}, \quad (3.1)$$

де $W_{\text{teor}} = \frac{2C|\chi_h|}{\sin 2\theta}$, χ_h – Фур'є-компонента поляризованості кристалу, C – фактор поляризації. Зокрема, для 224 рефлексу $W_{\text{teor}}=10,98''$, $W_{\text{exp}}=43,15''$.

Співвідношення (3.1) дає кількісну оцінку фізичного збільшення півширини КГ (W_g) внаслідок інтегрального впливу різного типу дефектів у кристалі, в т.ч. дислокацій. У випадку хаотичного розподілу дислокацій, який зустрічається в реальних кристалах, середню густину дислокацій можна оцінити за наступним співвідношенням [186]:

$$N_G = \frac{W_G^2}{9|\vec{b}|^2}, \quad (3.2)$$

де \vec{b} – вектор Бюргерса характерних дислокацій для даного типу кристалів.

Для даного зразка Ge:Sb за співвідношенням (3.2) оціночна густина дислокацій становить $N_G \sim 3.0 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$. Це зумовлює усереднену відносну деформацію у окремому блоці – $\bar{\varepsilon}_x \approx 8.7 \times 10^{-4}$. Таке значення $\bar{\varepsilon}_x$ можна пояснити наявністю широкого комплексу дефектів, а також, зокрема, розбіжністю у

величинах ковалентних радіусів германію та сурми, які дорівнюють 1,22 Å та 1,38 Å, відповідно [181]. Це, у свою чергу, може призвести при певних технологічних умовах (зокрема, при неоднорідному по фронту кристалізації температурного градієнту, і, як наслідок, неоднорідному розподілу домішок) до формування значної кількості мікронеоднорідностей (наприклад, сферичної або призматичної форми кластерних утворень) в об'ємі кристалу і зумовлювати його фрагментизацію.

Зауважимо, що оціночні значення N_G не зовсім корелюють з результатами роботи [181], де густина дислокацій для таких же зразків Ge:Sb, отриманих із металографічних досліджень, становить $\sim 2.4 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$.

3.4. Оцінка величини локальних деформацій за допомогою аналізу зміни форми і площі поперечного перерізу смуги Кікучі

Катодолюмінісцентні топограми (рис. 3.5а) і картини Кікучі (рис. 3.5б), отримані від різних областей зразка, демонструють його структурну неоднорідність і недосконалість. На характерному фрагменті поверхні зразка (рис. 3.5а) наявні зерна різних розмірів та незначної кутової розорієнтації. Спостерігаються також окремі зерна з більш високою кутовою розорієтацією (до 40°).

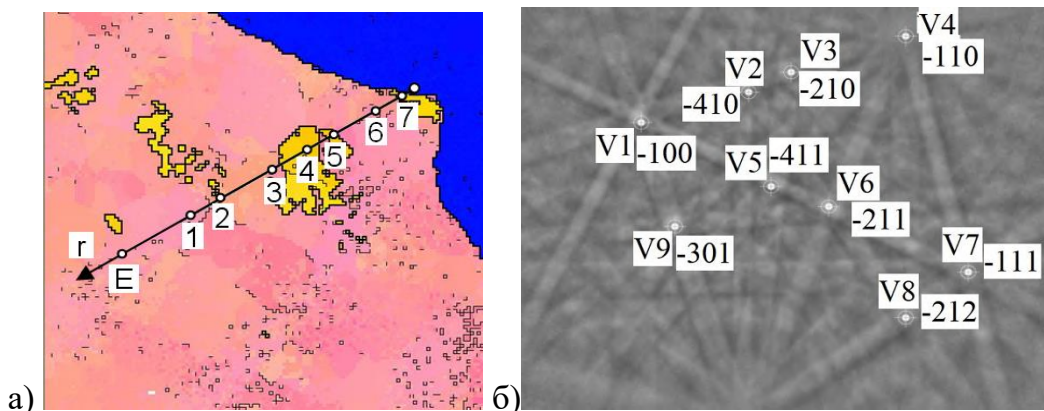


Рис. 3.5. а) Фрагмент (1242×1210 мкм) катодолюмінісцентної топограми поверхні Ge. Маркерами вказані області №1-№7 та еталон (область E), в яких отримані картини Кікучі; б) картина Кікучі від області E. Маркерами (V1-V9) вказані індекси осей зон і вузли, між якими визначалися профілі інтенсивності смуг Кікучі [127].

Від локальних областей поверхні (позначених цифрами на рис. 3.5а) отримано картини Кікучі (рис. 3.5б). Картина Кікучі формується з ліній, які є перетином конуса дифрагованих від певної кристалографічної площини променів з екраном детектуючого пристрою. Оскільки кути дифракції швидких електронів досить малі, то перетини конусів відбивання електронів з площиною детектора мають вид конічних перерізів (гіпербол). Ексцентриситет таких гіпербол незначно перевищує 1, тому їх наближено можна апроксимувати прямими [110]. На дифракційній картині конуси відбивання проявляються як пара дзеркально симетричних гіпербол (пара Кікучі-ліній), які ще називаються смугою Кікучі. За рахунок екстинції дифрагованих променів смуги Кікучі складаються з темної та світлої лінії. Положення кожної зі смуг Кікучі (рис. 3.6) визначається за допомогою стандартного програмного забезпечення HKL5 [187], яке дає інформацію про кристалографічну орієнтацію осей зон (області перетину смуг Кікучі). Індексация картин виконується програмою в автоматичному режимі (рис. 3.6).

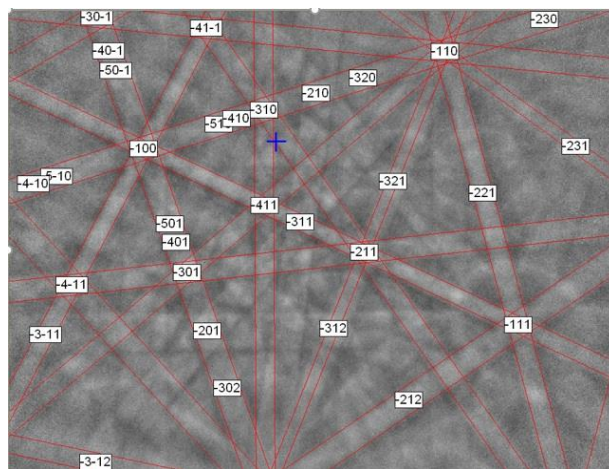


Рис. 3.6. Індексована дифрактограма поліблочного кристалу Ge:Sb.

Розподіл інтенсивності смуги Кікучі залежить не тільки від відбиваючої кристалографічної площини, але й від деформацій кристалічної ґратки, тому аналіз розподілу інтенсивності профілів смуг Кікучі дозволяє отримати інформацію про структурні характеристики досліджуваних кристалів.

Картини Кікучі (рис. 3.5б) оброблялися як цифрові зображення f (розміром $M \times N$ пікселів). Оскільки розподіл інтенсивності картин Кікучі залежить не тільки

від структурних характеристик досліджуваних кристалів, але й від експериментальних умов, тому виконано суміщення зображень Кікучі №1-№7 із еталонним зображенням (область Е) за допомогою генетичних та градієнтних алгоритмів [188]. При суміщенні зображень f мінімізовані їх основні спотворення: зсув і масштабування за шириною та висотою, поворот, зміну інтенсивності й контрасту. У результаті проведеного суміщення зображень отримано, що розподіл інтенсивності картин Кікучі залежить в основному від структурних характеристик кристалів.

В зернах та поблизу границь розділу між ними ступінь розмиття дифракційних ліній на картинах Кікучі є різним. Для визначення величини деформацій та анізотропії її розподілу за кристалографічними напрямками використаємо підхід, запропонований у роботі [94].

На рис. 3.5б маркерами (V1-V9) вказані індекси кристалографічних осей зон і вузлів, між якими визначався профіль інтенсивності смуг Кікучі. Межі смуги для кожного напрямку виділялися за допомогою базових огинаючих точок (рис. 3.7а), де перша огинаюча описує початок профілів, а друга – кінці [189]. Після цього кожна огинаюча апроксимувалася дугою кола (на основі базових точок) (рис. 3.7б), на основі огинаючих визначалися координати серії профілів.

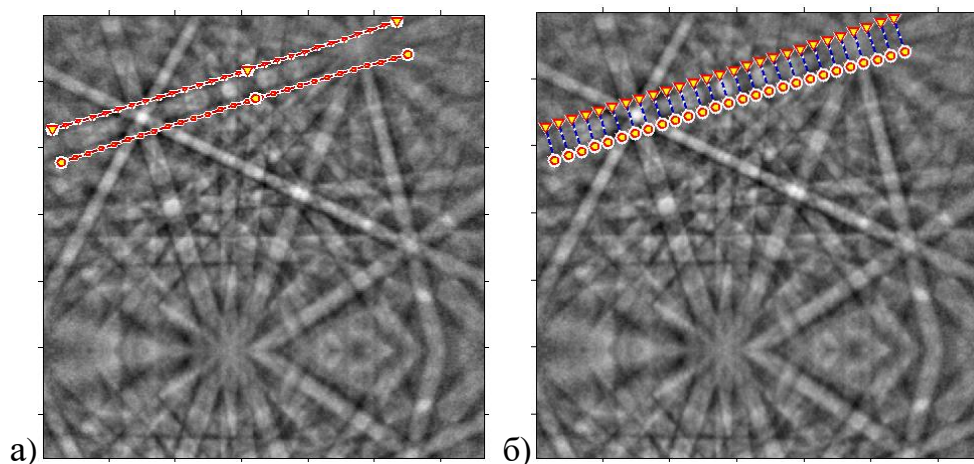


Рис. 3.7. Виділення огинаючих смуги за допомогою 3 базових точок (а) та обчислення серії профілів смуги на основі огинаючих (б) на початковому зображенні f_n .

З метою зменшення впливу суперпозиції смуг на розподіл яскравості досліджуваної смуги використано орієнтовану фільтрацію смуги вздовж її напрямку

в частотній області. Для цього обчислено Фур'є-спектр початкового зображення (рис. 3.8), який множився на ядро фільтра W в частотній області (рис. 3.9а), в результаті чого обчислено фільтроване зображення g (рис. 3.9б). (Для фільтрації зображення використано спектр Фур'є, а енергетичний спектр P_S (рис. 3.8), який обчислюється як квадрат спектру Фур'є використано для візуалізації).

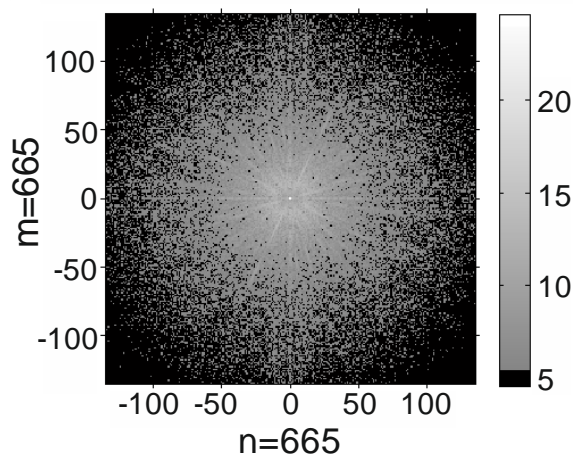


Рис. 3.8. Центральний фрагмент енергетичного спектру P_S початкового зображення в логарифмічному масштабі в системі координат nm , де n , m – номери елементів спектру за шириною та висотою відповідно.

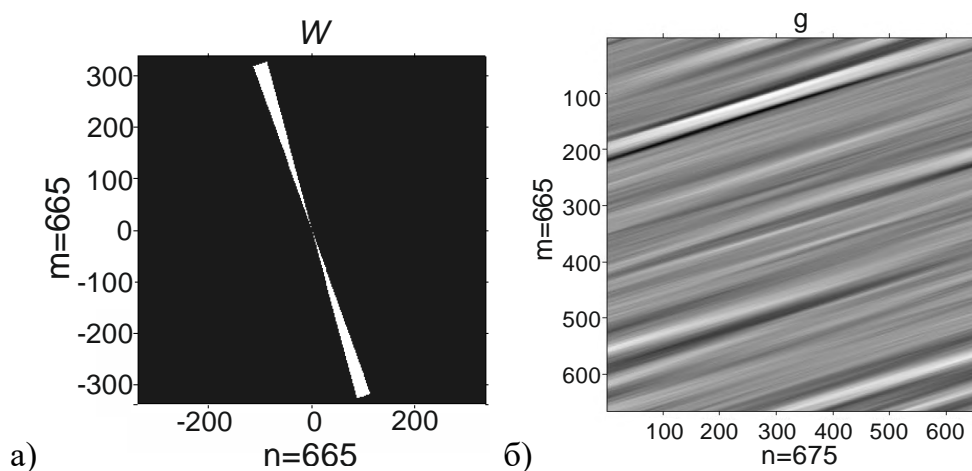


Рис. 3.9. Ядро фільтра W в частотній області (а) та фільтроване зображення g (б).

Значення серії профілів смуги обчислено на основі фільтрованого зображення, після чого всі профілі масштабовано до мінімальної довжини і обчислено усереднений профіль смуги zfS (рис. 3.10).

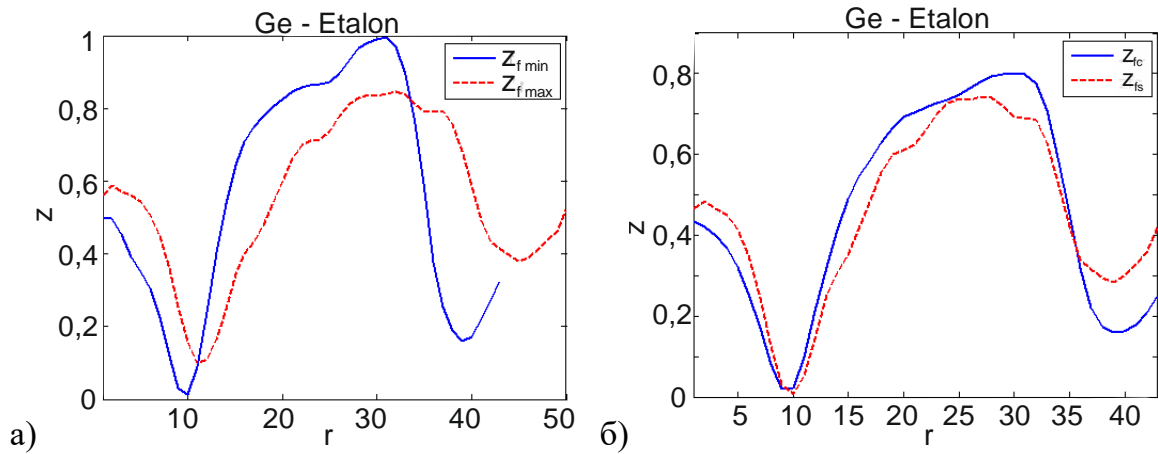


Рис. 3.10. Профілі смуги: а) профілі смуги з мінімальною і максимальною довжиною; б) перший профіль смуги z_{fc} із серії та усереднений профіль смуги z_{fs} .

Інтенсивність профілів смуг нормувалася в заданому діапазоні $[0, 1]$ і аналізувалася зміна форми смуги Кікучі (рис. 3.11). Значення локальних деформацій ε_P (обчислених на основі аналізу профілів смуг Кікучі) визначаються за допомогою наступного співвідношення [94]:

$$\varepsilon_P = k_d \cdot \ln\left(\frac{S_{I0}}{S_I}\right), \quad (3.3)$$

де коефіцієнт $k_d = 4.33 \times 10^{-3}$; S_I – площі під профілем смуги в області з деформацією, S_{I0} – площа під профілем смуги в області без деформації; площа S_I обчислюється з масштабуванням профілю до однієї півширини (для заданого напрямку смуги).

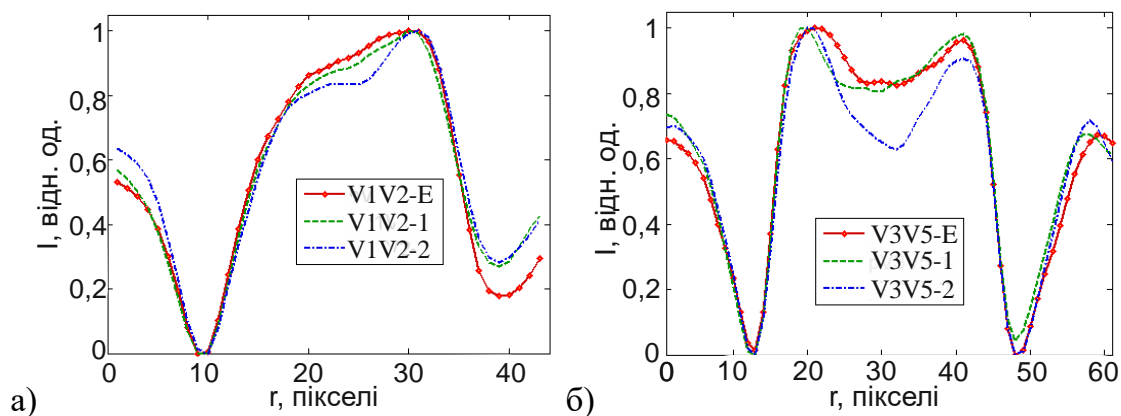


Рис. 3.11. Розподіл інтенсивності усереднених профілів смуг Кікучі між вузлами V1V2(а) та V3V5 (б).

Візуалізація, інтерполяція профілів смуг Кікучі та обчислення деформацій кристалів виконується за допомогою програми «Kik_Prof», що реалізована в середовищі MATLAB.

Півширини профілів смуг Кікучі (рис. 3.12) відрізняються незначно (до 0.5 пікселя відносно середнього значення для смуги). Такі зміни півширини профілів враховано при обчисленні площі під профілем S_L .

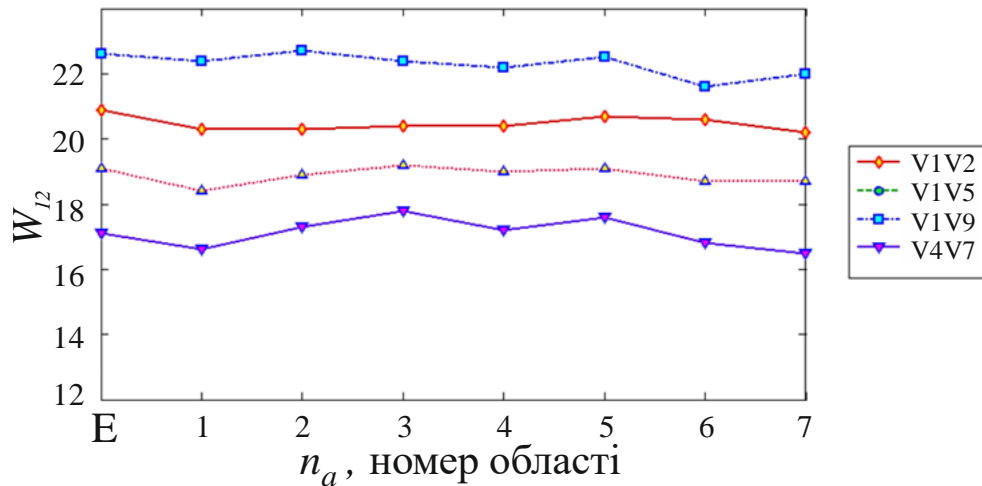


Рис. 3.12. Півширини профілів смуг Кікучі.

В таблиці 3.1 та на рис. 3.13 приведені значення деформацій ε_p в локальних областях кристалу, а також ε_s – середнє значення деформації для всіх напрямів смуг

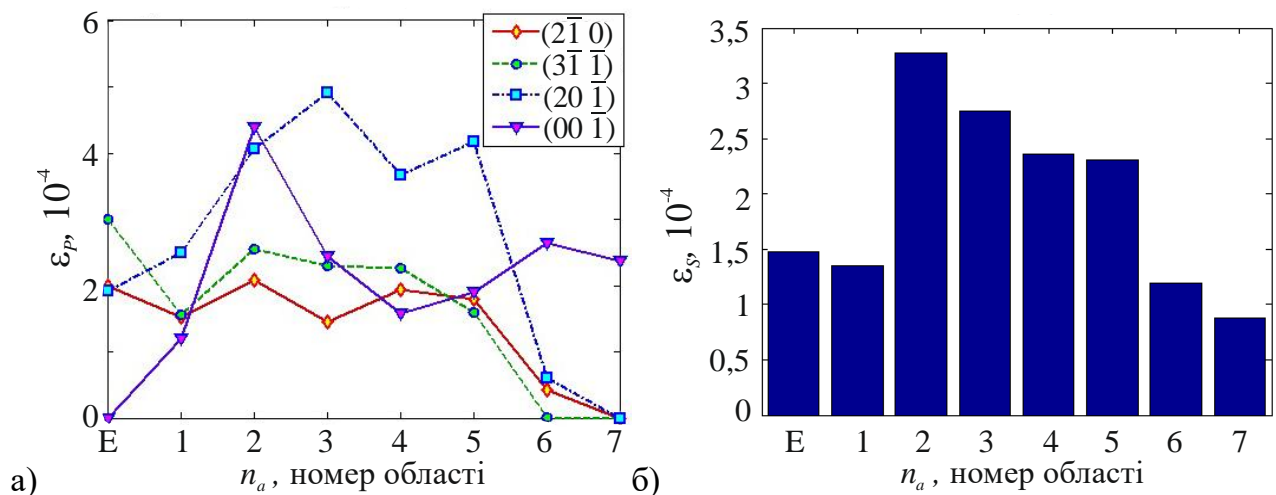


Рис. 3.13. а) Розподіл деформацій ε_p в локальних областях n_A кристалу Ge:Sb для кристаліграфічних напрямів $(2\bar{1}0)$, $(3\bar{1}\bar{1})$, $(20\bar{1})$ та $(00\bar{1})$; б) ε_s – середнє значення деформації в локальних областях кристалу (усереднення смуг 1-4) [127].

Таблиця 3.1.

Деформації кристалу ϵ_p , 10^{-4} залежно від номеру області на кристалі n_A та номеру смуги n_b .

$n_A \backslash n_b$	E(0)	1	2	3	4	5	6	7
1 (V1V2)	1.986179	1.527126	2.073181	1.444919	1.941973	1.79974	0.428598	0
2 (V1V5)	3.007813	1.56319	2.558056	2.304313	2.27018	1.589931	0.011293	0
3 (V1V9)	1.923514	2.491882	4.063429	4.911262	3.660806	4.173004	0.603108	0
4 (V4V7)	0	1.190917	4.379437	2.444177	1.584779	1.897014	2.637265	2.377542
5 (V2V8)	1.495353	1.547261	2.953342	3.83658	2.125208	3.734379	0.255919	0
6 (V3V5)	0	0.44065	4.517706	4.332832	2.847735	3.773395	0.264878	1.067922
7 (V4V6)	1.03913	0	0.972245	1.83643	2.224388	2.332067	2.217473	1.939814
8 (V7V8)	0.708624	0	0.304883	0.920169	1.268963	1.991914	1.700411	1.735435
ϵ_S (1-3)	2.3058	1.8607	2.8982	2.8868	2.6243	2.5209	0.3477	0.0000
ϵ_S (1-4)	1.7294	1.6933	3.2685	2.7762	2.3644	2.3649	0.9201	0.5944
ϵ_S (1-6)	1.4021	1.4602	3.4242	3.2123	2.4051	2.8279	0.7002	0.5742
ϵ_S (1-8)	1.2701	1.0951	2.7278	2.7538	2.2405	2.6614	1.0149	0.8901

Рис. 3.13а дає якісне уявлення про анізотропію в розподілі деформацій за різними кристалографічними напрямками. Зокрема, найбільш деформованими є $(20\bar{1})$ і $(00\bar{1})$ площини в тих локальних областях, які розташовані на границях зерен або біля них.

3.5. Розподіл деформації в локальних областях кристалів на основі аналізу картин Кікучі за даними енергетичного спектру

Цифрове зображення смуг Кікучі записується в прямокутну матрицю $f = f(i, k)$, де i – номер рядка, k – номер стовпця; $i = 1, \dots, M$, $k = 1, \dots, N$; M – висота зображення в пікселях (кількість значень сигналу за висотою), N – ширина зображення в пікселях. Обробка зображень виконується в програмному середовищі MATLAB [124, 125]. Ступінь розмиття смуг на картинах Кікучі, отриманих від різних областей кристала, істотно розрізняється, тому для кількісної оцінки аналізуються їх енергетичні Фур'є-спектри.

Спектр Фур'є F зображення смуг Кікучі f розраховується за допомогою

швидкого двовимірного дискретного Фур'є-перетворення (Discrete Fast Fourier Transform) за співвідношенням представленим у роботі [122]:

$$F(m, n) = \sum_{i=0}^M \sum_{k=0}^N f(i, k) \cdot \exp\left(-2\pi \cdot j \left(\frac{m \cdot (i-1)}{M} + \frac{n \cdot (k-1)}{N}\right)\right), \quad (3.4)$$

де m, n – номери частот по висоті і по ширині, $m = 1, 2, \dots, M$; $n = 1, 2, \dots, N$; M, N – розміри зображення f в пікселях, j – уявна одиниця.

Номерами частот (m, n) відповідають значення їх просторових частот (u, v) на спектрі за висотою і шириною, відповідно, які розраховуються за формулою (3.5):

$$u = \frac{m}{M}, \quad v = \frac{n}{N}. \quad (3.5)$$

Енергетичний спектр P_S зображення f дорівнює квадрату модуля центрованого Фур'є-спектра F_C :

$$P_S = |F_C|^2. \quad (3.6)$$

Для подальшої обробки енергетичні спектри P_S картин Кікучі представлені в логарифмічному масштабі:

$$P_{SL} = \ln(C_L + P_S), \quad (3.7)$$

де C_L – константа, якою можна регулювати контраст і колірну гамму при візуалізації (за замовчуванням $C_L = 1$).

Логарифмічне масштабування дозволяє ефективно обробляти складові спектра P_{SL} навіть з незначною амплітудою. Отримані енергетичні спектри P_S істотно залежать від ступеня розмиття смуг Кікучі, а відповідно і від величини локальних деформацій ϵ . Енергетичний спектр описується середнім арифметичним значенням m_{Psg} , яке визначається без врахування постійної складової яскравості зображення (нульової частоти). Значення m_{Psg} залежить від амплітудних параметрів зображення, а відповідно частково залежить від експериментальних умов отримання зображення. Тому для визначення деформацій ϵ використано частотні

характеристики зображень, які залежать тільки від параметрів досліджених об'єктів [127].

На підставі енергетичного спектра P_S , шляхом лінійної інтерполяції, розраховується його радіальний розподіл $P_R(d)$, де d – цілочисельні значення відстані від елемента спектра (m, n) до його центру (M_C, N_C) , $d = 0, \dots, N_R$, $N_R = [N_{min}/2]$, $N_{min} = \min(M, N)$, $N_{max} = \max(M, N)$ – мінімальний і максимальний розмір зображення f . Значення $P_R(d)$ рівні середньому арифметичному $P_S(m, n)$ для дискретних значень d . Кожному значенню відстані d відповідає значення просторової радіальної частоти ν_r (3.8).

$$\nu_r(d) = \frac{d}{N_{min}}, \quad (3.8)$$

де номеру частоти $d = 0$ відповідає постійна складова.

У даній роботі не враховується кутовий розподіл енергетичного спектра P_S , (оскільки аналізуються смуги Кікучі для всіх напрямків), тому для подальшого аналізу використано радіальні розподіли P_R енергетичного спектра. Розподіл P_R у нашому випадку містить ту ж інформацію про частотні параметри зображення, що і енергетичні спектри, але має меншу розмірність.

Отримані спектри P_S (рис. 3.14а) і їх розподіли $P_R(\nu_r)$ (рис. 3.14б) мають характерну форму для кожної дослідженої області і містять інформацію про значення деформацій ϵ в досліджених локальних областях. Розподіл інтенсивності радіального енергетичного спектра залежить від розподілу інтенсивності ліній Кікучі, а, відповідно, і від структурних параметрів досліджуваної області зразка.

Як правило, на експериментальних картинах Кікучі присутній значний рівень високочастотного шуму, який проявляється на розподілах P_R у вигляді фону, особливо при високих просторових частотах $\nu_r > 0.2$ пікселів⁻¹. Така шумова складова розподілів P_R призводить до спотворення значень середньої просторової радіальної частоти $\bar{\nu}_r$, тому при визначенні уточненої середньої частоти $\bar{\nu}_r$ шумова складова P_R видаляється. В якості моделі шуму використано адитивний білий гаусівський шум, оскільки експериментальні зображення смуг Кікучі отримані при

відносно низькій освітленості [124]. Рівень гаусівського шуму описується його середнім квадратичним відхиленням (СКВ) σ_{NE} .

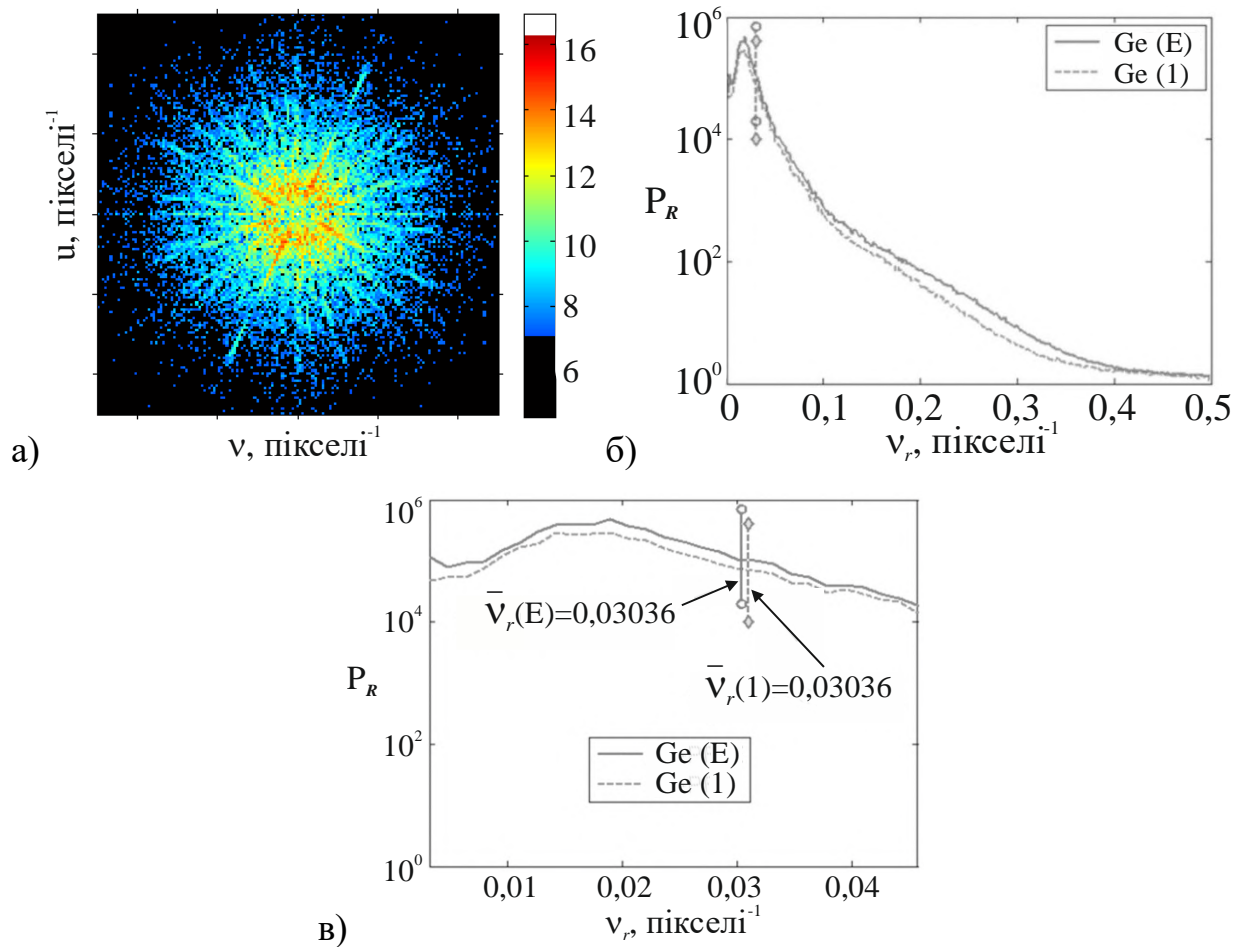


Рис. 3.14. Центральний фрагмент енергетичного спектру P_S початкового зображення f (а), радіальний розподіл P_R енергетичного спектру P_S та його середня радіальна просторова частота \bar{v}_r для еталонної E і №1 областей (б), фрагмент радіального розподілу (в) [127].

Для визначення рівня шуму виконується апроксимація високочастотної ділянки P_R за допомогою полінома першого ступеня P_{Rp} . В результаті такої апроксимації на розподілі P_R рівню шуму відповідає значення полінома $P_{Rp}(v_{rMax})$, де $v_{rMax} > v_r$ (v_{rMax} – частота при якій перевага складової шуму над корисним сигналом проявляється найбільш сильно). Використання полінома дозволяє знизити вплив випадкових змін P_R на визначення рівня шуму. Корекція полягає у відніманні від розподілу P_R постійної складової $P_{Rp}(v_{rMax})$, яка відповідає СКВ σ_{NE}

гаусівського шуму (3.10). Така корекція дозволяє зменшити вплив шуму на значення середньої частоти $\bar{\nu}_r$ і середнього періоду \bar{T}_r .

Частота $\bar{\nu}_r$ зображення f обчислюється на основі розподілу $P_R(d)$ за формулою (3.11) [190]:

$$\nu_{rMax} = N_{\min} / 2N_{\max} \quad (3.9)$$

$$\sigma_{NE} = \frac{1}{\sqrt{M \cdot N}} P_{Rp}(\nu_{rMax}) \quad (3.10)$$

$$\bar{\nu}_r = \frac{\sum_{d=d_{Min}}^{d=d_{Max}} P_R(d) \nu_r(d)}{\sum_{d=d_{Min}}^{d=d_{Max}} P_R(d)} \quad (3.11)$$

де d_{Min} , d_{Max} – номери мінімальної та максимальної просторової радіальної частоти, відповідно.

Середній радіальний просторовій частоті відповідає середній радіальний просторовий період:

$$\bar{T}_r = \frac{1}{\bar{\nu}_r}. \quad (3.12)$$

Радіальний період \bar{T}_r обчислено на основі радіального розподілу P_R в діапазоні від T_r^{Min} до T_r^{Max} , де $T_r^{Min} = 5$ пікселів; $T_r^{Max} = 50$ пікселів. Мінімальне значення періоду T_r^{Min} визначається як середня напівширина смуг Кікучі, оскільки профілі смуг мають чіткі мінімуми і максимуми. Максимальне значення періоду $T_r^{Max} = 50$ пікселів обране рівним трьом середнім напівширинам смуг. Просторові періоди, менші T_r^{Min} , відповідають шумовій складовій. Періоди, більші T_r^{Max} , описують переважно фон зображень, а не розподіл яскравості смуги Кікучі.

Деформації кристалів $\Delta d/d$ (відносні зміни міжплощинних відстаней) визначаються на основі радіальних розподілів P_R їх енергетичних спектрів для радіальних просторових періодів які знаходяться в діапазоні від T_r^{Min} до T_r^{Max}

двома способами:

1) деформації ε_T обчислюються через зміни радіальних просторових періодів \bar{T}_r (3.13);

2) деформації ε_A обчислюються через зміни площі S_{PR} розподілу P_R (3.14):

$$\varepsilon_T = k_T \cdot \ln\left(\frac{\bar{T}_{r0}}{\bar{T}_r}\right) \quad (3.13)$$

$$\varepsilon_A = k_S \cdot \ln\left(\frac{S_{PR}}{S_{PRM}}\right) \quad (3.14)$$

де коефіцієнти $k_T = 4.33 \times 10^{-3}$, $k_S = 1.4 \times 10^{-3}$ (вибрано шляхом мінімізації середньої квадратичної різниці між ε_T та ε_S); \bar{T}_r – середній період радіального розподілу для областей №1-№7; \bar{T}_{r0} – середній період радіального розподілу для еталону; S_{PR} – площі радіального розподілу P_R для областей №1-№7 на кристалі; S_{PRM} – площа радіального розподілу P_R еталону.

Однак, при суміщенні зображень смуг Кікучі з еталонем, отримані значення контрасту C_T , які характеризуються квадратичною залежністю C_T від відстані r між областю зразка та еталону. Тому залежність $C_T(r)$ апроксимовано поліномом C_{TA} степені 2 методом найменших квадратів (рис. 3.15). Після апроксимації, значення контрасту відрізняються від апроксимованих на величину d_C .

$$d_C = C_T - C_{TA}. \quad (3.15)$$

Такий додатковий контраст d_C , який зумовлений, зокрема, рельєфністю поверхні зразка, приводить до зміни площі під профілем смуг Кікучі. У спрощеній моделі смуги (рис. 3.16), яка враховує зміну контрасту зображення, середня яскравість смуги (об'єкта) дорівнює 1, а середня яскравість фону зменшена на d_C ; ширина смуги W_{12} рівна половині ширини профіля W_P (прийнято, що половина площі зображення займають об'єкти /смуги, а половину – фон).

Згідно з означенням контраст зображення описується наступним співвідношенням):

$$C = \frac{B_0 - B_F}{B_0}, \quad (3.16)$$

де B_0 – яскравість об'єкту, B_F – яскравість фону.

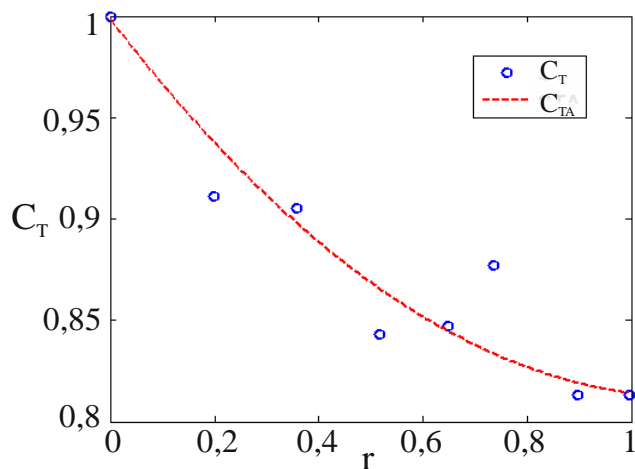


Рис. 3.15. Значення контрасту зображень C_T та його апроксимовані значення C_{TA} .

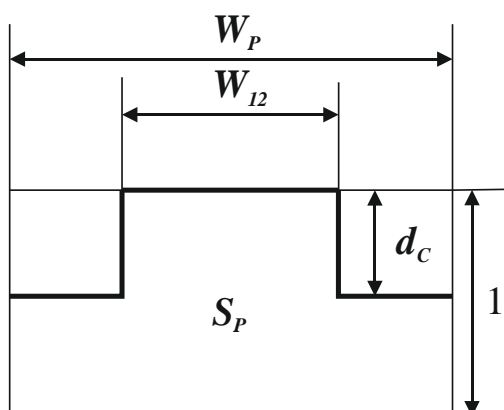


Рис. 3.16. Залежність площі S_P під профілем смуги Кікучі від зміни контрасту зображення.

Згідно запропонованої моделі (рис. 3.16) $B_0 = 1$, $B_F = 1 - d_C$, тому контраст зображення рівний d_C . Відповідно, залежність площі S_P під профілем смуги від контрасту d_C описується формулою (3.17):

$$S_P = \frac{W_{I2}}{W_P} + \frac{(1 - W_{I2})}{W_P} (1 - d_C) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} (1 - d_C). \quad (3.17)$$

З врахуванням зміни контрасту зображення деформації кристалів обчислюються за співвідношенням (3.18):

$$\varepsilon_S = k_d \cdot \ln\left(\frac{S_{I0}}{S_I} \cdot \frac{1}{S_P}\right) = k_d \cdot \ln\left(\frac{S_{I0}}{S_I}\right) + k_d \cdot \ln\left(\frac{1}{S_P}\right) = \varepsilon + k_d \cdot \ln\left(\frac{1}{S_P}\right), \quad (3.18)$$

Таким чином, зміна контрасту призводить до зміни деформації на величину $k_d \cdot \ln\left(\frac{1}{S_P}\right)$. Тоді деформації кристалів $\varepsilon_T = \Delta d / d$ на основі періоду \bar{T}_r та $\varepsilon_A = \Delta d / d$ на основі площі S_{PR} (табл. 3.2, рис. 3.17) обчислюються за формулами (3.19) та (3.20), відповідно:

$$\varepsilon_T = k_T \cdot \ln\left(\frac{\bar{T}_{r0}}{\bar{T}_r}\right) + k_T \cdot \ln\frac{1}{S_P} \quad (3.19)$$

$$\varepsilon_A = k_S \cdot \ln\left(\frac{S_{PR}}{S_{PRM}}\right) + k_T \cdot \ln\frac{1}{S_P} \quad (3.20)$$

де коефіцієнти $k_T = 4.33 \times 10^{-3}$ та $k_S = 1.4 \times 10^{-3}$, відповідно.

На рис. 3.17 наведені значення середніх деформацій в кожній області зразка. Середня квадратична похибка обчислення ε_A і ε_T (відносно ε_S) становить $R_A = 0,0334 \times 10^{-4}$ та $R_T = 0,0497 \times 10^{-4}$, відповідно.

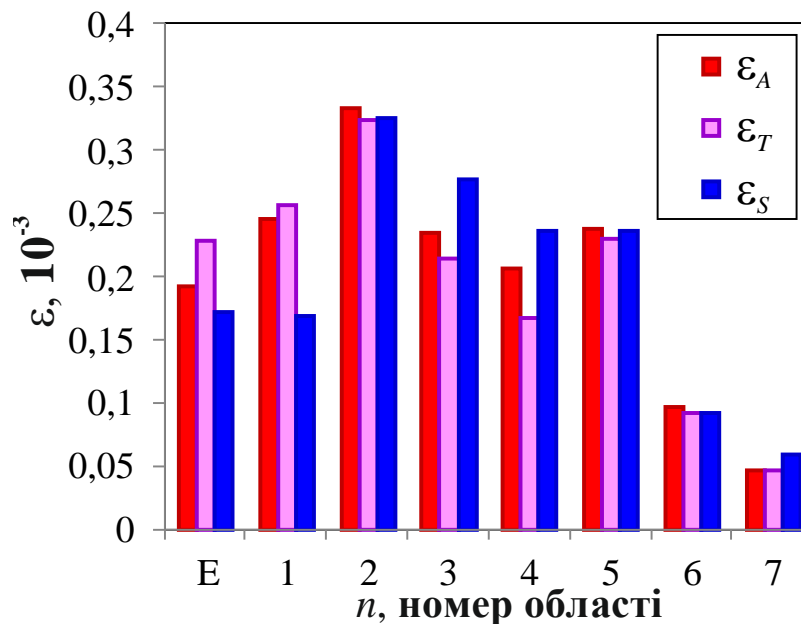


Рис. 3.17. Діаграма розподілу середніх значень деформацій у локальних областях Ge:Sb, розрахованих на основі: ε_A – аналізу площ під радіальними розподілами P_R ; ε_T – аналізу середніх радіальних періодів \bar{T}_r ; ε_S – аналізу змін у профілях смуг Кікучі [127].

Таблиця 3.2.

Параметри спектрів зображень смуг Кікучі та значення деформацій.

	\bar{T}_r , пікселі	S_{PR} , 10^6	ε_T , 10^{-3}	ε_A , 10^{-3}	ε_S , 10^{-3}
Еталон	32.9337	2.7156	0.2293	0.1937	0.1730
1	32.2554	2.9457	0.2574	0.2456	0.1693
2	32.2996	2.9792	0.3247	0.3347	0.3268
3	32.6460	2.9041	0.2151	0.2355	0.2776
4	33.4170	2.7389	0.1677	0.2072	0.2365
5	33.6264	2.6273	0.2307	0.2390	0.2365
6	33.8597	2.5654	0.0921	0.0970	0.0920
7	34.2966	2.4571	0.0474	0.0474	0.0595

На діаграмі (рис. 3.17) ε_T та ε_A узгоджуються зі значеннями деформацій ε_S , отриманими на основі аналізу змін у профілях смуг. Найбільші значення деформацій характерні для локальних областей №1, №2, №3 і №5, які, як правило, розташовані на границях (або біля них) між субзернами (рис. 3.5а). Це може свідчити про наявність залишкових джерел напружень поблизу малокутових границь між субзернами. У цілому, це підтверджується X-променевими дослідженнями (рис. 3.3 та рис. 3.4). Спостерігається незначне поступове зменшення величини деформацій при наближенні до границі блоків. Разом з тим, ця зміна не є критичною та не впливає на напружений стан поверхні.

Наявна різниця для №1 та №4 областей (рис. 3.17) у значеннях ε_T , ε_A та ε_S можна пояснити різними підходами їх визначення. На значення ε_S , у більшій мірі впливає анізотропія у розподілі деформацій, оскільки вона пов'язана не тільки зі змінами у геометрії смуг, але і з їх кристалографічною орієнтацією. У нашому випадку, значення ε_S показують, що в областях №1 та №4 профілі смуг Кікучі є найменш розмитими і є близькими по формі до таких же від еталонної області.

Водночас, задовільна узгодженість між значеннями ε_T , ε_A та ε_S на рис. 3.17 засвідчує, що комплексне використання різних підходів до аналізу картин Кікучі підвищує ступінь достовірності отриманих даних і вказує на перспективу використання енергетичного спектру Фур'є.

Отже, комплексне використання методів високороздільної X-променевої дифрактометрії та методу дифракції зворотно-розсіяних електронів для визначення ступеню структурної досконалості на прикладі поліблочного Ge:Sb дозволяє отримати не тільки значення середньоквадратичних деформацій та межі кутових розорієнтацій між окремими фрагментами, але й картину розподілу середніх значень деформацій як в окремих блоках, так і на границях між ними, а також виявити кристалографічні напрямки, де найменші (або найбільші) значення відносних деформацій.

3.6. Висновки до третього розділу

1. Запропоновано нову методіку визначення середньоквадратичних деформацій з картин дифракції зворотно-розсіяних електронів за допомогою дискретного двомірного Фур'є-перетворення картин Кікучі та параметрів їх енергетичного Фур'є-спектру. Комплексне використання методів високороздільної X-променевої дифрактометрії та енергетичного Фур'є-спектру одночасно з аналізом зміни форми та площі перерізу смуги Кікучі, дозволило провести порівняльний аналіз розподілу деформацій в локальних областях кристала Ge:Sb, а також визначити величини деформацій за певними кристалографічними напрямками.

2. Із аналізу карт оберненого простору та кривої гойдання для рефлекса 224 зразка Ge:Sb отримано оціночні значення густин дислокацій N_G , що знаходиться в межах $\sim 3.0 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$. Така густина дислокацій зумовлює усереднену відносну деформацію в окремому блоці – $\bar{\varepsilon}_x \approx 8.7 \times 10^{-4}$. Такі ж значення усереднених деформацій (по порядку) отримані з аналізу картин Кікучі різними методами.

3. Значення просторової частоти на радіальних розподілах енергетичного спектру розраховується для всього зображення, що зменшує вплив спотворень експериментальних картин Кікучі і дає можливість більш точніше визначити різницю у значеннях середньоквадратичних деформацій у локальних областях окремих зерен та на межах їх розділу.

4. Гаусівський шум на експериментальних зображеннях смуг Кікучі збільшує відхилення від істинного значення вносячи додаткову похибку в отримані результати в процесі обробки зображень. Результати досліджень вказують на слабку кореляцію між значеннями середніх деформацій ε і рівнем гаусівського шуму σ_{NE} . Це можна пояснити залежністю рівня гаусівського шуму σ_{NE} від експериментальних умов отримання зображень.

5. Отримано емпіричні формули, які дали можливість обчислити відносну зміну міжплощинної відстані ε для дослідженої області кристала на основі опису зображень профілів смуг Кікучі через зміни радіальних просторових періодів \bar{T}_r та зміни площі S_{PR} розподілу P_R енергетичного спектру P_S .

6. Усереднені деформації ε_T та ε_A , отримані на основі аналізу параметрів енергетичного спектра картин дифракції корелюють зі значеннями деформацій ε_S , отриманими на основі аналізу профілів смуг Кікучі. Узгодженість між значеннями ε_T , ε_A та ε_S , отриманими різними підходами свідчить про перспективу використання енергетичного спектру Фур'є при аналізі картин Кікучі.

РОЗДІЛ 4.

ВИЗНАЧЕННЯ ЛОКАЛЬНИХ ДЕФОРМАЦІЙ В КРИСТАЛАХ ЗА ДАНИМИ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ФУР'Є-СПЕКТРІВ КАРТИН КІКУЧІ

4.1. Вступ

Великий інтерес до кристалів природного і синтетичного алмазу (СА) викликаний унікальними фізичними і хімічними властивостями, зокрема, високими параметрами теплопровідності при кімнатній температурі, твердості, зносостійкості і радіаційної стійкості, хімічної інертності, а також винятковими оптичними та електричними характеристиками (наприклад, високим питомим опором чи широкою оптичною прозорістю від глибокого ультрафіолету до далекого інфрачервоного випромінювання) [191, 192]. Відомо, що властивості кристалів алмазу залежать від його кристалографічних напрямків [193-195] та реальної дефектної будови. Ось, наприклад, авторами роботи [194] продемонстровано, що темновий струм алмазних плівок (який є одним з основних джерел шуму в кремнієвих CCD-детекторах) з орієнтацією (001) набагато нижчий і стабільніший ніж у плівках з орієнтацією (111). Також, плівки з $\langle 100 \rangle$ структурою ідеальні для застосування теплопередачі, оскільки теплопровідність в напрямку $\langle 100 \rangle$ перевищує теплопровідність в напрямках $\langle 110 \rangle$ і $\langle 111 \rangle$ [193].

Водночас, особливо цікавими для вивчення виявилися сплави типу NiCrFe, які, однак, є сприйнятливими до утворення тріщин. Встановлення причин і механізмів виникнення таких пластичних деформацій викликають дискусії до теперішнього часу [123, 196-199].

Зварювальні матеріали на основі нікелю широко використовуються в різних агресивних середовищах, зокрема, в ядерній зварювальній промисловості, оскільки їм властива дуже висока стійкість до корозії в агресивних середовищах при високих температурах. Нікель є основою більшості суперсплавів жароміцних матеріалів, застосованих в аерокосмічній промисловості для деталей силових установок. Для забезпечення стійкості до процесів окислення і утворення карбідів при температурах вище 760°C в нікелеві сплави вводять хром (більше 15%) [123]. Крім

того, збільшення вмісту хрому до 30% попереджає виникнення тріщини внаслідок корозійного розтріскування, наприклад, під напругою у водному теплоносії першого контуру ядерного реактора [200]. Високу міцність нікелевого сплаву забезпечує додавання заліза [123].

Наведені вище приклади демонструють, що для детального дослідження властивостей у локальних областях чи кристалографічних напрямках, потрібні нові методи і підходи. Метод Кікучі є одним із них. Хоча з іншого боку, застосування дифракції зворотного розсіювання електронів для алмазів і зварних швів не є щось новим, тим більше для дослідження структури і пов'язаних з нею властивостей чи деформаційного стану. В роботах [94, 201] вже був встановлений взаємозв'язок між значеннями деформацій та шириною Кікучі смуг, що дало можливість оцінювати напруженість в кожній локальній ділянці зразка. Однак, ці дані повинні бути доповнені новими підходами для високоточного визначення деформацій.

Перспектива більш широкого використання методу Кікучі може бути пов'язана з вдосконаленням комп'ютерних методик обробки даних. Деякі такі методики вже використані для отримання значень середніх локальних деформацій в кристалах, зокрема, за допомогою двовимірного Фур'є-перетворення картин Кікучі [82, 122, 123].

В цьому розділі для оцінки деформаційного стану синтетичних алмазів [202] і зварних швів [203] продовжимо використовувати підхід запропонований у розділі 3 (аналіз параметрів енергетичного спектру двовимірного перетворення Фур'є картин Кікучі). Запропонований підхід визначення деформації дає інтегральну інформацію для локальної ділянки без прив'язки до кристалографічних напрямків, що, в свою чергу, є взаємодоповнюючим і експресним до раніше застосованих підходів і можливістю отримання інформації для сильно деформованих ділянок, де група підходів для визначення відносних деформацій в певних кристалографічних напрямках (аналіз профілів інтенсивності смуг, зміщення осей зон) не діє. Це значно підвищує інформативність і однозначність трактування змін в геометрії форми профілю смуг Кікучі.

4.2. Зразки та методи дослідження

СА отриманий методом температурного градієнта в системі Fe-Al-C при високому статичному тиску ~ 6 ГПа і високій температурі ~ 1700 К, час росту ~ 48 годин [204]. В якості підкладки використана поверхня (100) алмазу системи Ni-Mn-C.

Експериментальні дослідження поверхні синтетичного алмаза і двох зразків (А і Б) зварного шва нікелевого сплаву в локальних областях біля тріщин, які виникли в зоні термічного впливу, проводилися за допомогою скануючого растрового електронного мікроскопа фірми «Zeiss» EVO-50 з використанням CCD-детектора. Кут падіння пучка електронів на поверхню кристала 70° .

Для різних ділянок досліджуваних зразків (позначених цифрами на рис. 4.1а та рис. 4.2а,б) отримано картини Кікучі (рис. 4.1б та рис. 4.2в,г) і катодолюмінісцентні топографи (рис. 4.1а, рис. 4.2а,б).

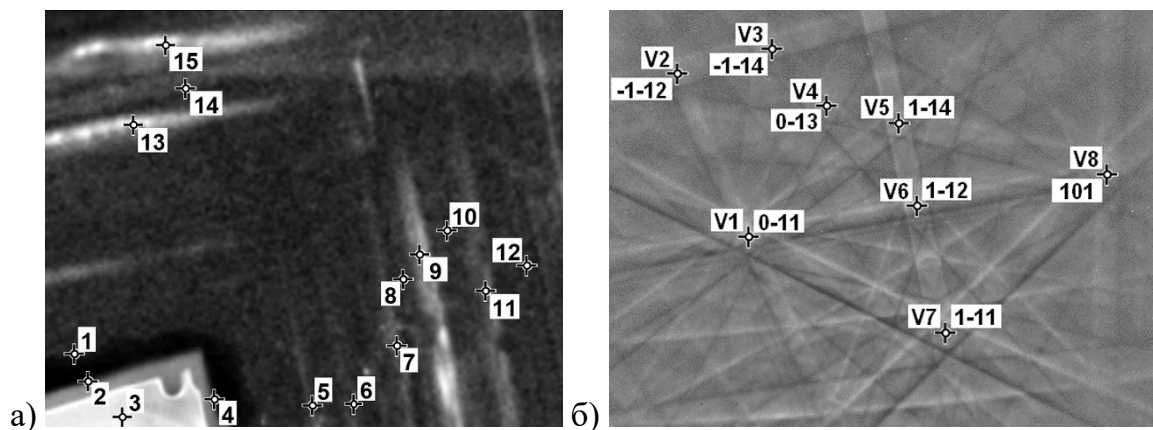


Рис. 4.1. а) Фрагмент поверхні алмазу розміром (170×120) мкм) з використанням катодолюмінісцентної топографії; маркерами вказані ділянки №1-№15, в яких отримані картини Кікучі; б) маркерами (V1-V8) вказані індекси осей зон і вузли, між якими визначалися профілі інтенсивності смуг Кікучі [202].

Для зварних швів додатково отримано – карти розорієнтації зерен (рис. 4.3) та карти локалізації напруг (рис. 4.4), а також виконаний X-променевий мікроаналіз для аналізу хімічного складу та ідентифікації домішок, що найбільше сприяють появі тріщини [123].

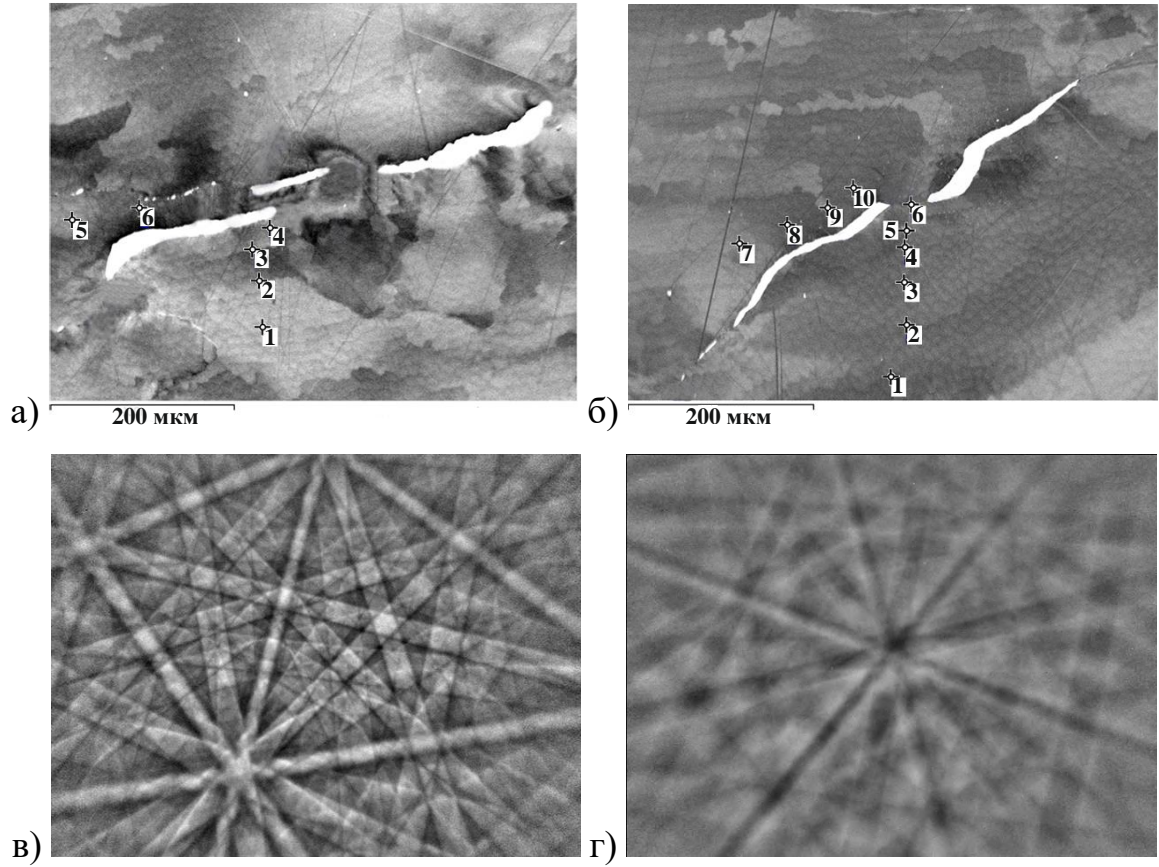


Рис. 4.2. Фрагмент (580×440 мкм) поверхні зварного шва нікелевого сплаву з використанням катодолюмінесцентної топографії: зразок А (а), зразок Б (б). Картини Кікучі для області № 1 зразка А (в), для області № 6 зразка Б (г) [123, 203].

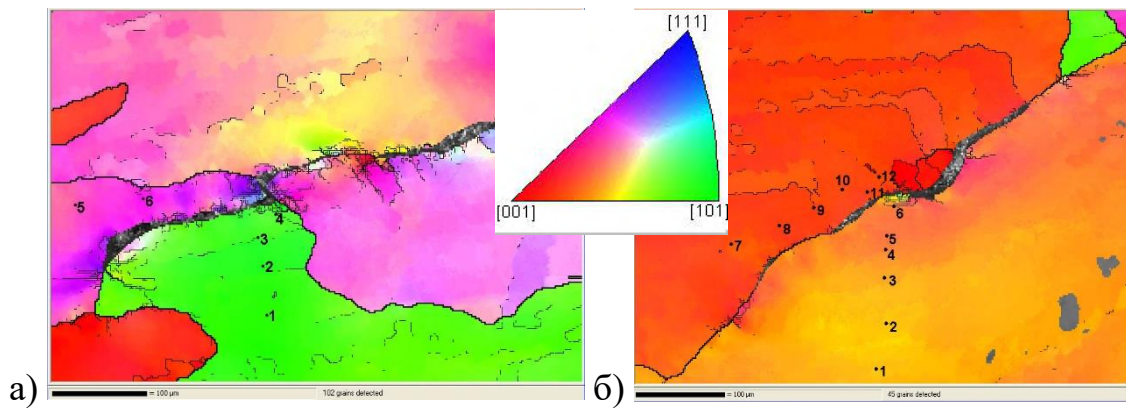


Рис. 4.3. Карта орієнтації кристалітів для зразка А (а) та зразка Б (б) [123].

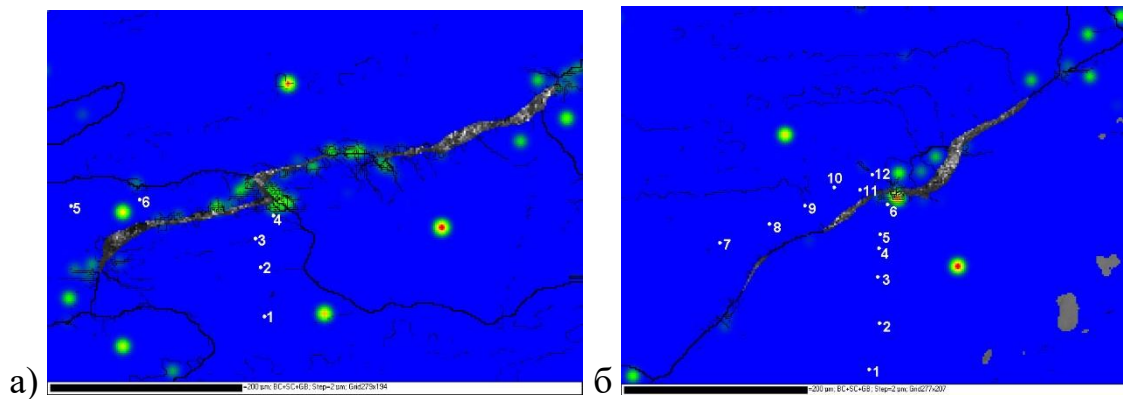


Рис. 4.4. Центри локалізації напруг на картах розподілу напруг для зразка А (а) та зразка Б (б) [123].

4.3. Визначення локальних деформацій на основі аналізу профілів інтенсивності смуг Кікучі кристала синтетичного алмаза

Проблема аналізу картин Кікучі полягає в тому, що інтенсивності профілів смуг Кікучі і координати їх перетинів (вузлів) залежать не тільки від структурних параметрів досліджуваного кристала, але і від умов експерименту. В залежності від експериментальних умов (кута падіння електронів на зразок, відстані від зразка до детектора електронів і ін.) можливий зсув вузла по ширині і висоті, стиснення або розтягування зображення уздовж різних напрямків, поворот, зміна середньої яскравості і інші спотворення. Тому для компенсації впливу останніх виконано суміщення зображень Кікучі №2 – №15 з еталонним зображенням №1 за допомогою генетичних алгоритмів [188]. З метою підвищення точності суміщення зображень виконано фільтрацію шуму на картинах Кікучі [205, 206]. В цілому завдання полягає в мінімізації невідповідності (різниці) між зображенням ліній Кікучі еталонної області зразка і зображеннями, отриманими від інших областей кристала [205, 206].

На рис. 4.1б маркерами (V1-V8) вказані індекси кристалографічних осей зон і вузлів, між якими визначався профіль інтенсивності смуг Кікучі (рис. 4.5).

Як правило, інтенсивність профілів смуг нормується і аналізується зміна геометрії їх форми. На рис. 4.5 відмінності не тільки в площах під усередненими профілями, а також в геометрії форми розподілів інтенсивності, що свідчать про

наявність в даному зразку синтетичного алмазу неоднорідних як за величиною так і за напрямком, деформацій, а, отже, і напруг.

Локальну деформацію ε_V для певного кристалографічного напрямку (площини) можна обчислити з аналізу змін площі під профілем інтенсивності смуги Кікучі за допомогою співвідношення [94]:

$$\varepsilon_V = k_d \cdot \ln\left(\frac{S_{I0}}{S_I}\right), \quad (4.1)$$

де коефіцієнт $k_d = 4.33 \times 10^{-3}$; S_I – площі під профілем смуги в області з деформацією, S_{I0} – максимальне значення S_I для всіх областей.

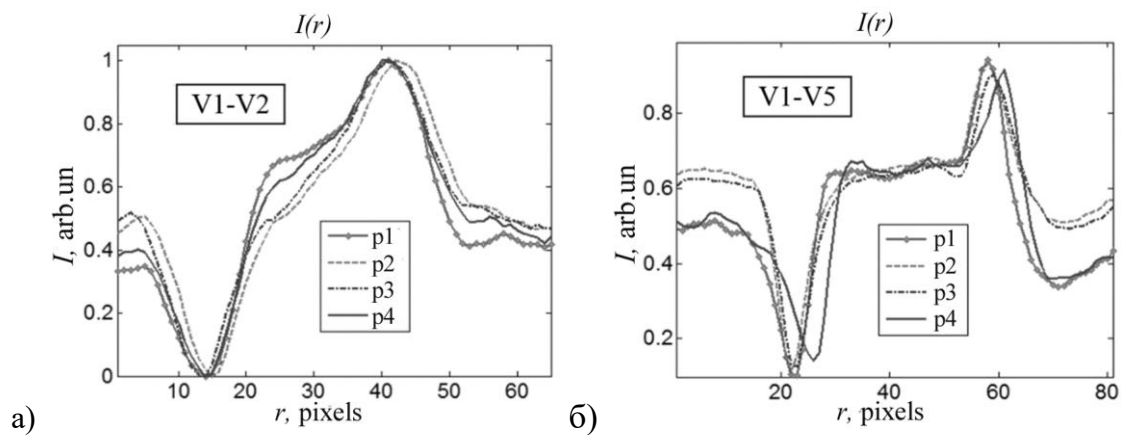


Рис. 4.5. Усереднені профілі інтенсивності смуг Кікучі p1-p4 для областей №1,2,3,4 між вузлами V1-V2 (а), V1-V5 (б) (рис. 4.1б) [202].

На рис. 4.6 наведено розподіл значень деформацій ε_V в локальних областях кристала (n_A) синтетичного алмазу, обчислених за допомогою співвідношення (4.1), а також ε_S – середні значення деформацій (ε_V^{12} , ε_V^{15} , ε_V^{17}) для всіх кристалографічних напрямків.

Значення деформацій ε_V , отримані для різних кристалографічних напрямків, корельовані між собою (рис. 4.6). При цьому виявляється закономірність в залежності середніх значень деформацій $\bar{\varepsilon}_V$ (для всіх областей кристала) від кристалографічного напрямку: мінімальне значення ($\bar{\varepsilon}_V^{15} = 0,1255 \times 10^{-3}$) для напрямку $[\bar{5}\bar{1}1]$; $\bar{\varepsilon}_V^{12} = 0,1837 \times 10^{-3}$ для $[\bar{3}1\bar{1}]$; максимальне значення $\bar{\varepsilon}_V^{17} = 0,2443 \times 10^{-3}$ для $[\bar{2}\bar{1}1]$. Виявлена залежність деформації від

кристалографічного напрямку вказує на суттєву анізотропію деформацій для дослідженого кристалу алмазу.

Для значень деформацій ε_S також виявлено характерні осциляції на рис. 4.6 (з максимумами для областей №5, 7, 9 і мінімумами для областей №4, 6, 8, 10, відповідно). Максимуми таких осциляцій відповідають на рис. 4.1a світлим областям (№5, 7, 9) і вказують на періодичність в зміні структурних властивостей кристалів.

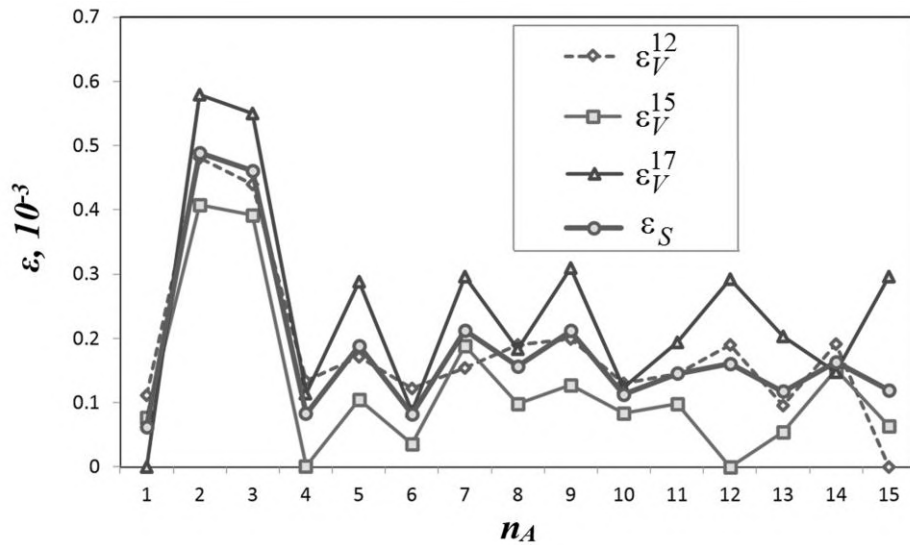


Рис. 4.6. Анізотропія в розподілі значень деформацій ε (n_A) за напрямками: ε_V^{12} – деформації, обчислені на основі профілів смуги Кікучі між вузлами V1-V2 (напрямок $[\bar{3}1\bar{1}]$); ε_V^{15} – деформації для вузлів V1-V5 (напрямок $[\bar{5}\bar{1}1]$); ε_V^{17} – деформації для вузлів V1-V7 (напрямок $[\bar{2}\bar{1}1]$); ε_S – середнє значення деформації для всіх напрямків [202].

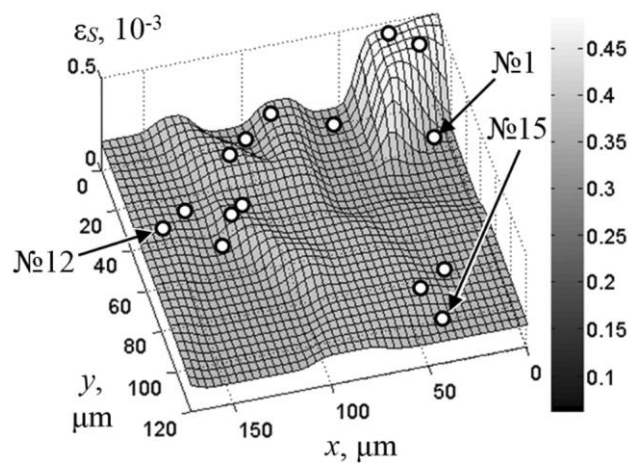


Рис. 4.7. Планарний розподіл деформації ε_S в локальних областях №1 – №15 синтетичного кристала алмаза [202].

На підставі отриманих значень деформацій ε_S шляхом апроксимації обчислений планарний розподіл деформацій для дослідженого кристала алмаза (рис. 4.7). Планарний розподіл деформацій також підтверджує періодичність в зміні структурних властивостей кристалів, особливо для локальних максимумів в областях №5, 7, 9.

Аналіз особливостей розподілу величини локальних деформацій в зазначених маркерами областях кристала на рис. 4.6 і рис. 4.7 дає не тільки якісне уявлення про їхній характер анізотропії, але також і про неоднорідність умов росту кристала і розподілу легуючих домішок [204].

4.4. Розподіл деформації в локальних областях кристала алмаза за даними енергетичних Фур'є-спектрів картин Кікучі

Ступінь розмиття смуг на картинах Кікучі, отриманих від різних областей кристала, істотно розрізняється, тому для кількісної оцінки аналізуються їх енергетичні Фур'є-спектри. Обробка зображень виконується в програмному середовищі MATLAB [124, 125].

Отримані спектри P_S і їх розподіли $P_R(v_r)$ (рис. 4.8), аналогічно до кристалу Ge:Sb, мають характерну форму для кожної дослідженої області і містять інформацію про значення деформації в досліджених локальних областях.

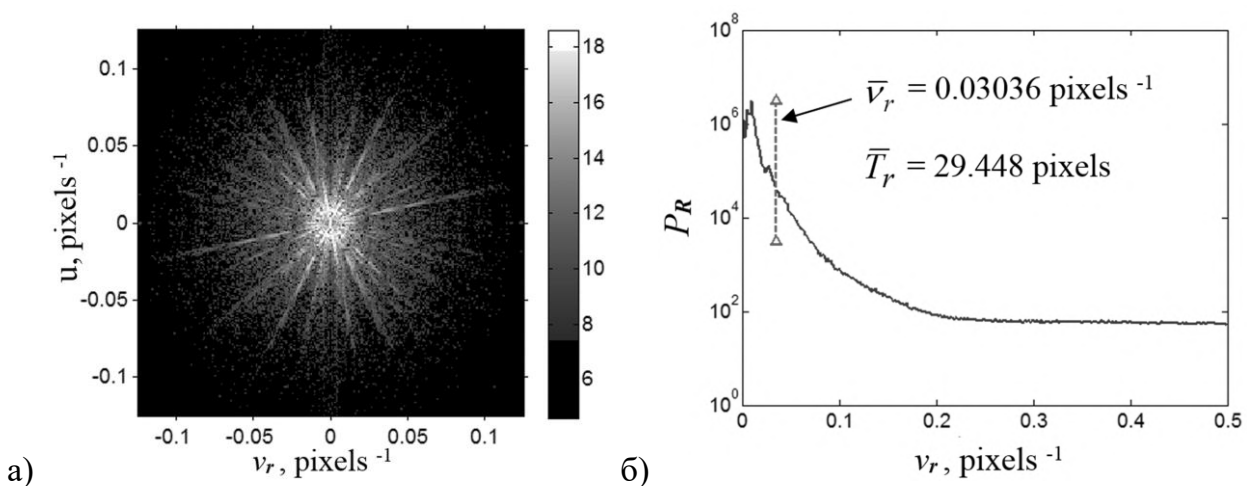


Рис. 4.8. Енергетичний спектр P_S зображення смуг Кікучі в логарифмічному масштабі (а) і його радіальний розподіл P_R для області №1 (б) [202].

Деформації кристалів $\Delta d / d$ можна визначити через зміну періодів (ε_T) і площі (ε_A) радіальних розподілів P_R їх енергетичних спектрів за співвідношеннями (7) і (8), відповідно:

$$\varepsilon_T = k_T \cdot \ln\left(\frac{\bar{T}_{r0}}{\bar{T}_r}\right), \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_A = k_A \cdot \ln\left(\frac{S_P}{S_{PM}}\right), \quad (4.3)$$

де коефіцієнт $k_T = 4.33 \times 10^{-3}$ (подібно до того, як при визначенні деформацій ε_V (1)), $k_A = 1.4 \times 10^{-3}$ (вибрано шляхом мінімізації середньої квадратичної різниці між ε_A і ε_S); \bar{T}_r – середній радіальний період для областей №1 – №15; \bar{T}_{r0} – максимальне значення \bar{T}_r для всіх областей; S_P – площі розподілу P_R для областей №1 – №15; S_{PM} – мінімальне значення S_P для всіх областей.

На рис. 4.9 наведені значення середніх деформацій в кожній області зразка. Отримані деформації ε_T і ε_A узгоджуються зі значеннями деформацій ε_S , обчисленими на основі профілів смуг.

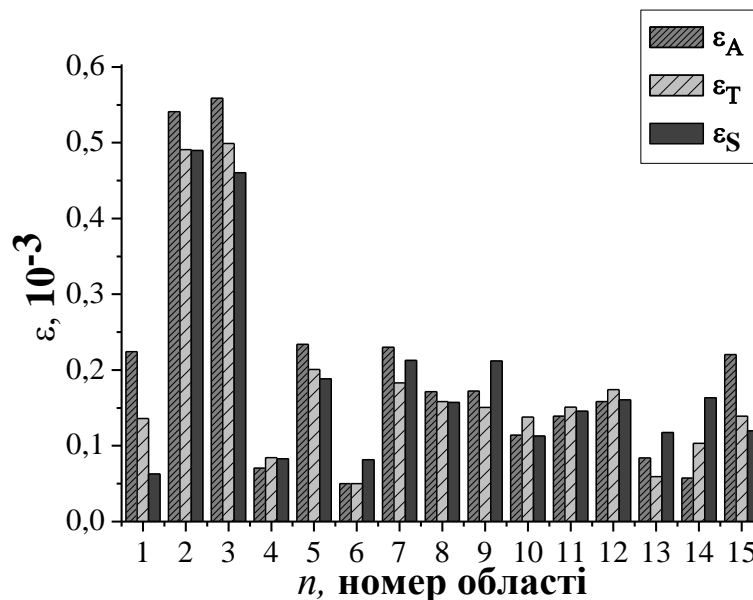


Рис. 4.9. Діаграма розподілу середніх значень деформацій у локальних областях алмаза, розрахованих на основі: ε_A – аналізу площ під радіальними розподілами P_R ; ε_T – аналізу середніх радіальних періодів \bar{T}_r ; ε_S – аналізу змін у профілях смуг Кікучі [202].

Для узгодження результатів обчислення деформацій кристалів ε_S на основі профілів інтенсивності смуг Кікучі до значень ε_T і ε_A додається постійна складова $\Delta\varepsilon = 0.5 \times 10^{-4}$.

Незначну різницю між значеннями ε_T , ε_A і ε_S можна пояснити різними підходами в їх визначенні. Значення деформації ε_S залежить від окремих компонент тензора деформацій і пов'язане з кристалографічною орієнтацією смуг. Узгодженість між значеннями ε_T , ε_A і ε_S свідчить про перспективу використання енергетичного спектра Фур'є для аналізу картин Кікучі.

4.5. Розподіл деформацій в околі зварного шва нікелевого сплаву за даними енергетичних Фур'є-спектрів картин Кікучі

Завдання полягало у встановленні розподілу деформацій у локальних ділянках (схильних до утворення тріщин), в зоні термічного впливу зварного з'єднання. За отриманими топографічними картами (рис. 4.2, фрагменти а і б) і зображеннями дифракції (рис. 4.2, фрагменти в і г) можна зробити висновок про структурну неоднорідність і кристалічну недосконалість зразків [123, 203]. Порівняння катодолюмінесцентної топограми і карти орієнтації зерен показує, що тріщини сформовані уздовж границь розділу між кристалітами. Істотну роль при цьому відіграє ступінь текстурування матеріалу. Якщо для зразка Б тріщина утворена між зернами однієї природи з майже однаковою переважаючою орієнтацією зерен, то для зразка А, навпаки, тріщина утворена між зернами різної кристалічної орієнтації. У першому випадку картини Кікучі знімалися в локальних областях зразка, тобто в межах зерна (кристалографічна орієнтація якого близька до [100]), і тому тут можна очікувати присутність менших за величиною деформацій, ніж для зразка Б, що буде продемонстровано далі [123].

В роботі [123] локальні деформації в околі тріщини зварювального шва нікелевого сплаву оцінювалася за допомогою суми S_F амплітуд гармоніки для відповідного діапазону просторових частот Фур'є-перетворення картини Кікучі. В даній роботі деформації кристалів $\Delta d / d$ (відносні зміни міжплощинних відстаней)

визначаються на основі радіальних розподілів P_R їх енергетичних спектрів для радіальних просторових періодів

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = k_{TR} \cdot \frac{\Delta T_{CR}}{T_{CRmin}} = k_{TR} \cdot \frac{(T_{CR} - T_{CRmin})}{T_{CRmin}}, \quad (4.4)$$

де $k_{TR} = 14.0$ – коефіцієнт пропорційності, T_{CRmin} – мінімальний середній просторовий період картин Кікучі для всіх досліджених областей зразка [201].

Коефіцієнт пропорційності k_{TR} визначено з урахуванням значень ε , отриманих для досліджених областей кристалів методом, в якому аналізується площа під профілем інтенсивності лінії Кікучі [94]. Значення коефіцієнта k_{TR} вибрано з умови рівності СКВ значень, отриманих з використанням енергетичного спектру і методом аналізу площі під профілем смуги Кікучі [94]. Оскільки у формулі (4.4) використовується відносна зміна періоду T_{CR} , то коефіцієнт k_{TR} не залежить від розмірів зображення смуг Кікучі.

На рис. 4.10 наведені значення деформацій для кожної ділянки обох зразків. Для зразка Б величини ε значно більші, ніж для зразка А, що імовірно пов'язане з більш яскраво вираженою зернистістю структури.

Для зразка А (рис. 4.10а, для областей №1-4) зміна величини деформації при наближенні до тріщини відповідає, у більшій мірі, експоненційній залежності. Зазначимо, що досліджувані локальні області знаходяться на великому зерні однієї кристалографічної орієнтації. Такі зерна, в залежності від кристалографічної орієнтації, характеризуються різними за величиною областями пружної та пластичної деформації. Отримані результати добре корелюють з даними роботи [123]. Це свідчить на користь використання енергетичного спектра Фур'є для аналізу картин Кікучі.

Для областей №1-№6 зразка Б, що розміщені до тріщини, залежність $\varepsilon(r_{min})$ є іншою і носить хаотичний характер, що вказує на вплив особливостей структури, зокрема, для області №2 значення ε , значно більше, чим для областей №1 і №3 та майже співмірне для області №4 (рис. 4.10б). Це пояснюється тим, що область №2 лежить на межі двох субзерен (рис. 4.2б). Також важливу роль може відігравати ступінь аустенітності сплаву (за аналогією до сталі), який в нашому випадку

визначається співвідношенням $K_a = \frac{Cr + 1.5Si + 3Ti}{Ni + 22C}$ [123], де Cr, Ni, і інші хімічні елементи входять в % (рис. 4.10б). Для досліджуваних областей ступінь аустенітності становить від 0.21 до 0.25, а потенційна схильність до утворення тріщин проявляється при $K_a < 1.5$. Найбільші значення деформацій відповідають ділянкам, через які проходять малокутові границі: ділянки 3, 4, 6 для зразка А (рис. 4.2а) і ділянки 2, 5 і 6 для зразка Б (рис. 4.2.б).

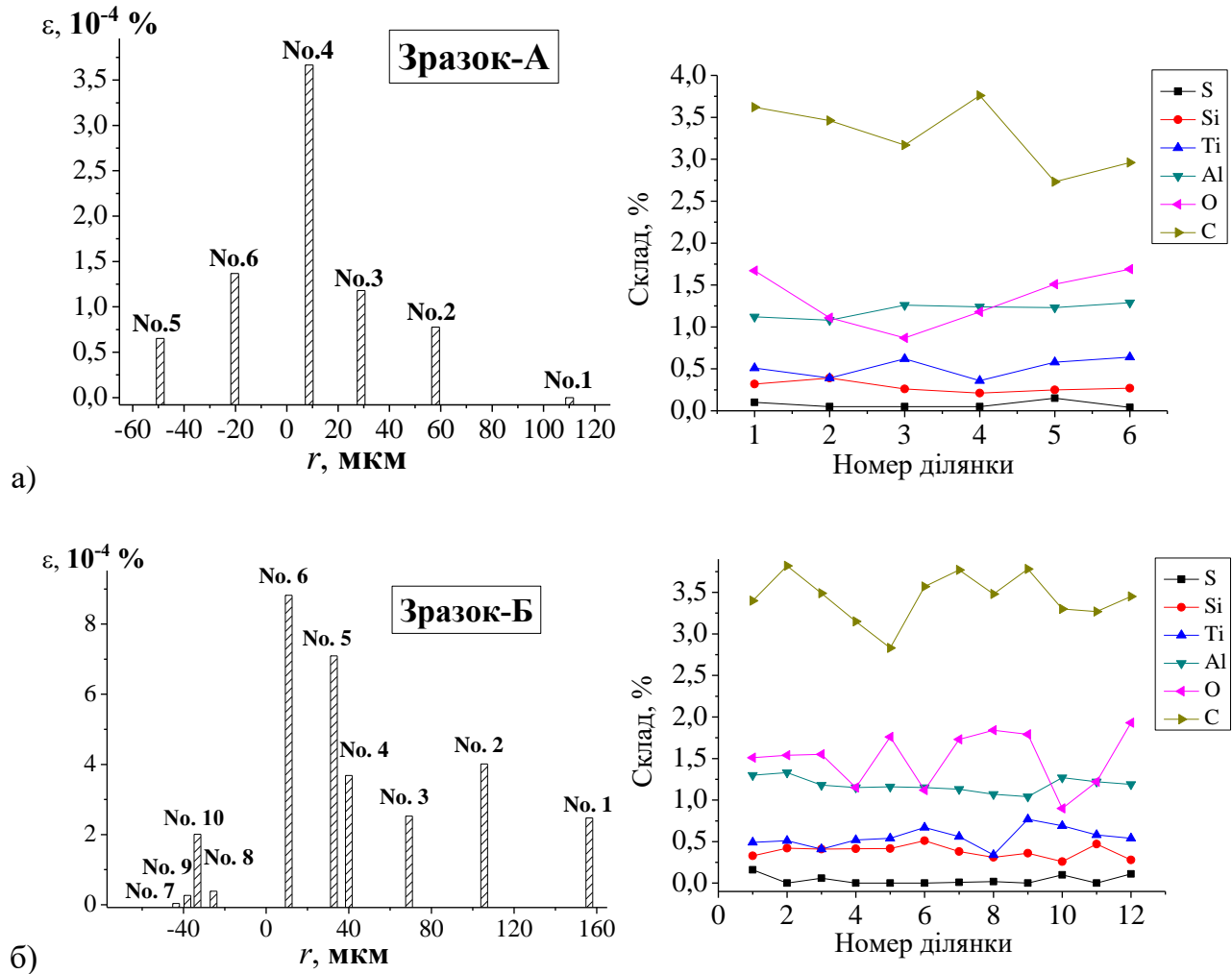


Рис. 4.10. Відповідність між розподілом значень середніх деформацій і елементним складом в локальних областях тріщини зварного шва нікелевого сплаву: а) зразок А; б) зразок Б [123, 203].

Значення ε для області №6 (зразка Б) майже у 2.5 рази перевищує відповідне значення деформації для області №4 зразка А. При цьому, область знаходиться, по суті, на границі проходження тріщини між обома субзернами. Таке значення

деформації може свідчити про те, що в межах області №6 не відбулось, у повній мірі, релаксації напруг, які виникли в процесі пластичної деформації зразка Б.

В межах області №10 є більш розвиненою мікроструктура зерен, ніж для областей №8 та 9, тому тут значення ε більші за величиною ніж для сусідніх областей.

Додаткові дослідження хімічного складу за допомогою X-променевого мікроаналізу виявили наявність значної концентрації кисню та вуглецю в досліджуваних ділянках зразка. Оскільки ці елементи відсутні в складі дроту наплавки, можна зробити висновок, що кисень береться з повітря, а вуглець вноситься технологічно. Наявність малокутових границь зумовлює скупчення домішок – вуглецю і кисню, які сприяють утворенню преципітатів. Дані елементи є факторами виникнення тріщини і тому для зменшення ймовірності виникнення тріщини необхідно їх виключати з технологічного процесу [123].

4.6. Висновки до четвертого розділу

1. Використання методу енергетичного Фур'є-спектру на додаток до методу дискретного двовимірного Фур'є-перетворення картин дифракції зворотного розсіювання електронів створило додаткові можливості для визначення значень середніх деформацій у локальних областях синтетичного алмазу та зварного шва сплаву NiCrFe з тріщинами. Для кристала алмаза додатково визначено розподіл деформацій за певними кристалографічними напрямками. Зокрема, для напрямку $[\bar{5}\bar{1}1]$ $\varepsilon = 0.1255 \times 10^{-3}$, для $[\bar{3}1\bar{1}]$ $\varepsilon = 0.1837 \times 10^{-3}$ та $[\bar{2}\bar{1}1]$ $\varepsilon = 0.2443 \times 10^{-3}$.

2. Аналіз особливостей розподілу середніх деформацій у локальних областях кристала алмаза на планарних розподілах дає якісне уявлення про їхній характер анізотропії, а також якісне уявлення про можливий характер впливу технологічних параметрів на неоднорідний розподіл умов росту кристалів та розподілу легуючих домішок. Виявлено характерні осциляції для областей №5, 7, 9 та мінімуми для областей №4, 6, 8, 10, що вказують на періодичність в зміні структурних властивостей кристалів.

3. Визначено розподіл деформацій у локальних ділянках зразка нікелевого сплаву NiCrFe у місцях утворення тріщин. Для зразку А залежність деформації від відстані має виражений експоненційний характер. Для зразка Б такої закономірності не простежується. Такий розподіл деформації вказує на вплив особливостей структури і наявності значних домішок, особливо вуглецю і кисню, які можуть сприяти утворенню преципітатів. Для досліджуваних ділянок ступінь аустенітності K_a становить від 0,21 до 0,25. Найбільші значення деформацій відповідають локальним ділянкам, через які проходять малокутові границі.

РОЗДІЛ 5.

РОЗПОДІЛ ЛОКАЛЬНИХ ДЕФОРМАЦІЙ В СИНТЕТИЧНИХ КРИСТАЛАХ АЛМАЗА ІЗ АНАЛІЗУ ПАРАМЕТРІВ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ФУР'Є-СПЕКТРУ КАРТИН КІКУЧІ

5.1. Вступ

Параметри кристалів штучного алмазу суттєво залежать від умов їх синтезу, зокрема, від використаних каталізаторів, температури та тиску. Важливими параметрами кристалів є їх деформації ε , які обчислюються через зміну міжплощинної відстані $\Delta d/d$ і суттєво впливають на механічні, електричні й оптичні характеристики кристалів штучного алмазу [91, 110, 111, 117, 204, 207-213]. Серед методів обчислення деформацій кристалів особливо перспективними є методи, які засновані на аналізі картин Кікучі, завдяки їх високій локальності та неруйнівному характеру досліджень. Деформації кристалів на основі електронно-дифракційних зображень визначаються, зокрема, на основі аналізу форми профілів смуг і на основі аналізу енергетичного спектру картин Кікучі. Існуючі методи аналізу профілів смуг Кікучі передбачають порівняння площ профілів смуг, отриманих від різних ділянок одного кристалу, з площею профілю для еталонної картини дифракції, отриманої від еталонної (недеформованої) ділянки кристалу [82-85, 94]. У випадку аналізу параметрів енергетичного спектру картин Кікучі існуючі методи [80, 127, 183, 202, 203] також використовують одну ділянку кристалу як еталонну, відносно якої обчислюються деформації в інших ділянках. Тобто, у такому випадку визначаються деформації відносно еталонної ділянки кристалу, яка є початком відліку при обчисленні деформацій. Проте, у багатьох випадках вибір недеформованої ділянки кристалу є складним або неможливим, що значно ускладнює порівняння деформацій, обчислених для різних кристалів.

Тому в даному розділі запропоновано визначати деформації локальних ділянок кристалів штучного алмазу на основі картин Кікучі без використання еталонного зображення, а саме, на основі нормованих профілів смуг Кікучі та нормованих характеристик енергетичного спектру Фур'є зображень дифракції.

Завдяки цьому можливо визначати значення деформацій не тільки для ділянок одного кристалу, але й для різних кристалів. Це дозволяє порівнювати й аналізувати характеристики різних кристалів штучного алмазу, досліджувати вплив умов вирощування на параметри отриманих зразків.

5.2. Зразки та методи дослідження

У роботі досліджено шість зразків штучного алмазу, синтезованих у різних системах та при різних температурах і тисках (рис. 5.1, табл. 5.1):

1. Алмаз D1 отримано спонтанним методом у ростових системах Fe-Co-C та Ni-Mn-C при високому статичному тиску та температурі в присутності металів-катализаторів (розчинників) Fe-Co та Ni-Mn, відповідно. Для вказаних систем росту є характерними такі умови: тиск $4.5 \div 6$ ГПа і температура 1650 К. Кристали характеризуються зонально-секторальною будовою, яка зумовлена нерівномірним розподілом домішок азоту і бору під час росту кристалів, а також селективним входженням їх у піраміди росту в напрямках $\langle 100 \rangle$ та $\langle 111 \rangle$ (рис. 5.1а).

2. Алмаз D2 отримано методом температурного градієнту в системі Mg-C+бор методом нарощування на монокристал алмазу, синтезованого у системі Ni-Mn-C. Введення бору при синтезі алмазу суттєво впливає на його структурну однорідність, зумовлює секторіальний ріст, що призводить до появи пружних спотворень кристалічної ґратки (рис. 5.1б).

3. Алмаз D3 отримано методом температурного градієнту в системі Fe-Al-C при високому статичному тиску ~ 6 ГПа і високій температурі ~ 1700 К, методом нарощування на монокристал алмазу, синтезованого у системі Ni-Mn-C (рис. 5.1в).

4. Алмаз D4 отримано спонтанним методом у ростових системах Fe-Co-C та Ni-Mn-C при високому статичному тиску та температурі в присутності металів-катализаторів (розчинників) Fe-Co та Ni-Mn, відповідно. Для вказаних систем росту є характерними такі умови: тиск $4.5 \div 6$ ГПа і температура 1650 К (рис. 5.1г).

5. Алмаз D5 отримано методом температурного градієнта при тиску $\approx 5,7$ ГПа та температурі 1600 К. Кристал вирощено на “зародку” (пластині алмазу), відполірованій паралельно $\langle 100 \rangle$. Швидкість росту таких алмазів звичайно складає

≈ 2.7 мг/годину, що сприяє мінімальному включенню каталізатора під час росту і зменшенню деформацій ґратки (рис. 5.1д).

6. Алмаз D6 отримано спонтанним методом у ростових системах Fe-Co-C та Ni-Mn-C при високому статичному тиску та високій температурі в присутності металів-каталізаторів (розчинників) Fe-Co та Ni-Mn, відповідно. Для вказаних систем росту є характерними такі умови: тиск $4.5 \div 6$ ГПа та температура 1650 К. Кристали характеризуються зонально-секторною будовою та значними спотвореннями кристалічної ґратки, що зумовлено нерівномірним розподілом домішок азоту та бору під час росту кристалів (рис. 5.1е).

Таблиця 5.1

Параметри синтезу досліджуваних кристалів штучного алмазу

№	Назва зразка	Температура T, °К	Тиск P, ГПа	Система	Підкладка
1	D1	1650	4.5-6	Fe-Co-C, Ni-Mn-C	
2	D2	1800	7	Mg-C + B	Ni-Mn-C
3	D3	1700	6	Fe-Al-C	Ni-Mn-C
4	D4	1650	4.5-6	Fe-Co-C, Ni-Mn-C	
5	D5	1600	5.7	Fe-Co-C, Ni-Mn-C	
6	D6	1650	4.5-6	Fe-Co-C, Ni-Mn-C	

Для локальних ділянок досліджуваних зразків алмазу (рис. 5.1) за допомогою електронного мікроскопу «Zeiss EVO 50» отримано серії зображень дифракції зворотно відбитих електронів (картин Кікучі) (рис. 5.2). Отримані картини Кікучі зчитувалися в комп'ютерну систему керування мікроскопом у вигляді цифрових зображень f (розміром $M \times N$ пікселів).

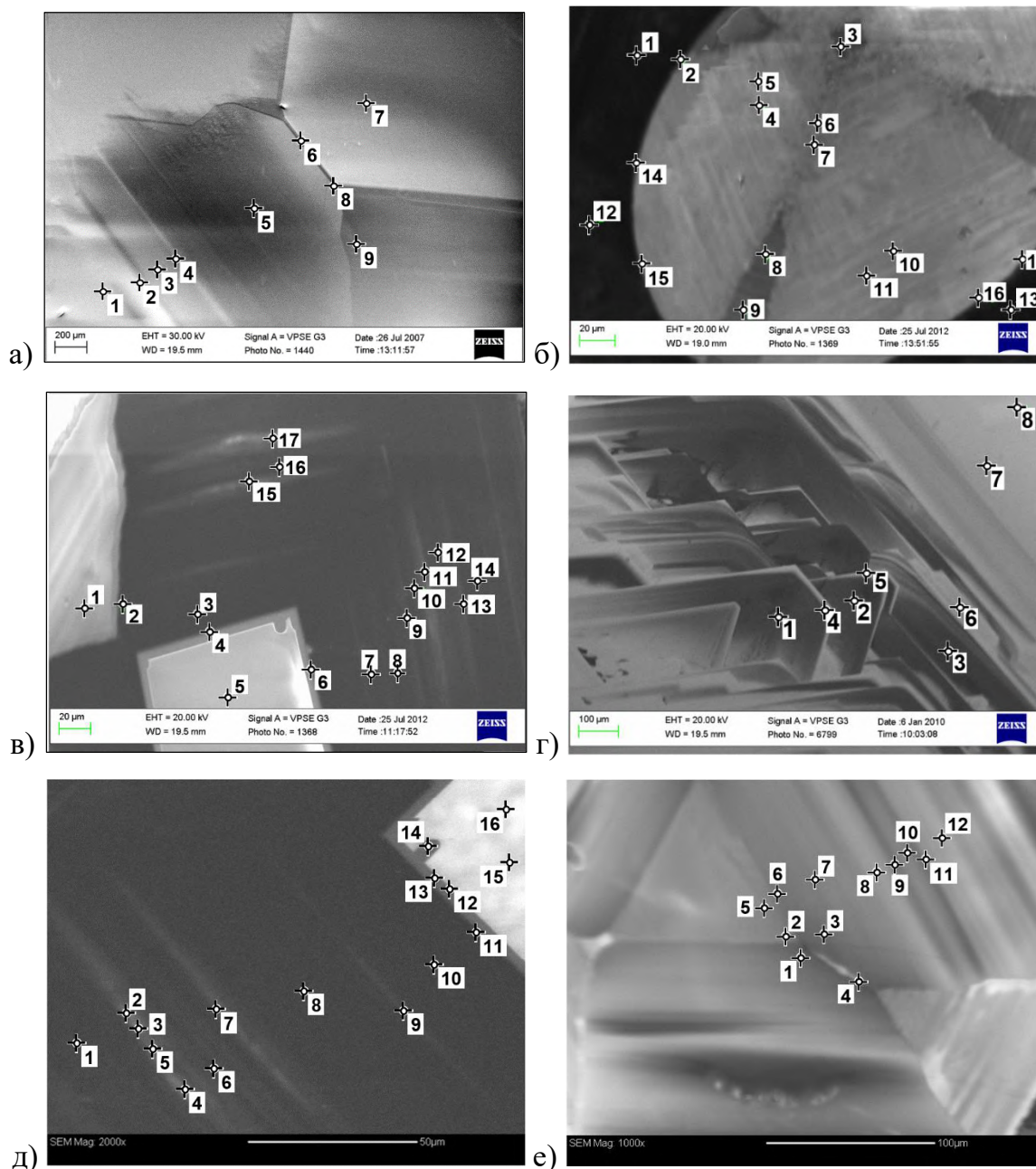


Рис. 5.1. Фрагменти поверхні кристалів штучного алмазу з використанням катодолюмінісцентної топографії: а) кристал D1, розмір фрагмента 3.0×2.0 мм; б) кристал D2 (280×180 мкм); в) кристал D3 (300×225 мкм); г) кристал D4 (1.2×0.8 мм); д) кристал D5 (140×115 мкм); е) кристал D6 (280×200 мкм); маркерами показано положення ділянок, для яких отримано зображення смуг Кікучі.

5.3. Визначення локальних деформацій кристалів шляхом аналізу профілів смуг Кікучі

Як наведено в розділі 3, розподіл інтенсивності картин Кікучі залежить не тільки від характеристик досліджуваних зразків, але й від умов проведення

експерименту (інструментальних факторів), що значно ускладнює аналіз експериментальних зображень. Спотворення інтенсивності картин Кікучі спричинюються шумами у фоточутливій матриці, а також змінами середньої яскравості та контрасту картин. При цьому на експериментальних зображеннях смуг Кікучі (рис. 5.2) переважає імпульсний і гаусовий шуми. Геометричні спотворення картин (зсув зображень смуг за висотою та шириною, їх розтяг, стиск і поворот) спричинюються за рахунок зміни кута падіння електронів на зразок, відстані від зразка до детектора та ін.

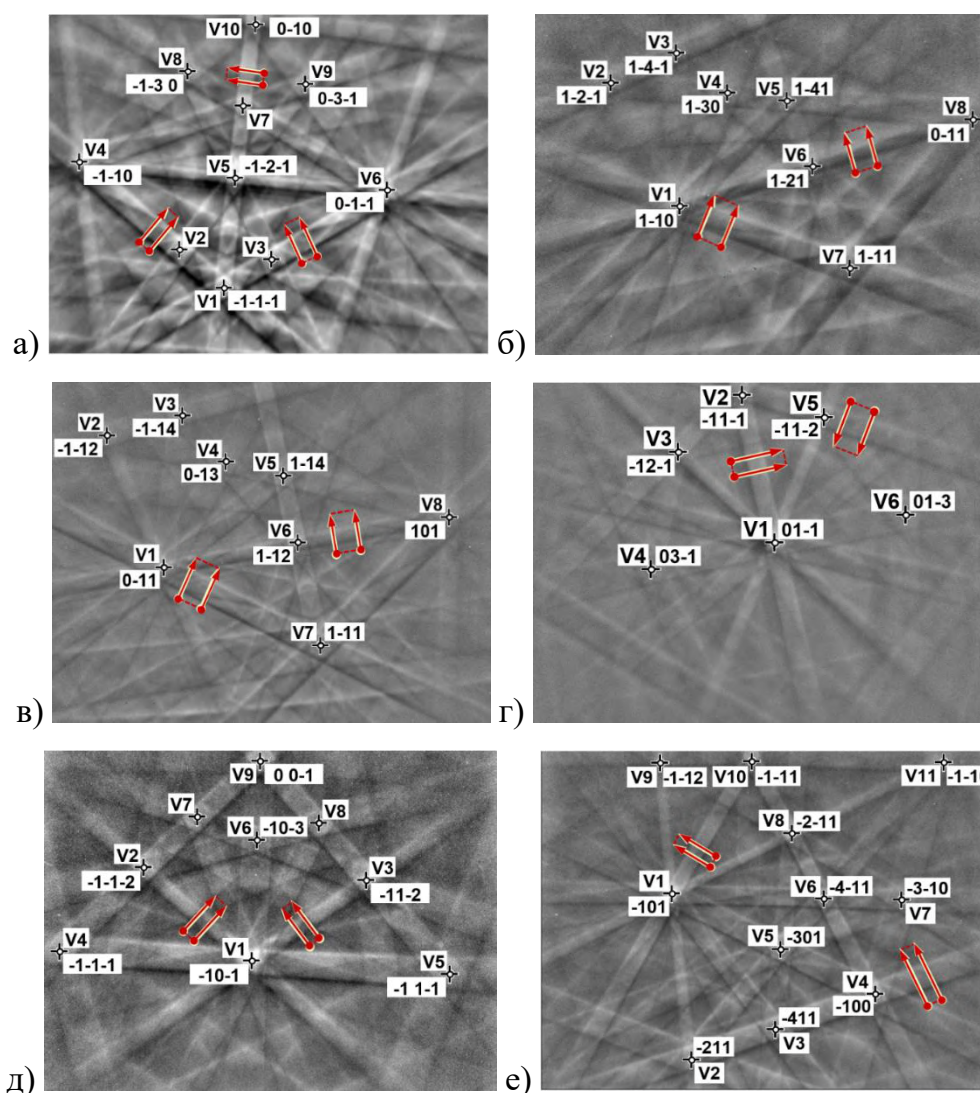


Рис. 5.2. Експериментальні картини Кікучі, отримані від: а) ділянки № 1 кристалу D1; б) ділянки № 1 кристалу D2; в) ділянки № 1 кристалу D3; г) ділянки № 8 кристалу D4; д) ділянки № 1 кристалу D5; е) ділянки № 1 кристалу D6; маркерами «+» відмічені вузли V перетинів смуг Кікучі, яким відповідають індекси напрямків (осей зон) $[u\ v\ w]$; стрілками показано фрагменти смуг, для яких обчислено профілі.

Тому з метою зменшення інструментальних факторів та, відповідно, для підвищення точності визначення характеристик кристалів застосовано таку послідовність цифрової обробки зображень смуг Кікучі (програмно реалізовану в системі MATLAB):

1. Зменшення рівня імпульсного шуму виконано за допомогою медіанного фільтра [124, 125]. Використано ядро медіанного фільтра з розмірами 4×4 , оскільки при менших розмірах імпульсний шум видаляється тільки частково, а при більших розмірах відбувається розмиття смуг Кікучі.

2. Зменшення рівня гаусового шуму виконано за допомогою фільтра Гауса, а параметри ядра фільтра обчислено з урахуванням середнього квадратичного відхилення шуму σ_{NE} [214, 215].

3. З метою компенсації зсувів за шириною та висотою, стисків, розтягів та поворотів всі зображення однієї серії (отримані від одного кристалу) перетворені до одного масштабу шляхом їх суміщення із еталонним зображенням (отриманим від ділянки кристалу №1 D1) за використанням генетичних та градієнтних алгоритмів [188]. Після такого суміщення для зображень однієї серії також встановлено однакову середню яскравість та однаковий контраст.

Усереднені профілі смуг Кікучі на оброблених зображеннях f (рис. 5.3 – рис. 5.4) обчислено як середнє значення серії профілів для фрагменту смуги (рис. 5.2) за допомогою програми «p_Profile_Series_20» в системі MATLAB [189]. За рахунок усереднення профілів $I(r)$ (де r – довжина профілю) збільшено відношення сигнал-шум для результуючого профіля і точніше відтворено його форму. Усереднені профілі обчислено для найбільш інтенсивних смуг, наприклад, на картині Кікучі (рис. 5.2а) обчислено профілі для смуг між вузлами V2V4, V3V6 та V1V5. Профілі обчислено для таких фрагментів смуг, які незначно перекривалися сусідніми смугами, що забезпечує мінімальні спотворення форми профілів. Інтенсивність обчислених профілів смуг Кікучі нормувалася в заданому діапазоні $[0, 1]$, завдяки чому зменшено вплив інструментальних факторів на форму профілю. Оскільки роздільна здатність обчислених профілів $I(r)$ обмежена роздільною здатністю зображень смуг Кікучі, тому виконано

інтерполяцію профілів смуг за допомогою кубічних сплайнів. За рахунок інтерполяції можливо точніше обчислювати характеристики профілів смуг, наприклад, їх площі.

Обчислені профілі $I(r)$ смуг Кікучі відрізняються між собою різним рівнем асиметрії відносно середини смуги (рис. 5.3), оскільки для асиметричних профілів площа під лівою частиною профілю значно відрізняється від площі під правою частиною профіля [216]. При цьому отримано, що форма асиметричних профілів, наприклад, з індексами площини $(hkl) = (\bar{1}10)$ (рис. 5.3а) значно сильніше залежить від деформацій досліджуваних кристалів, ніж форма симетричних профілів $(hkl) = (\bar{1}10)$ (рис. 5.3б). Тому в даному розділі деформації кристалів визначалися на основі саме асиметричних профілів.

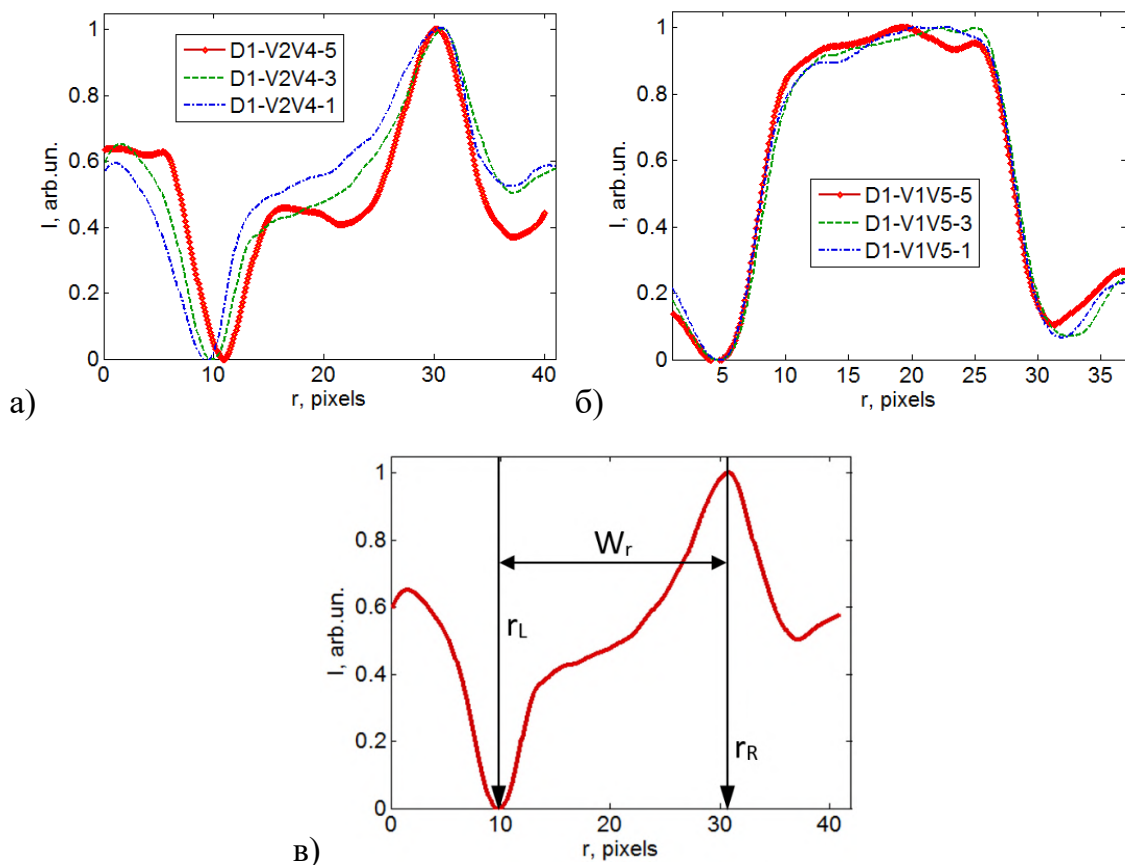


Рис. 5.3. Усереднені профілі $I(r)$ розподілу інтенсивності смуг Кікучі для кристалу штучного алмазу D1 між вузлами V2V4 для ділянок № 5, 3, 1 (а); між вузлами V1V5 для ділянок № 5, 3, 1 (б); між вузлами V2V4 для ділянки № 3 (в).

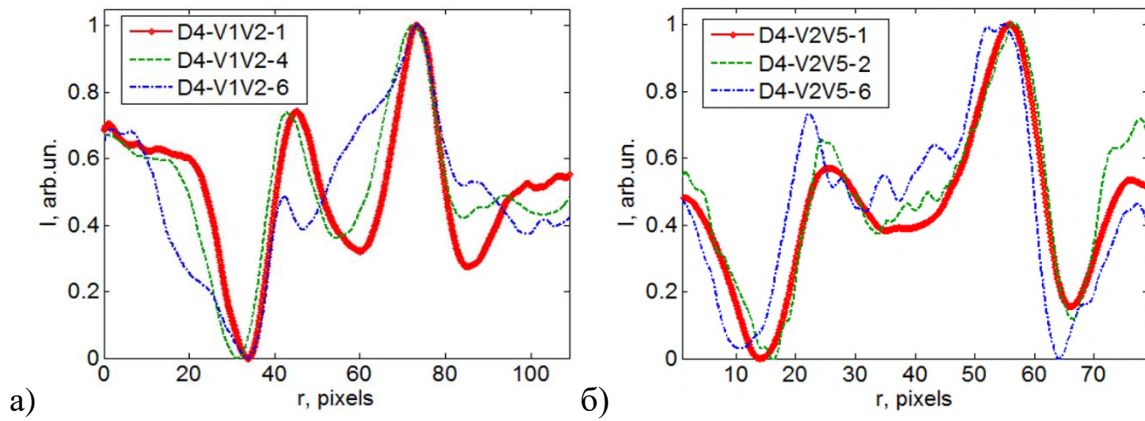


Рис. 5.4. Усреднені профілі $I(r)$ розподілу інтенсивності ділянок смуг Кікучі для кристалу штучного алмазу D4 між вузлами V1V2 для ділянок № 1, 4, 6, індекси площини $(h\ k\ l) = (011)$ (а); між вузлами V2V5 для ділянок № 1, 2, 6, $(h\ k\ l) = (\bar{1}\ \bar{1}0)$ (б).

Оскільки деформації кристалів призводять до спотворень розподілу інтенсивності смуг Кікучі, тому локальну деформацію ε_{PV} кристалу (рис. 5.5) для певної кристалографічної площини можливо обчислити на основі площі під профілем $I(r)$ інтенсивності смуги Кікучі за емпіричною формулою [94]

$$\varepsilon_{PV} = k_d \ln\left(\frac{S_P}{S_{P0}}\right), \quad (5.1)$$

де $k_d = 3.76 \cdot 10^{-3}$; S_P – нормована площа під профілем смуги для ділянки з деформацією, $S_{P0} = 0.45$ – нормована площа під профілем смуги для ділянки без деформації.

У формулі (5.1) нормовані площі S_P , S_{P0} під профілем смуги (інтегральні інтенсивності) обчислювалися як сума значень профілю $I(r)$ у межах від його лівого мінімального r_L до правого максимального значення r_R , поділені на ширину профілю $W_r = (r_R - r_L)$ (рис. 5.3в). Напрямок профілів смуг Кікучі вибирався так, щоб в лівій частині знаходився глобальний мінімум, а в правій – глобальний максимум. Завдяки нормуванню площ S_P та S_{P0} (діленню суми значень профілю $I(r)$ на його ширину W_r) забезпечується залежність S_P і S_{P0} тільки від форми профілю та можливість аналізу профілів різної ширини для картин Кукучі, отриманих для ділянок різних кристалів. Для спрощеної моделі профілю смуги Кікучі відхилення мінімального значення профілю від середнього значення таке ж, як відхилення

максимального значення від середнього, а нормована площа профілю для такого випадку рівна 0,5 [110, 189]. Проте, для реальних профілів (рис. 5.3–рис. 5.4) нормована площа профілю приймає мінімальне значення 0,45, тому $S_{P0} = 0,45$. Згідно з даними роботи [94] максимальному значенню деформації $\varepsilon_{PV} = 0,003$ відповідає максимальне значення $S_P = 1,0$, тому з формули (5.1) отримаємо

$$k_d = \varepsilon_{PV} / \ln\left(\frac{S_P}{S_{P0}}\right) = \frac{0.003}{\ln(1/0.45)} = 3.76 \cdot 10^{-3}.$$

Оскільки площі S_P , S_{P0} обчислювалися як сума значень профілю $I(r)$ (а не сума значень над профілем – як у роботі [94]), тому у формулі (5.1) використано відношення $\left(\frac{S_P}{S_{P0}}\right)$, а не навпаки.

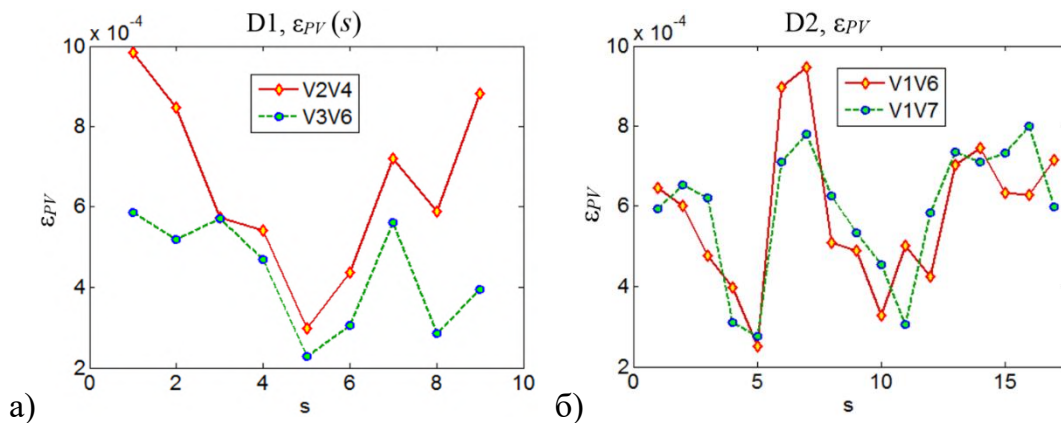


Рис. 5.5. Значення деформацій ε_{PV} для локальних ділянок s кристалів алмаза, обчислені на основі профілів смуг Кікучі: а) кристал D1, проаналізовано профілі між вузлами V2V4 та V3V6; б) кристал D2, проаналізовано профілі між вузлами V1V6 та V1V7.

Отримані за допомогою програми «p_Kik_Prof_Deform_20» (в системі MATLAB) значення деформацій ε_{PV} для локальних ділянок s кристалів алмазу (рис. 5.5) відрізняються залежно від відбиваючих кристалографічних площин, що свідчить про певну анізотропію деформацій кристалічної ґратки. Проте, отримані залежності $\varepsilon_{PV}(s)$ для різних кристалографічних площин корелюють між собою, що підтверджує коректність отриманих результатів.

Для кожної дослідженої ділянки кристалів алмазу (рис. 5.1) на основі значень деформацій ε_{PV} , отриманих шляхом аналізу профілів смуг Кікучі для різних кристалографічних площин, обчислено середні значення деформацій ε_p .

5.4. Визначення локальних деформацій кристалів шляхом аналізу енергетичного спектру картин Кікучі

Деформації кристалів впливають на просторовий розподіл інтенсивності картин Кікучі, а, відповідно, і на їх спектри. Тому можливо описати взаємозв'язок деформацій кристалів ε_T з характеристиками спектрів картин Кікучі, наприклад, з їх середньою просторовою радіальною частотою $\bar{\nu}_R$ або з середнім просторовим

радіальним періодом $\bar{T}_R = \frac{1}{\bar{\nu}_R}$.

Середню просторову радіальну частоту $\bar{\nu}_R$ обчислено на основі радіального розподілу P_R (рис. 11) в діапазоні частот від $\nu_{\min} = 1/T_r^{\max}$ до $\nu_{\max} = 1/T_r^{\min}$ за формулою [190]:

$$\bar{\nu}_R = \frac{\sum_{d=d_1}^{d=d_2} P_R(d) \nu_r(d)}{\sum_{d=d_1}^{d=d_2} P_R(d)}, \quad (5.2)$$

де $d_1 = [N_{\min} / T_r^{\max}]$, $d_2 = [N_{\min} / T_r^{\min}]$, $N_{\min} = \min(M, N)$ – мінімальний розмір зображення f , значення періодів $T_r^{\min} = 5$ пікселів та $T_r^{\max} = 75$ пікселів, відповідно.

Якісний аналіз енергетичних спектрів P_S та радіальних розподілів $P_R(\nu_r)$ (рис. 5.6) показує їх значну залежність від характеристик досліджуваних ділянок кристалів.

Кількісно взаємозв'язок деформацій кристалів ε_T з усередненими просторовими радіальними частотами $\bar{\nu}_R$ (та пов'язаними з ними періодами

$\bar{T}_R = \frac{1}{\bar{\nu}_R}$) спектрів картин Кікучі описано у вигляді емпіричної формули:

$$\varepsilon_T = k_T \cdot \ln\left(\frac{v_{N0}}{v_N}\right), \quad (5.3)$$

де $k_T = 2.16 \times 10^{-3}$; значення коефіцієнта k_T обрано так, щоб узгодити середні значення деформацій ε_P та ε_T з урахуванням даних [94]; $\overline{v_{N0}} = 0.075$ пікселів⁻¹ – нормована середня просторова радіальна частота для ділянки без деформації (вибрана як максимальне значення нормованої частоти для експериментальних картин Кікучі); $\overline{v_N}$ – нормована середня просторова радіальна частота, яка обчислюється за формулою:

$$\overline{v_N} = \frac{v_R - v_{\min}}{v_{\max} - v_{\min}}, \quad (5.4)$$

де значення частот v_{\min} та v_{\max} використано такі ж, як у формулі (5.2).

Завдяки нормуванню частоти $\overline{v_N}$ забезпечується її незалежність від інструментальних факторів, зокрема, від впливу шумів та середнього фону зображення. Використання однакового значення $\overline{v_{N0}}$ для всіх картин Кікучі дозволяє обчислювати та порівнювати значення деформацій для ділянок різних кристалів алмазу.

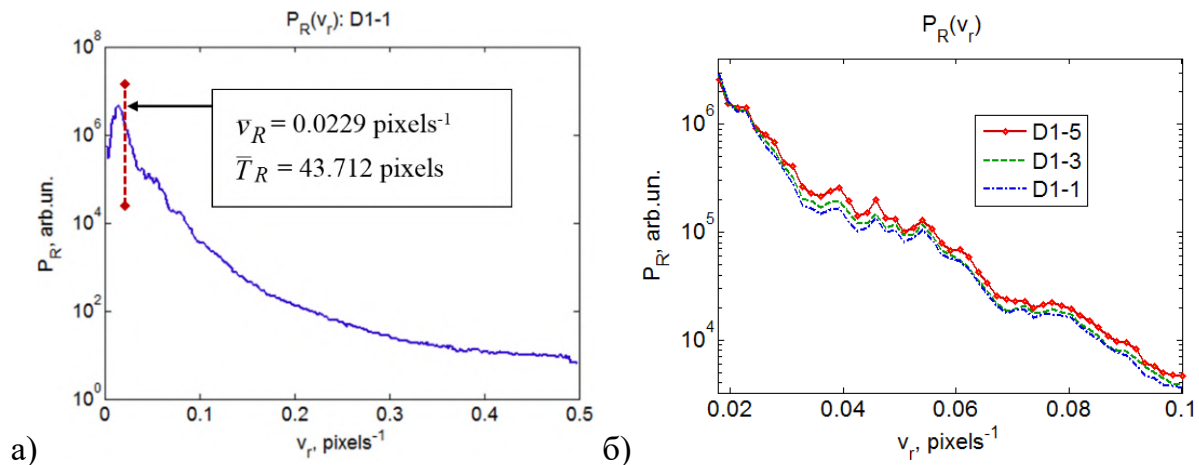


Рис. 5.6. Радіальний розподіл P_R енергетичного спектру Фур'є P_S для картини Кікучі отриманий від ділянки № 1 кристалу D1 (а) та їх фрагменти отримані від кристалу D1 для ділянок № 1, 3, 5 (значення середніх радіальних просторових частот $\overline{v_R}$ рівні 0.0229, 0.0237 та 0.0255 пікселів⁻¹, відповідно) (б).

Обчислення деформацій ε_T кристалів штучного алмазу (рис. 5.7) на основі енергетичних спектрів картин Кікучі виконано за допомогою програми «p_Kik_FFT_Deform_20» в системі MATLAB.

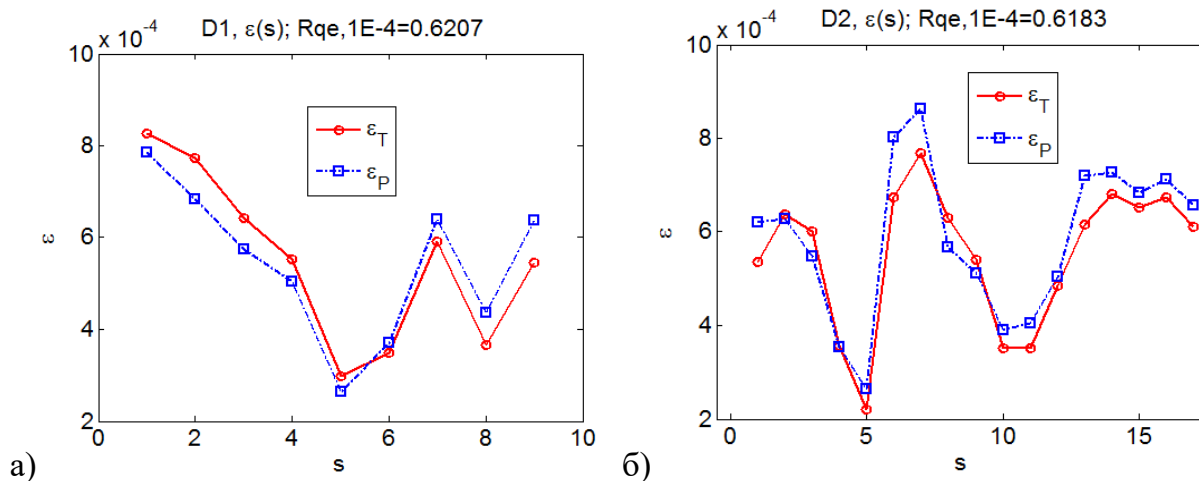


Рис. 5.7. Значення середніх деформацій ε_P , обчислених на основі профілів смуг Кікучі, та деформацій ε_T , обчислених на основі енергетичного спектру картини Кікучі, для локальних ділянок s кристалів штучного алмазу: а) кристал D1; б) кристал D2); R_{qe} – середня квадратична різниця між значеннями ε_P та ε_T .

Задовільне узгодження між значеннями ε_P та ε_T (рис. 5.7) свідчить про коректність запропонованої методики визначення деформацій на основі профілів смуг Кікучі та енергетичних спектрів картин Кікучі.

Середні значення деформацій $\varepsilon_S = (\varepsilon_P + \varepsilon_T)/2$ (рис. 5.8, рис. 5.9, рис. 5.10) закономірно змінюються для всіх досліджуваних ділянок кристалів.

На основі отриманих значень деформацій ε шляхом їх апроксимації обчислено просторовий розподіл деформацій у вигляді тривимірної поверхні (рис. 5.9) та у вигляді ліній рівнів (рис. 5.10) для локальних ділянок кристалів штучного алмазу. Апроксимацію розподілу деформацій виконано за допомогою програми «p_Approx_2D_Matlab_20» (в системі MATLAB) з використанням кубічних сплайнів. Побудову просторового розподілу деформацій у вигляді ліній рівнів виконано також за допомогою програми «p_Approx_2D_Matlab_20».

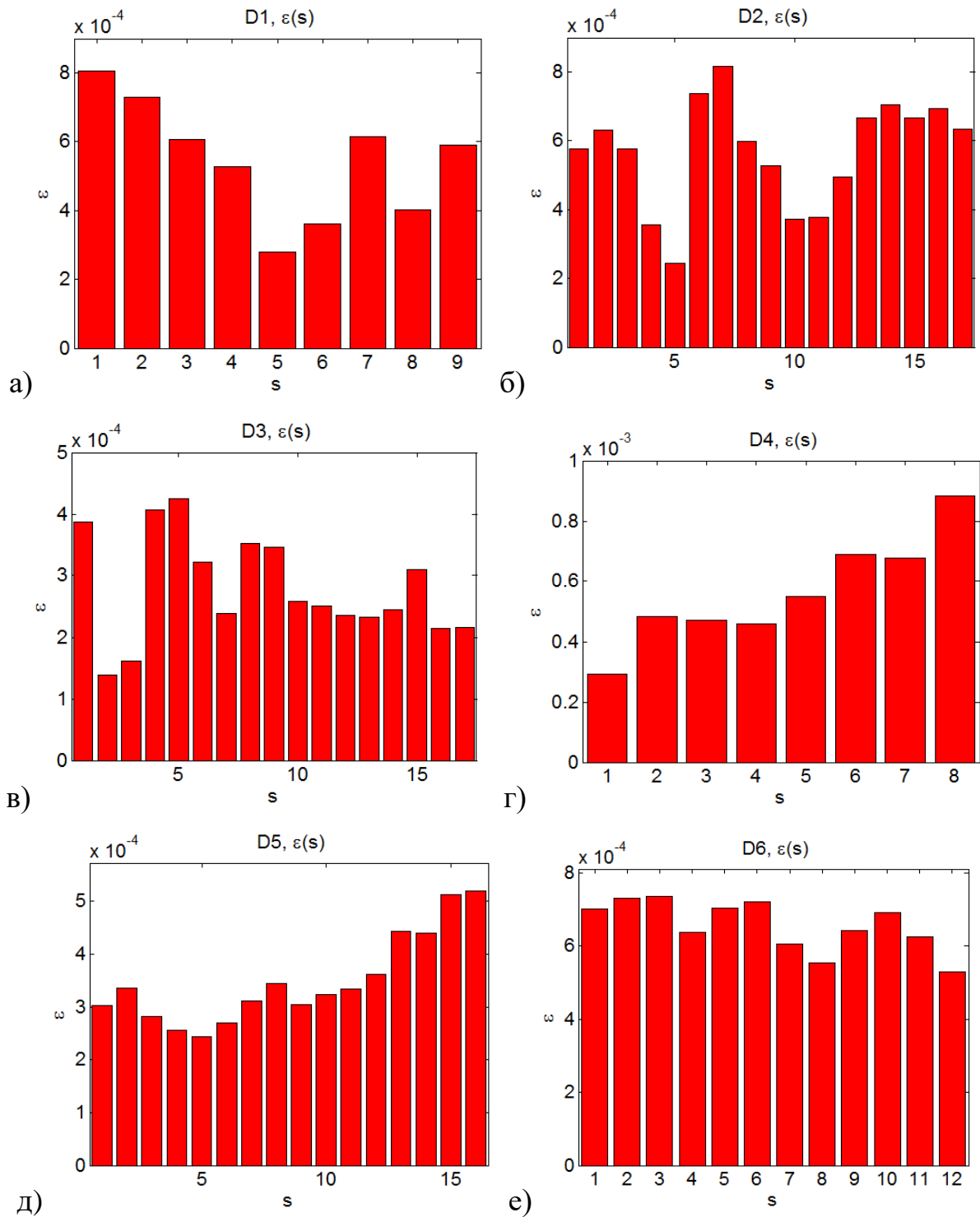


Рис. 5.8. Значення деформацій ε_s , обчислених на основі зображень смуг Кікучі, для локальних ділянок s кристалів штучного алмазу: а) кристал D1; б) кристал D2; в) кристал D3; г) кристал D4; д) кристал D5; е) кристал D6.

Обчислений розподіл деформацій кристалів алмазу якісно узгоджується з даними зображень кристалів, отриманими за допомогою електронного мікроскопу (рис. 5.1). Зокрема, для кристалу D1 (рис. 5.1а) значення деформацій в ділянках 1,

2, 3, 4, 5 поступово зменшуються; при цьому значення деформації в ділянці 5, яка знаходиться в центрі великої однорідної ділянки, є мінімальними. Значення деформацій в схожих за рельєфом ділянках 6 та 8, 7 та 9, є подібними.

Для кристалу D2 (рис. 5.1б) значення деформацій в ділянках 1, 12, 13, які знаходяться за межами світлого диску, є подібними. Також близькими є деформації в ділянках 2, 14, 15, 16, 17, які знаходять на периметрі світлого диску. Найменші деформації отримано в ділянках 4 та 5, а також в ділянках 10 та 11, які знаходяться в однорідних частинах кристалу. Відносно великі деформації отримано в ділянках 3, 6, 7, 8, 9, які знаходяться близько до межі розділу двох частин кристалу.

Для кристалу D3 (рис. 5.1в) найбільші деформації отримано для світлих ділянок 1, 4, 5, 6, а найменші деформації отримано для однорідних ділянок 2 та 3. Значення деформації в інших ділянках, на яких присутні локальні неоднорідності, є середніми.

Для кристалу D4 (рис. 5.1г) значення деформацій майже лінійно зростають від області 1 до області 8, що корелює зі зміною рельєфу поверхні кристалу.

Для кристалу D5 (рис. 5.1д) деформації для ділянок 1-10 з локальними неоднорідностями приймають середні значення, а для ділянок 11-16 значення деформацій пропорційно зростають при наближенні до світлої області.

Для кристалу D6 (рис. 5.1е) деформації є максимальними для ділянок 1, 2, 3, 5, 6, які розміщені близько до граней кристалу. Дещо меншою є деформація для ділянки 4, яка розміщена на грані кристалу. Найменшими є деформації для однорідних ділянок 7, 8 та 12. Високими є значення деформацій для ділянок 9-11, які розміщені близько до смуг на кристалі.

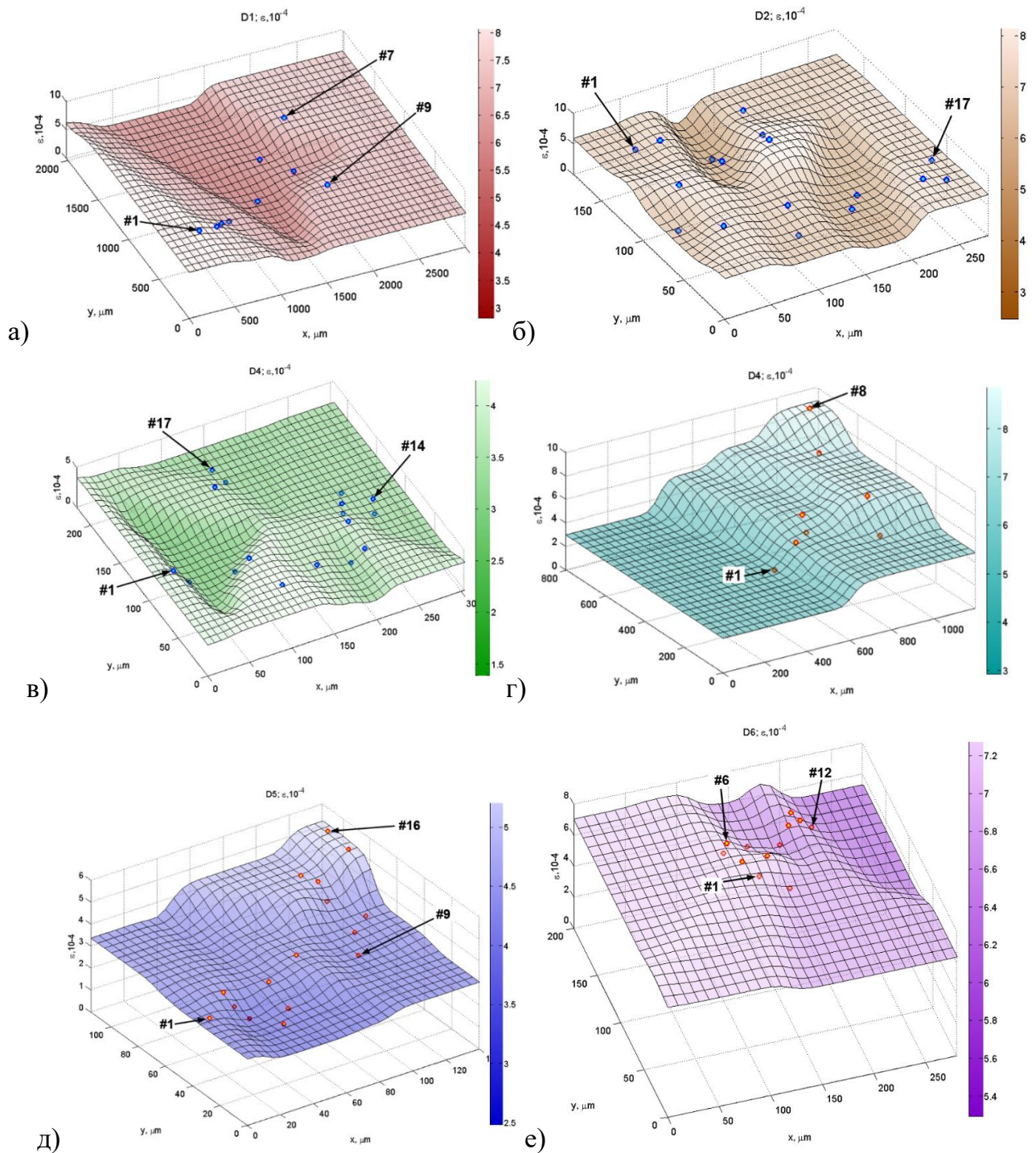


Рис. 5.9. Карта просторового розподілу деформацій ε_s у вигляді тривимірної поверхні для локальних ділянок кристалів штучного алмазу: а) кристал D1; б) кристал D2; в) кристал D3; г) кристал D4; д) кристал D5; е) кристал D6 ; положення ділянок, для яких отримано зображення смуг Кікучі, показано маркерами.

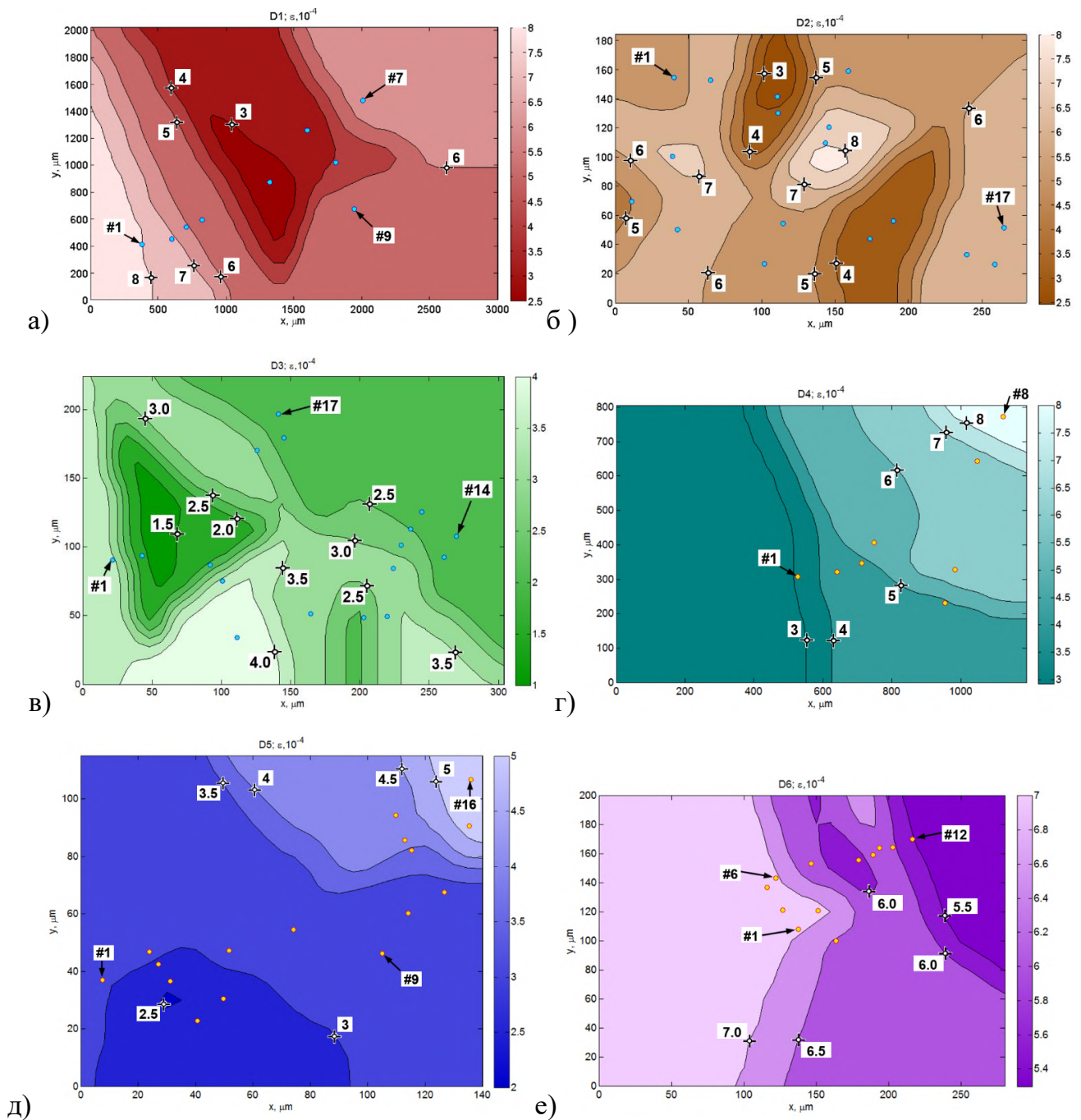


Рис. 5.10. Карта просторового розподілу деформацій ϵ у вигляді ліній рівня, які позначені хрестиками, для локальних ділянок кристалів штучного алмазу: а) кристал D1; б) кристал D2; в) кристал D3; г) кристал D4; д) кристал D5; е) кристал D6; положення ділянок, для яких отримано зображення смуг Кікучі, показано маркерами #.

5.5. Аналіз розподілу деформацій

З метою аналізу деформацій для різних зразків штучного алмазу побудовано їх гістограми $h(\epsilon)$ (рис. 5.11) за допомогою програми «р_Kik_Deform_Sum_20». Для побудови гістограми діапазон значень деформацій ϵ певного зразка розбито на Q_h

інтервалів (бінів). Після цього обчислено кількість значень деформацій, які попадають в кожний з таких інтервалів.

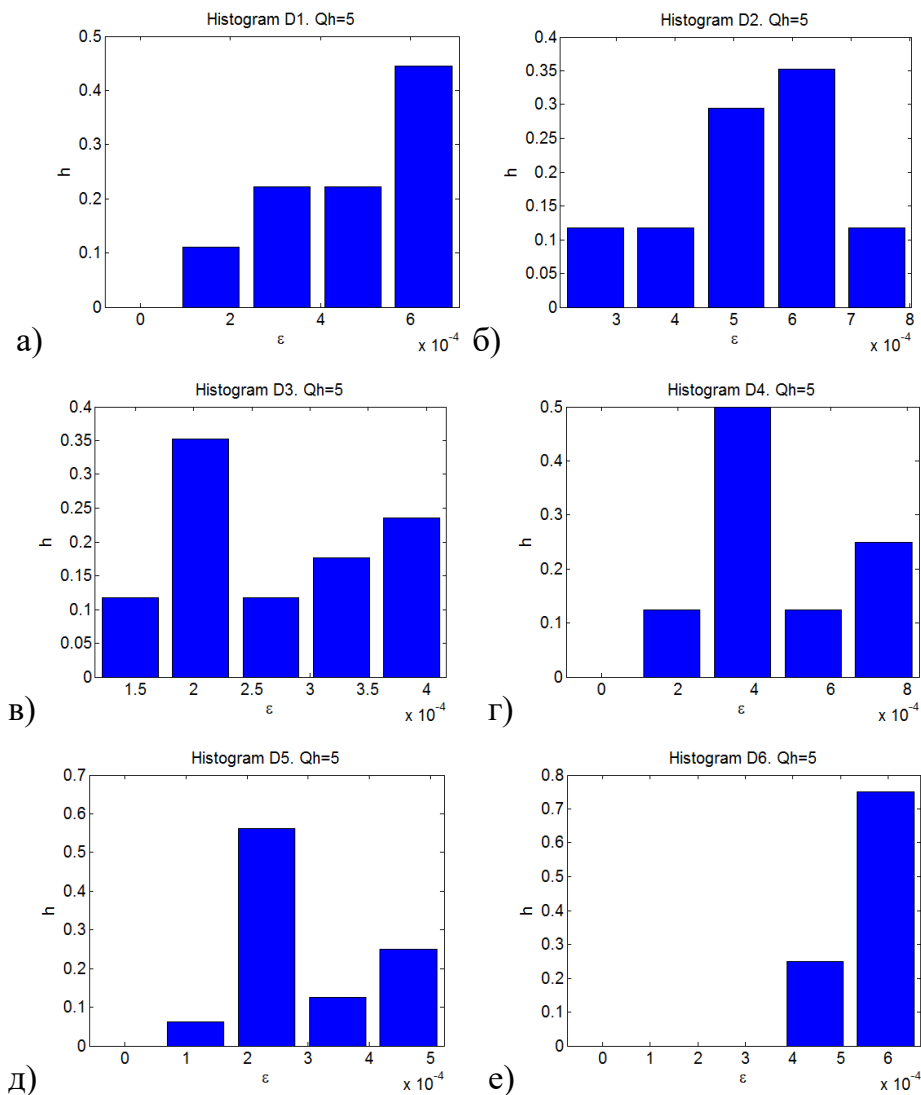


Рис. 5.11. Гістограми розподілу деформацій ϵ , обчислених на основі зображень смуг Кікучі, для локальних ділянок кристалів штучного алмазу: а) кристал D1; б) кристал D2; в) кристал D3; г) кристал D4; д) кристал D5; е) кристал D6.

Суму значень гістограми нормовано до 1, а оптимальну кількість інтервалів вибрано за правилом Стерджеса [217]:

$$Q_h = \log_2 Q_S + 1, \quad (5.5)$$

де Q_S – кількість значень деформацій для певного зразка (кількість досліджених ділянок кристалу); згідно з формулою (5.5) при $Q_S = 17$ кількість інтервалів $Q_h = 5$.

За допомогою гістограм (рис. 5.11) можливо якісно оцінити асиметрію розподілу деформацій та виявити значення деформацій, які переважають для певного зразка.

З метою кількісного аналізу параметрів кристалів штучного алмазу визначено такі їх параметри (табл. 5.2) [218]:

1. Мінімальне значення ε_{\min} деформації ε .
2. Максимальне значення ε_{\max} деформації ε .
3. Діапазон значень деформацій D_ε (визначається як різниця між максимальним і мінімальним значенням ε) описує максимальну зміну значення деформації ε .
4. Середнє арифметичне значення M_ε деформації ε , яке обчислюється за формулою

$$M_\varepsilon = \frac{1}{Q_S} \sum_{s=1}^{Q_S} \varepsilon(s). \quad (5.6)$$

5. Середнє квадратичне відхилення (СКВ) σ_ε деформацій ε , яке обчислюється за формулою

$$\sigma_\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{Q_S} \sum_{s=1}^{Q_S} (\varepsilon(s) - M_\varepsilon)^2}. \quad (5.7)$$

6. Асиметрія (Asymmetry) $A_{S\varepsilon}$ визначає симетричність значень деформацій ε відносно середнього значення M_ε і обчислюється за формулою

$$A_{S\varepsilon} = \sqrt{\frac{1}{Q_S \cdot \sigma_\varepsilon^3} \sum_{s=1}^{Q_S} (\varepsilon(s) - M_\varepsilon)^3}. \quad (5.8)$$

Якщо $A_{S\varepsilon} \approx 0$, то для досліджуваної ділянки кристалу значення деформацій ε розподілені симетрично відносно середнього значення M_ε . Якщо відхилення деформацій ε відносно M_ε у більшу сторону, переважають відхилення ε у меншу сторону, то $A_{S\varepsilon} > 0$ (наприклад, на рис. 5.8д, рис. 5.11д; для розподілу деформацій ε характерними окремі великі значення деформацій (піки), які значно перевищують середнє значення). В іншому випадку, якщо для розподілу деформацій ε характерними окремі малі значення деформацій (впадини), то $A_{S\varepsilon} < 0$ (наприклад, на рис. 5.8б, рис. 5.11б). Тому, чим менше значення асиметрії $A_{S\varepsilon}$ за модулем, тим розподіл деформацій ε більш симетричним.

7. Екссес (Kurtosis) K_ε описує характер відхилення значень деформацій ε від середнього значення M_ε і обчислюється за формулою

$$K_\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{Q_S \cdot \sigma_\varepsilon^4} \sum_{s=1}^{Q_S} (\varepsilon(s) - M_\varepsilon)^4}. \quad (5.9)$$

Значення екссесу K_ε є тим меншим, чим меншими є відхилення екстремальних значень деформацій ε відносно M_ε (наприклад на рис. 5.8а, рис. 11а; при малих K_ε для розподілу деформацій є характерними згладжені піки та впадини).

Таблиця 5.2.

Параметри деформацій для досліджуваних кристалів алмазу

№	Назва	$\varepsilon_{\min},$ 10^{-4}	$\varepsilon_{\max},$ 10^{-4}	$D_\varepsilon,$ 10^{-4}	$M_\varepsilon,$ 10^{-4}	$\sigma_\varepsilon,$ 10^{-4}	$A_{S\varepsilon}$	K_ε	$\sigma_\varepsilon / M_\varepsilon$
1	D1	2.808	8.065	5.257	5.468	1.627	-0.109	1.961	0.298
2	D2	2.427	8.168	5.740	5.690	1.509	-0.561	2.461	0.265
3	D3	1.387	4.244	2.857	2.789	0.811	0.230	2.094	0.291
4	D4	2.929	8.839	5.909	5.634	1.698	0.361	2.487	0.302
5	D5	2.433	5.206	2.774	3.493	0.832	0.861	2.600	0.238
6	D6	5.294	7.362	2.068	6.559	0.661	-0.542	2.088	0.101

Для глибокого аналізу отриманих даних (табл. 5.2) проведено кластеризацію досліджуваних кристалів алмазу в просторі їх параметрів деформацій (рис. 18). Кластеризацію виконано методом k-середніх (k-means clustering) з використанням евклідової відстані між точками [219] за допомогою програми «р_Kik_Deform_Sum_20».

При кластеризації в системі координат $(\sigma_\varepsilon, M_\varepsilon)$ (рис. 5.12а) до класу C_1 належать кристали D3 та D5, для яких є характерними відносно низькі середні значення деформацій M_ε та незначне їх СКВ σ_ε . Це можна пояснити умовами синтезу кристалів D3 та D5: вирощування методом температурного градієнту на «зародку» з швидкістю росту ≈ 2.7 мг/годину, що сприяє мінімальному включенню каталізатора під час росту. До класу C_2 належать кристали D1, D2 та D4, для яких

є характерними високі значення M_ε та σ_ε ; це можна пояснити нерівномірним розподілом домішок азоту і бору під час росту кристалів. До класу C_3 належить кристал D6, для якого є характерним високе значення M_ε та низьке значення σ_ε ; при цьому значні середні значення деформацій можна пояснити нерівномірним розподілом домішок під час росту, а також складним рельєфом кристалу.

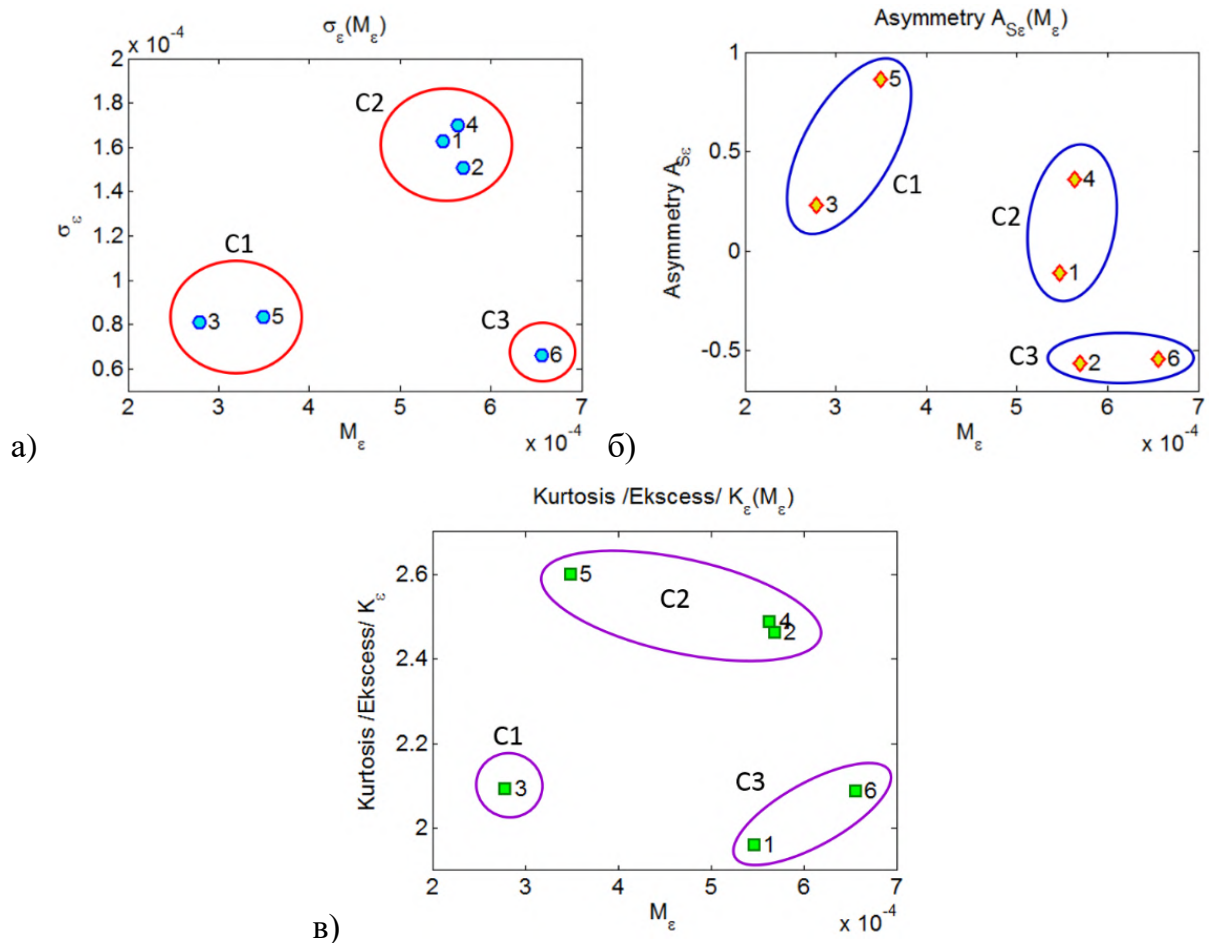


Рис. 5.12. Кластеризація досліджуваних кристалів алмазу на основі їх параметрів деформацій ε : а) в системі координат $(\sigma_\varepsilon, M_\varepsilon)$; б) в системі координат $(A_{\sigma_\varepsilon}, M_\varepsilon)$; в) в системі координат $(K_\varepsilon, M_\varepsilon)$; номери кристалів D1-D6 позначено цифрами.

5.6. Висновки до п'ятого розділу

1. Запропоновано методику визначення деформацій ε_p кристалів штучного алмазу в локальних ділянках на основі аналізу профілів смуг Кікучі на картинах дифракції відбитих електронів. За рахунок усереднення профілів смуг підвищено точність відтворення їх форми, а завдяки нормуванню площ профілів

забезпечено можливість аналізу профілів для картин Кікучі, отриманих від ділянок різних кристалів.

2. Запропоновано методику визначення деформацій ε_T кристалів штучного алмазу в локальних ділянках на основі аналізу енергетичних спектрів Фур'є картин Кікучі, а саме, на основі нормованої середньої просторової радіальної частоти $\overline{\nu_N}$. Це дозволяє обчислювати та порівнювати значення деформацій для різних ділянок і різних кристалів алмазу без необхідності вибору еталонних ділянок кристалів з мінімальними значеннями деформацій.

3. Розроблено алгоритми та спеціалізоване програмне забезпечення в системі MATLAB:

- для обробки зображень смуг Кікучі, яке дозволяє зменшувати рівень імпульсного та гаусового шуму на зображеннях, обчислювати усереднені профілі смуг Кікучі, визначати деформації ε_P ділянок кристалів на основі профілів смуг Кікучі, визначати деформації ε_T ділянок кристалів на основі енергетичного спектру картин Кікучі;
- для побудови карти просторового розподілу деформацій кристалів у вигляді тривимірної поверхні, а також у вигляді ліній рівня, що спрощує порівняльний аналіз просторового розподілу деформацій в кристалах штучного алмазу, отриманих при різних технологічних умовах.
- для побудови гістограм розподілу деформацій кристалів та обчислення характеристик розподілу деформацій, що дозволило провести кластеризацію досліджуваних кристалів алмазу в просторі їх параметрів і дослідити вплив умов вирощування кристалів на їх характеристики.

4. За допомогою запропонованих методик визначено просторовий розподіл деформацій для 6-ти зразків штучного алмазу. Отримано задовільне узгодження між значеннями ε_P та ε_T , що свідчить про коректність методик визначення деформацій на основі профілів смуг Кікучі та енергетичних спектрів картин Кікучі.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі апробовано комплекс методів дво- та багатохвильової дифракції X-променів і електронів та модифіковані підходи для дослідження структурних характеристик та деформаційного стану кристалів Ge:Sb, штучних алмазів, зварних швів NiCrFe, а також напівпровідникових гетероструктур $Al_xIn_{1-x}Sb$ та багатошарових систем $Zn_{1-x}Mn_xSe$. Розроблено спеціалізоване програмне забезпечення в системі MATLAB для обробки зображень смуг Кікучі та визначення деформаційного стану досліджених кристалів.

Найбільш важливі результати полягають у наступному:

1. За допомогою кінематичного представлення багатохвильової X-променевої дифракції (метод Ренінгера) та програмного забезпечення “UMWEG” запропоновано метод для визначення параметрів ґратки в гетероструктурах $Al_xIn_{1-x}Sb$ та багатошарових системах $Zn_{1-x}Mn_xSe$. Розглянуто випадки компланарної і некомпланарної багатохвильової дифракції, що реалізуються в процесі зближення і накладання багатохвильових структурно еквівалентних рефлексів при зміні стехіометричного складу зразків. Чотирехвильова некомпланарна дифракція у гетероструктурі $Al_xIn_{1-x}Sb$ спостерігається в результаті накладання трихвильових дифракцій $(600, 31\bar{5}/3\bar{1}5)$ і $(600, 35\bar{1}/3\bar{5}1)$ при $x=7,5\%$ та $CoK_{\alpha 1}$ -випромінювання. Параметр ґратки в цьому випадку становить $a=6,45358 \text{ \AA}$. Водночас, некомпланарні чотирехвильові дифракції для системи $Zn_{1-x}Mn_xSe$ є результатом накладання трихвильових рефлексів: $(006, 5\bar{1}1/\bar{5}15)$ і $(006, 311/\bar{3}\bar{3}5)$, $(006, 511/\bar{5}\bar{1}5)$ і $(006, 311/\bar{3}\bar{3}5)$ та $(006, 5\bar{1}1/\bar{5}15)$ і $(006, 511/\bar{5}\bar{1}5)$ для $CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання при різних значеннях x . При $x=12\%$ параметр ґратки $a=5,64214 \text{ \AA}$.

2. Для реалізації умови компланарної/некомпланарної дифракцій у гетероструктурах $Al_xIn_{1-x}Sb$ та багатошарових системах $Zn_{1-x}Mn_xSe$ використано можливості спектрального діапазону синхротронного випромінювання. Зокрема, для $Al_xIn_{1-x}Sb$ при $x=10,5\%$ і $\lambda=1,78611 \text{ \AA}$, параметр ґратки – $a=6,44326 \text{ \AA}$.

3. Визначено ступінь тетрагонального спотворення ґратки епітаксialьного

шару $Zn_{1-x}Mn_xSe \sim 0,01\%$. Внаслідок анізотропних напружень при переході кубічної структури шару в тетрагональну показано динаміку зміни місцеположень трихвильових структурно-еквівалентних рефлексів $(006, \bar{5}15/\bar{5}11)$ і $(006, \bar{1}\bar{3}5/\bar{1}\bar{3}1)$.

4. Запропоновано спосіб підвищення точності визначення деформацій за рахунок попередньої обробки зображень Кікучі мінімізувавши вплив інструментальних факторів:

- зменшення рівня імпульсного шуму медіанним фільтром;
- зменшення рівня гаусового шуму фільтром Гауса;
- суміщення зображень за допомогою генетичних та градієнтних алгоритмів (перетворення всіх зображень серії до одного масштабу, нормалізації середньої яскравості та контрасту).

5. Використовуючи дані, отримані за допомогою параметрів енергетичного Фур'є-спектру при аналізі картин Кікучі на додаток до методу дискретного двовимірного Фур'є-перетворення досліджено локальні деформації і їхній характер анізотропії у різних кристалографічних напрямках для кристалів Ge:Sb та штучного алмазу. Отримані експериментальні картини дифракції від різних областей одного і того ж зразка (зразків) характеризуються різним ступенем розмиття дифракційних смуг. Виявлені ефекти пов'язані з деформаціями ε_T і ε_A , що можна кількісно описати через середній просторовий період і площу радіального розподілу енергетичного спектра дифракційного зображення. Усереднені деформації ε_T і ε_A , обчислені на основі аналізу параметрів енергетичного спектру, корелюють зі значеннями деформацій ε_S , отриманими на основі аналізу змін у профілях смуг Кікучі.

6. За даними високороздільної X-променевої дифрактометрії для Ge:Sb оціночні значення густин дислокацій становлять $N_G \sim 3,0 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$, що зумовлює усереднену відносну деформацію в окремому блоці $\bar{\varepsilon}_x \approx 0,87 \times 10^{-3}$. Такі ж значення усереднених деформацій (по порядку) отримані із аналізу картин Кікучі. Встановлено, що найбільші значення деформацій характерні для локальних областей №1, №2 і №5, які розташовані на границях між субзернами або біля них.

Така особливість свідчить про наявність залишкових джерел напружень поблизу малокутових границь між субзернами.

7. Використання X-променевого мікроаналізу та інформації про розподіл полів напруг та розорієнтації кристалітів з методу Кікучі дозволило дослідити деформаційний стан окремих локальних областей зразків нікелевого сплаву NiCrFe з тріщинами, які виникли в зоні термічного впливу. Показано, що для зразка А залежність деформації від відстані має виражений експоненційний характер, тоді як для зразка Б такої закономірності не простежується, що вказує на вплив особливостей структури і наявності домішок, особливо вуглецю і кисню, які можуть сприяти утворенню преципітатів. Для досліджуваних ділянок ступінь аустенітності K_a становить від 0,21 до 0,25. Найбільші значення деформацій відповідають локальним ділянкам, через які проходять малокутові границі: ділянки 3, 4, 6 для зразка А і ділянки 2, 5 і 6 для зразка Б.

8. Проведено кластеризацію в просторі параметрів деформацій серії кристалів алмазу методом k-середніх з використанням евклідової відстані між точками в системі координат $(\sigma_\epsilon, M_\epsilon)$, а також досліджено вплив умов вирощування кристалів на їх характеристики. Встановлено, що до класу C_1 належать кристали D3 та D5, для яких характерні відносно низькі середні значення деформацій M_ϵ та середні квадратичні відхилення σ_ϵ , що пояснюється умовами синтезу; до класу C_2 – кристали D1, D2 та D4 з високими значеннями M_ϵ та σ_ϵ , що пояснюється нерівномірним розподілом домішок азоту і бору під час росту; до класу C_3 – кристал D6 з високим значенням M_ϵ та низьким σ_ϵ , що пояснюється неідеальним рельєфом кристалу і нерівномірним розподілом домішок.

Представлені методи і модифіковані підходи для характеризації структури та дослідження деформаційного стану у напівпровідникових гетероструктурах $Al_xIn_{1-x}Sb$, багат шарових системах $Zn_{1-x}Mn_xSe$, кристалах Ge:Sb, штучних алмазах і зварних швах NiCrFe на основі багатохвильової X-променевої дифрактометрії та дифракції зворотно розсіяних електронів можуть надати важливу інформацію для контролю технологічного процесу і передбачення електричних та оптичних властивостей при дослідженні кристалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Чжан Ш. Многоволновая дифракция рентгеновских лучей в кристаллах / Ш.Чжан. – М.: Мир, 1987. – с. 334.
2. Єфанов О.М. Динамічна дифракція Х-променів у багатошарових структурах / О. М. Єфанов, В. П. Кладько, В. Ф. Мачулін, В. Б. Молодкін. – Київ: Наукова думка, 2008. – с. 223.
3. Ewald P.P. Zur Begründung der Kristalloptik. Teil II. Theorie der Reflektion und Brechung / P. P. Ewald // Ann. Phys. – 1916. – Vol. 49(F.4). – P. S.117-143.
4. Darwin C. G. The Teory of X-Ray Reflection, / C. G. Darwin // Phil.Mag. – 1914. – 27. – P. 315-333.
5. Wagner E. / Phys. Zs. – 1923. – Vol. 21. – P. 94.
6. Berg O. Uber neue Beobachtungen bei der Reflexion von Rontgenstrahlen am Kristallgitter / O. Berg // Wissensch. Verffentl.a.d. Simens-Konzern. – 1926. – Bd. 5. – P. 89-118.
7. Renninger M. Umweganregung, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen / M. Renninger // Zeitschrift für Physik. – 1937. – Vol. 106(3-4). – P. 141-176.
8. Borrmann C. Die Absorbtion der Rontgenstrahlen im Dreistrahlfall der Interferenz / C. Borrmann, W. Hartwig // z.Krystallogr. – 1965. – Bd.121(6). – P. 401-409.
9. Rossmannith E. Approximate calculation of multiple-diffracton patterns based on Renninger's kinematical simplest approach // E. Rossmannith // J. Appl. Crystallogr. – 2000. – Vol. 33(3). – P. 921–927.
10. Laue M. Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form / M. Laue // Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften. – 1931. – Vol. 4. – P. 133-158.
11. Reimer L. Scanning electron microscopy / L. Reimer – Berlin, Springer Verlag, 1985.
12. Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей /

В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. – М.: МГУ, 1978.

13. Authier A. Dynamical theory of X-ray diffraction / A. Authier. – Oxford: University Press, 2001.

14. Уилкинсон Дж. Справочник алгоритмов на языке Алгол. Линейная алгебра / Дж. Уилкинсон, С. Райнш. – М.: Машиностроение, 1976. – с. 390.

15. Фаддеев Д. К. Вычислительные методы линейной алгебры / Д. К. Фаддеев, В. Н. Фаддеева. – Санкт-Петербург: Лань, 2009. – с. 736.

16. Taupin D. Théorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux déformés / D. Taupin // Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist. – 1964. – Vol. 87(4). – P. 469-511.

17. Takagi S. A dynamical theory of diffraction for a distorted crystal / S. Takagi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1969. – Vol. 26(5). – P. 1239-1253.

18. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей / Р. Джеймс. – М.: Изд-во иностр. лит., 1950. – с. 583.

19. Rossmanith E. Relationship between Lorentz factor and peak width. development of new peak-width formula and generalized Lorentz factor for single and multiple diffraction / E. Rossmanith // Acta Cryst. – 1992. – Vol. A48. – P. 596-610.

20. Weckert E. Multiple-beam X-ray diffraction for physical determination of reflection phases and its applications / E. Weckert, K. Hummer // Acta Cryst. – 1997. – Vol. A53. – P. 108-143.

21. Umeno M. Six-beam anomalous transmission of Ge Crystals. I. Anomalous transmission of Ge crystals / M. Umeno // Phys. Status Solidi A. – 1976. – Vol. 37(2). – P. 561-570.

22. Umeno M. Six-beam anomalous transmission of Ge crystals. II. Interpretations from Eigensolutions / M. Umeno // Phys. Status Solidi A. – 1976. – Vol. 38(2). – P. 701-711.

23. Colella R. Multiple diffraction of X-rays and the phase problem. Computational procedures and comparison with experiment / R. Colella // Acta Cryst. – 1974. – Vol. A30(3). – P. 413-423.

24. Post B. A solution of the X-ray phase problem / B. Post // Phys. Rev. Lett. –

1977. – Vol. 39(12). – P. 760-763.

25. Härtwig J. Comparison of lattice parameters obtained from an internal silicon monocrystal standard / J. Härtwig, J. Bak-Misiuk, H. Berger, H.-G. Brühl, Y. Okada, S. Grosswig, K. Wokulska, J. Wolf // *Phys. Status Solidi A*. – 1994. – Vol. 142(1). – P. 19-26.

26. Paszkowski R. Precise lattice parameter measurements of $\text{Sr}_{0.72}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_{5.97}$ single crystals / R. Paszkowski, K. Wokulska, J. Dec, T. Łukasiewicz // *J. Cryst. Growth*. – 2014. – Vol. 401. – P. 327-329.

27. Edmiston J. Precision of lattice strain and orientation measurements using high-energy monochromatic X-ray diffraction / J. Edmiston, N. Barton, J. Bernier, G. Johnson, D. Steigmann // *J. Appl. Crystallogr.* – 2011. – Vol. 44(2). – P. 299-312.

28. Lider V. Precise determination of crystal lattice parameters / V. Lider // *Physics-Uspekhi*. – 2020. – Vol. 63(3). – P. 907.

29. Hruszkewycz S. Quantitative nanoscale imaging of lattice distortions in epitaxial semiconductor heterostructures using nanofocused X-ray Bragg projection ptychography / S. Hruszkewycz, M. Holt, C. Murray, J. Bruley, J. Holt, A. Tripathi, O. Shpyrko, I. McNulty, M. Highland, P. Fuoss // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12(10). – P. 5148-5154.

30. Bond W. Precision lattice constant determination / W. Bond // *Acta Cryst.* – 1960. – Vol. 13. – P. 814-818.

31. Kondo T. Size dependent lattice constant change of thiol self-assembled monolayer modified Au nanoclusters studied by grazing incidence x-ray diffraction / T. Kondo, T. Masuda, M. Harada, O. Sakata, Y. Katsuya, K. Uosaki // *Electrochemistry Communications*. – 2016. – Vol. 65. – P. 35-38.

32. Schmidbauer M. High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO_3 , DyScO_3 and NdGaO_3 single crystals / M. Schmidbauer, A. Kwasniewski, J. Schwarzkopf // *Acta Cryst.* – 2012. – Vol. B68. – P. 8-14.

33. Fatemi M. Absolute measurement of lattice parameter in single crystals and epitaxial layers on a double-crystal X-ray diffractometer / M. Fatemi // *Acta Crystallogr. A*. – 2005. – Vol. A61(3). – P. 301-313.

34. Hart M. High precision lattice parameter measurements by multiple Bragg reflexion diffractometry / M. Hart // *Proceedings of the Royal Society A.* – 1969. – Vol. 309(1497). – P. 281-296.
35. Morawiec A. A program for refinement of lattice parameters and strain determination using Kossel diffraction patterns / A. Morawiec // *J. Appl. Crystallogr.* – 2016. – Vol. 49(1). – P. 322-329.
36. Borchia M. Lattice parameter determination by coincidental multi-beam X-ray diffraction / M. Borchia, I. Fodchuk, I. Krytsun // *Phys. Status Solidi A.* – 2009. – Vol. 206(8). P. 1699-1703.
37. Grundmann M. X-ray multiple diffraction of ZnO substrates and heteroepitaxial thin films / M. Grundmann, M. Scheibe, M. Lorenz, J. Bläsing, A. Krost // *Phys. Status Solidi B.* – 2014. – Vol. 251(4). – P. 850-863.
38. Post B. Accurate lattice constants from multiple diffraction measurements. I. Geometry, techniques and systematic errors / B. Post // *J. Appl. Crystallogr.* – 1975. – Vol. 8(4). – P. 452-456.
39. Shikata S. Precise measurements of diamond lattice constant using Bond method / S. Shikata, T. Tanno, T. Teraji, H. Kanda, T. Yamada, J. Kushibiki // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2018. – Vol. 57(11). – P. 111301.
40. Кшевецкий С. Уточнение параметров решетки монокристаллов методом многоволновой дифрактометрии / С. Кшевецкий, В. Михальченко, Ю. Стецко, С. Шелудько // *УФЖ.* – 1985. – Вып. 30(12). – С. 1843-1848.
41. Leinders G. Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide / G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, M. Verwerft // *J. Nucl. Mater.* – 2015. – Vol. 459. – P. 135-142.
42. Freitas R. Synchrotron X-ray Renninger scanning for studying strain in InAs/GaAs quantum dot system / R. Freitas, T. Lamas, A. Quivy, S. Morelhão // *Phys. Status Solidi A.* – 2007. – Vol. 204(8). – P. 2548-2554.
43. Kyutt R.N. Structural characterization of AlGaIn/GaN superlattices by three-beam X-ray diffraction / R. N. Kyutt // *Tech. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 38(1). – P. 38-41.

44. Xu C. Experimental doping dependence of the lattice parameter in n-type Ge: Identifying the correct theoretical framework by comparison with Si / C. Xu, C. Senaratne, J. Kouvetakis, J. Menéndez // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93(4). – P. 041201.
45. Mendenhall M. High-precision measurement of the X-ray Cu K α spectrum / M. Mendenhall, A. Henins, L. Hudson, C. Szabo, D. Windover, J. Cline // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. – 2017. – Vol. 50(11). – P. 115004.
46. Burke J. Errors in the Bond method of lattice parameter determinations. Further considerations / J. Burke, M. Tomkeieff // *J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – Vol. 2(6). – P. 247-248.
47. Berger H. Systematic errors in precision lattice- parameter determination of single crystals caused by asymmetric line profiles / H. Berger // *J. Appl. Crystallogr.* – 1986. – Vol. 19(1). – P. 34-38.
48. Galdecka E. Description and peak-position determination of single X-ray diffraction profile for high-accuracy lattice-parameter measurements by the Bond method. I. An analysis of descriptions available / E. Galdecka // *Acta Cryst.* – 1993. – Vol. A49. – P. 106-115.
49. Galdecka E. Description and peak-position determination of single X-ray diffraction profile for high-accuracy lattice-parameter measurements by the Bond method. II. Testing and choice of description / E. Galdecka // *Acta Cryst.* – 1993. – Vol. A49. – P. 116-126.
50. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений / М.А. Порай-Кошиц. – М.: Высшая школа, 1989. – с. 192.
51. Bonse U. X-Ray interferometr / U. Bonse, M. Hart // *Appl. Phys.Lett.* – 1965. – Vol. 6(8). – P. 155-156.
52. Bonse U. Moire patterns of atomic planes obtained by X-Ray interferometry / U. Bonse, M. Hart // *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*. – 1966. – Vol. 190(4). – P. 455-467.
53. Фесів І. В. Прикладні можливості X-променевої інтерферометрії / І. В Фесів, Я. М. Струк, І. М. Фодчук // *Науковий вісник Чернівецького*

університету. Фізика. Електроніка. – 2009. – Вип. 438. – С. 27-43.

54. Bonse U. X-Ray interferometry and lattice parameter investigation / U. Bonse, W. Graeff, G. Materlik // *Revue De Physique Appliquee*. – 1976. – Vol. 11(1). – P. 83-87.

55. Ferroglio L. Si lattice parameter measurement by centimeter X-ray interferometry / L. Ferroglio, G. Mana, and E. Massa // *Optics Express*. – 2008. – Vol. 16(21). – P. 16877.

56. Yacoot A. The lattice parameter of silicon: a secondary realisation of the metre / A. Yacoot, H. Bosse, R. Dixon // *Measurement Science and Technology*. – 2020. – Vol. 31(12). – P. 12001.

57. Kessler E. G. The lattice spacing variability of intrinsic float-zone silicon / E. G. Kessler, C. I. Szabo, J. P. Cline, A. Henins, L. T. Hudson, M. H. Mendenhall, M. D. Vaudin // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. – 2017. – Vol. 122(24). – P. 1-25.

58. Avanci L. H. Synchrotron-radiation X-ray multiple diffraction applied to the study of electric-field-induced strain in an organic nonlinear optical material / L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, S. E. Girdwood, K. J. Roberts, D. Pugh, J. N. Sherwood // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61(10). – P. 6507-6514.

59. Kyutt R. Three-wave X-ray diffraction in distorted epitaxial structures / R. Kyutt, M. Scheglov // *J. Appl. Crystallogr.* – 2013. – Vol. 46(4). – P. 861-867.

60. Kyutt R. Intensity distribution of the three-wave diffraction from dislocation epitaxial layers in the reciprocal space / R. Kyutt // *Physics of the Solid State*. – 2018. – Vol. 60(4). – P. 695-699.

61. Domagała J. Z. Hybrid reciprocal lattice: application to layer stress determination in GaAlN/GaN(0001) systems with patterned substrates / J. Z. Domagała, S. L. Morelhão, M. Sarzyński, M. Maździarz, P. Dłużewski, M. Leszczyński // *J. Appl. Crystallogr.* – 2016. – Vol. 49(3). – P. 798-805.

62. Morelhão S.L. X-ray phase measurements as a probe of small structural changes in doped nonlinear optical crystals / S. L. Morelhão, C.M.R. Remédios, R. O. Freitas, A. O dos Santos // *J. Appl. Crystallogr.* – 2011. – Vol. 44(1). – P.93-101.

63. Hom T. Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. II. Lattice constants of germanium silicon, and diamond / T. Hom, W. Kiszenik, B. Post // *J. Appl. Crystallogr.* – 1975. – Vol. 8(4). – P. 457-458.
64. Santos A.O. Assessment of phase transition and thermal expansion coefficients by means of secondary multiple reflections of Renninger scans / A.O. Santos, R. Lang, J.M. Sasaki, L.P. Cardoso // *J. Appl. Crystallogr.* – 2019. – Vol. 52(6). – P. 1271-1279.
65. E. de Prado. Hybrid multiple diffraction in semipolar wurtzite materials: (0112)-oriented ZnMgO/ZnO heterostructures as an illustration / E. de Prado, M.C. Martínez-Tomás, C. Deparis, V. Muñoz-Sanjosé, J. Zúñiga-Pérez // *J. Appl. Crystallogr.* – 2017. – Vol. 50(4). – P. 1165-1173.
66. Borchia M. Structure diagnostics of heterostructures and multi-layered systems by X-ray multiple diffraction / M. Borchia, I. Fodchuk, M. Solodkyi, M. Baidakova // *J. Appl. Crystallogr.* – 2017. – Vol. 50(3). P. 722-726.
67. Th. Chiaramonte Th. X-ray multiple diffraction in the characterization of TiNO and TiO₂ thin films grown on Si(001) / Th. Chiaramonte, E. Abramof, F. Fabreguette, M. Sacilotti, L.P. Cardoso // *Applied Surface Science.* – 2006. – Vol. 253(3). – P. 1590-1594.
68. Menezes A.S. Hybrid reflections in InGaP/GaAs(001) by synchrotron radiation multiple diffraction / A.S. de Menezes, A.O. dos Santos, J.M. Almeida, J.R. Bortoleto, M.A. Cotta S.L. Morelhão, L.P. Cardoso // *Physica Status Solidi B.* – 2009. – Vol. 246(3). P. 544-547.
69. Martínez-Tomás M.C. Assessment of the out-plane and in-plane ordering of high quality ZnO nanorods by X-ray multiple diffraction / M.C. Martínez-Tomás, D.N. Montenegro, S. Agouram, V. Sallet, V. Muñoz-Sanjosé // *Thin Solid Films.* – 2013. – Vol. 541. – P. 107-112.
70. Schmidt M.C. Phase determination of forbidden X-ray reflections in V₃Si by virtual bragg scattering / M.C. Schmidt, R. Colella // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – Vol. 55(7). – P. 715.
71. Amirkhanyan Z.G. Analyzing structure factor phases in pure and doped

single crystals by synchrotron X-ray Renninger scanning / Z.G. Amirkhanyan, C.M. Remédios, Y.P. Mascarenhas, S.L. Morelhão // *J. Appl. Crystallogr.* – 2013.– Vol. 47(1). – P. 160-165.

72. Morelhão S.L. X-ray dynamical diffraction in amino acid crystals: a step towards improving structural resolution of biological molecules via physical phase measurements / S.L. Morelhão, C.M. Remédios, G.A. Calligaris, G. Nisbet // *J. Appl. Crystallogr.* – 2017. – Vol. 50(3). – P. 689-700.

73. Sasaki J.M. Using synchrotron radiation X-ray multiple diffraction to examine the lattice coherency of semiconductor surfaces and epitaxial layers, J.M. Sasaki, L.P. Cardoso, C. Campos, K.J. Roberts, G.F. Clark, E. Pantos, M.A. Sacilotti // *Journal of Applied Physics.* – 1996.– Vol. 79(7). – P. 3492-3498.

74. Korytár D. X-ray multiple-beam analysis in high-resolution diffractometry of III–V heterostructures / D. Korytár, C. Ferrari, Z. Bochníček // *J. Appl. Crystallogr.* – 1998. – Vol. 31(4). – P. 570-573.

75. Ludwig W. X-ray diffraction contrast tomography: a novel technique for three-dimensional grain mapping of polycrystals. I. Direct beam case / W. Ludwig, S. Schmidt, E.M. Lauridsen, H.F. Poulsen // *J. Appl. Crystallogr.* – 2008. – Vol. 41(2). – P. 302-309.

76. Giannini C. X-ray diffraction: a powerful technique for the multiple-length-scale structural analysis of nanomaterials / C. Giannini, M. Ladisa, D. Altamura, D. Siliqi, T. Sibillano, L. De Caro // *Crystals.* – 2016. – Vol. 6(8). – P. 87.

77. Ameh E.S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications / E.S. Ameh // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* – 2019. – Vol. 105. – P. 3289-3302.

78. Jiang S.J. Precise measurement of strain accommodation in a Mg-Gd-Y-Zn alloy using cross-correlation-based high resolution EBSD / S.J. Jiang, Y. Jia, X. Wang, J. Jiang // *Materials Characterization.* – 2020. – Vol. 165. – P 110384.

79. Wilkinson A.J. Strains, planes, and EBSD in materials science / A.J. Wilkinson, T.B. Britton // *Materials Today.* – 2012. – Vol. 15(9). – P. 366-376.

80. Borcha M. Determination of structural heterogeneity of crystals from

electron backscatter diffraction images with use of the Fourier energy spectrum / M. Borch, I. Fodchuk, M. Solodkyi, S. Balovsyak, Yu. Roman, I. Hutsuliak // Proc. SPIE. – 2020. – Vol. 11369. – P. 1136911.

81. Kartal M.E. Determination of the complete microscale residual stress tensor at a subsurface carbide particle in a single-crystal superalloy from free-surface EBSD / M.E. Kartal, F.P. Dunne, A.J. Wilkinson // Acta materialia.– 2012. – Vol. 60(13-14). – P. 5300-5310.

82. Fodchuk I. Determination of structural inhomogeneity of synthesized diamonds by backscattering electron diffraction / I. Fodchuk, S. Balovsyak, M. Borch, Ya. Garabazhiv, V. Tkach // Physica Status Solidi A. – 2011. – Vol. 208(11). – P. 2591-2596.

83. Borch M.D. Distribution of local deformations in diamond crystals according to the analysis of Kikuchi lines profile intensities / M.D. Borch, S.V. Balovsyak, I.M. Fodchuk, V.Yu. Khomenko, V.N. Tkach // J. Superhard Materials. – 2013. – Vol. 35(4). – P. 220-226.

84. Fodchuk I.M. Distribution in angular mismatch between crystallites in diamond films grown in microwave plasma / I.M. Fodchuk, V.N. Tkach, V.G. Ralchenko, A.P. Bolshakov, E.E. Ashkinazi, I.I. Vlasov, Y.D. Garabazhiv, S.V. Balovsyak, S.V. Tkach, O.M. Kutsay // Diamond Relat. Mater. – 2010. – Vol. 19(5-6). – P. 409-412.

85. Fodchuk I. Determination of structural homogeneity of synthetic diamonds from analysis of Kikuchi lines intensity distribution / I. Fodchuk, S. Balovsyak, M. Borch, Ya. Garabazhiv, V. Tkach // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2010. – Vol. 13(3). – P. 262-267.

86. Niezgoda S.R. Quantification of strain and orientation measurement error in cross-correlation EBSD in hexagonal close-packed materials / S.R. Niezgoda, R.J. McCabe, C.N. Tome // Scripta materialia. – 2012. – Vol. 67(10). – P. 818-821.

87. Chekhonin P. Strain inhomogeneities in epitaxial BaFe₂As₂ thin films / P. Chekhonin, J. Engelmann, M. Langer, C-G. Oertel, B. Holzapfel, W. Skrotzki // Crystal Research and Technology. – 2015. – Vol. 50(11). – P. 891-902.

88. Britton T.B. High resolution electron backscatter diffraction measurements of elastic strain variations in the presence of larger lattice rotations / T.B. Britton, A.J. Wilkinson // *Ultramicroscopy*. – 2012. – Vol. 114. – P. 82-95.
89. Riedl T. Reliability of high-resolution electron backscatter diffraction determination of strain and rotation variations using phase-only and cross correlation / T. Riedl, H. Wendrock // *Crystal Research and Technology*. – 2014. – Vol. 49(4). – P. 195-203.
90. Kartal M.E. Determination of sub-surface stresses at inclusions in single crystal superalloy using HR-EBSD, crystal plasticity and inverse eigenstrain analysis / M.E. Kartal, R. Kiwanuka, F.P. Dunne // *International Journal of Solids and Structures*. – 2015. – Vol. 67-68. – P. 27-39.
91. Dingley D.J. Elastic strain tensor measurement using electron backscatter diffraction in the SEM / D.J. Dingley, A.J. Wilkinson, G. Meaden, P.S. Karamched // *J. Electron Microscopy*. – 2010. – Vol. 59(S1). – P. S155-S163.
92. Guo Y. On the nucleation and growth of {1122} twin in commercial purity titanium: In situ investigation of the local stress field and dislocation density distribution / Y. Guo, J. Schwiedrzik, J. Michler, X. Maeder // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 120. – P. 292-301.
93. Борча М.Д. Определение структурной неоднородности кристаллов по данным анализа картин Кикучи / М.Д. Борча, С.В. Баловсяк, И.М. Фодчук, В.Ю. Хоменко, В.Н. Ткач // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2013. – Т. 35(8). – С. 1137.
94. Sasaki Y. Measuring strains for hematite phase in sinter ore by electron backscattering diffraction method / Y. Sasaki, M. Igushi, M. Hino // *Key Eng. Mater.* – 2006. – Vol. 326-328. – P. 237-240.
95. Wright S.I. A review of strain analysis using electron backscatter diffraction / S.I. Wright, M.M. Nowell, D.P. Field // *Microsc Microanal.* – 2011. – Vol. 17(3). – P. 316-329.
96. Dingley D.J. Determination of crystal phase from an electron backscatter diffraction pattern / D.J. Dingley, S.I. Wright // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. –

Vol. 42(2). – P. 234-241.

97. Gianola D.S. New techniques for imaging and identifying defects in electron microscopy / D.S. Gianola, T. B. Britton, S. Zaefferer // MRS Bulletin. – 2019. – Vol. 44(6). – P. 450-458.

98. Wright S.I. Orientation precision of electron backscatter diffraction measurements near grain boundaries / S.I. Wright, M.M. Nowell, R. de Kloe, L. Chan // Microscopy and Microanalysis. – 2014. – Vol. 20(3). – P. 852-863.

99. Basu I. Determination of grain boundary mobility during recrystallization by statistical evaluation of electron backscatter diffraction measurements / I. Basu, M. Chen, M. Loeck, T. Al-Samman, D.A. Molodov // Materials Characterization. – 2016. – Vol. 117. – P. 99-112.

100. Nishikawa S. The diffraction of cathode rays by calcite / S. Nishikawa, S. Kikuchi // Proceedings of the Imperial Academy. – 1928. – Vol. 4(8). – P. 475- 477.

101. Alam M.N. High-Angle Kikuchi Patterns / M.N. Alam, M. Blackman, D.W. Pashley // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1954. – Vol. 221(1145). – P. 224-242.

102. Варюхин В.Н. Возможности метода дифракции обратно рассеянных электронов для анализа структуры деформированных материалов / В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, А.В. Завдоев, В.В. Бурховецкий. – Київ: Наукова думка, 2014.

103. Метод дифракции отраженных электронов (EBSD). Лекционные материалы по РЭМ. // URL: <http://www.ism-data.misis.ru/index.php/lectures-rem/9-ebsd?start=2> (дата звернення 23.02.2020).

104. Шварц А. Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении / А. Шварц, М. Кумар, Б. Адамса, Д. Филд. – М. Техносфера, 2014.

105. Winkelmann A. Many-beam dynamical simulation of electron backscatter diffraction patterns / A. Winkelmann, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, A.P. Day, P. Parbrook // Ultramicroscopy. – 2007. – Vol. 107(4-5). – P. 414-421.

106. Chu M. Strain: a solution for higher carrier mobility in nanoscale MOSFETs

/ M. Chu, Y. Sun, U. Aghoram, S.E. Thompson // *Rev. Mater. Res.* – 2009. – Vol. 39. – P. 203-229.

107. Li J. Elastic strain engineering for unprecedented materials properties / J. Li, Z. Shan, E. Ma // *MRS Bulletin.* – 2014. – Vol. 39(2). – P. 108-114.

108. Romanov A.E. Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers / A.E. Romanov, T.J. Baker, S. Nakamura, J.S. Speck // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100(2). – P. 023522.

109. Jin X. High-performance spin-polarized photocathodes using a GaAs/GaAsP strain-compensated superlattice // X. Jin, A. Mano, F. Ichihashi, N. Yamamoto, Y. Takeda // *Appl. Phys. Express.* – 2013. – Vol. 6(1). – P. 015801.

110. Schwartz A. *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science* / A. Schwartz, M. Kumar, B. Adams, D. Field. – New York, Springer US, 2009.

111. Joy D.C. Electron channeling patterns in the scanning electron microscope / D.C. Joy, D.E. Newbury, D.L. Davidson // *Journal of Applied Physics.* – 1982. – Vol. 53(8). – P R81-R122.

112. Davidson D.L. Uses of electron channelling in studying material deformation / D.L. Davidson // *International Metals Reviews.* – 1984. – Vol. 29(1). – P. 75-95.

113. Wilkinson A.J. Quantitative deformation studies using electron back scatter patterns / A.J. Wilkinson, D.J. Dingley // *Acta Metallurgica et Materialia.* – 1991. – Vol. 39(12). – P. 3047-3055.

114. Krieger Lassen N.C. Automatic recognition of deformed and recrystallized regions in partly recrystallized samples using electron back scattering patterns / N.C. Krieger Lassen, D.J. Jensen, K. Condradsen // *Materials Science Forum.* – 1994. – Vol. 157-162. – P. 149-158.

115. Keller R.R. EBSD measurement of strains in GaAs due to oxidation of buried AlGaAs layers / R.R. Keller, A. Roshko, R.H. Geiss, K.A. Bertness, T.P. Quinn // *Microelectronic Engineering.* – 2004. – Vol. 75(1). – P. 96-102.

116. Lloyd G.E. A spherical electron-channelling pattern map for use in quartz petrofabric analysis / G.E. Lloyd, C.C. Ferguson // *J.Struct.Geol.* – 1986. – Vol. 8(5).

– P. 517-526.

117. Michael J.R. Electron backscatter diffraction: A powerful tool for phase identification in the SEM / J.R. Michael, R.P. Goehner // MRS Proceedings. – 1999. – Vol. 589. – P. 39-49.

118. Nolze G. Crystallometric and projective properties of Kikuchi diffraction patterns / G. Nolze, A. Winkelmann // J. Appl. Crystallogr. – 2017. – Vol. 50(1). – P. 102-119.

119. Langer E. Investigation of HOLZ rings in EBSD patterns / E. Langer, S. Dabritz // Physica Status Solidi A. – 2007. – Vol. 4(6). – P. 1867-1872.

120. Борча М. Д. Багатохвильові спектри розсіяння X-променів та електронів у реальних кристалах, багат шарових і нанорозмірних системах: дис. ... д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Б. М. Драгошівна. – Чернівці, 2013. – 297 с.

121. Hielscher R. Gazing at crystal balls: Electron backscatter diffraction pattern analysis and cross correlation on the sphere / R. Hielscher, F. Bartel, T. Britton // Ultramicroscopy. – 2019. – Vol. 207. – P. 112836

122. Borcha M.D. Local deformation in diamond crystals defined by the Fourier transformations of Kikuchi patterns / M.D. Borcha, S.V. Balovsyak, I.M. Fodchuk, V.Yu. Khomenko, O.P. Kroitor, V.N. Tkach // Journal of Superhard Materials. – 2013. – Vol. 35(5). – P. 284-291.

123. Борча М.Д. Локальные деформации в окрестности трещины сварочного шва никелевого сплава, определённые с помощью Фурье-преобразования картин Кикучи / М.Д. Борча, А.В. Звягинцева, В.Н. Ткач, К.А. Ющенко, С.В. Баловсяк, И.М. Фодчук, В.Ю. Хоменко // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2013. – Т. 35(10). – С. 1359-1370.

124. Гонсалес Р. Цифровая обработка изображений / Р. Гонсалес, Р. Вудс. – М: Техносфера, 2005.

125. Гонсалес Р. Цифровая обработка изображений в среде MatLab / Р. Гонсалес, Р. Вудс, С. Эддинс. – М: Техносфера, 2006.

126. Strugailo V. V. Review of filtration and segmentation methods for digital images / V. V Strugailo // Science and Education of the Bauman MSTU. – 2012. Vol. 5.

– P. 270-281.

127. Fodchuk I.M. Determination of local deformations and their anisotropy in polycrystalline Ge by electron backscatter diffraction data / I.M. Fodchuk, M.S. Solodkyi, M.D. Borcha, S.V. Balovsyak, V.M. Tkach // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2019. – Vol. 41(3). – P. 403-415.

128. Ershov E.I. Generalization of the fast Hough transform for three-dimensional images / E.I. Ershov, A.P. Terekhin, D.P. Nikolaev // *Journal of Communications Technology and Electronics.* – 2018. – Vol. 63(6). – P. 626-636.

129. Wilkinson A.J. Advances in SEM-based diffraction studies of defects and strains in semiconductors / A.J. Wilkinson // *Journal of Electron Microscopy.* – 2000. – Vol. 49(2). – P. 299-310.

130. Troost K.Z. Microscale elastic-strain determination by backscatter Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope / K.Z. Troost, P. van der Sluis, D.J. Gravesteijn // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 62(10). – P. 1110-1112.

131. Villert S. Accuracy assessment of elastic strain measurement by EBSD / S. Villert, C. Maurice, C. Wyon, R. Fortunier // *Journal of Microscopy-Oxford.* – 2009. – Vol. 233(3). – P. 290-301.

132. Maurice C. On solving the orientation gradient dependency of high angular resolution EBSD / C. Maurice, J. Driver, R. Fortunier // *Ultramicroscopy.* – 2012. – Vol. 113. – P. 171-181.

133. Britton T.B. Measurement of residual elastic strain and lattice rotations with high resolution electron backscatter diffraction / T.B. Britton, A.J. Wilkinson // *Ultramicroscopy.* – 2011. – Vol. 111(8). – P. 1395-1404.

134. Wilkinson A.J. High resolution mapping of strains and rotations using electron backscatter diffraction / A.J. Wilkinson, G. Meaden, D.J. Dingley // *Materials Science and Technology.* – 2006. – Vol. 22(11). – P. 1271-1278.

135. Maurice C. A 3D Hough transform for indexing EBSD and Kossel patterns / C. Maurice, R. Fortunier // *Journal of Microscopy.* – 2008. – Vol. 230(3). – P. 520-529.

136. Kacher J. Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter

diffraction analysis / J. Kacher, C. Landon, B. Adams, D. Fullwood // Ultramicroscopy. – 2009. – Vol. 109(9). – P. 1148-1156.

137. Wright S.I. Automatic analysis of electron backscatter diffraction patterns / S.I. Wright, B.L. Adams // Metallurgical Transactions A. – 1992. – Vol. 23(3). – P. 759-767.

138. Britton T.B. Tutorial: Crystal orientations and EBSD — Or which way is up? / T.B. Britton, J.J. Jiang, Y. Guo, A. Vilalta-Clemente, D. Wallis, L.N. Hansen, A. Winkelmann, A.J. Wilkinson // Materials Characterization. – 2016. – Vol. 117. – P. 113-126.

139. Bunge H.-J. Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods / H.-J. Bunge. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1982.

140. Oxford Instruments NanoAnalysis / Generating orientation maps to present EBSD data. – AZoM, Mar. 2015.

141. Haupt M. The influence of warm rolling on microstructure and deformation behavior of high manganese steels / M. Haupt, M. Müller, C. Haase, S. Sevsek, F. Brasche, A. Schwedt, G. Hirt // Metals. – 2019. – Vol. 9(7). – P. 797.

142. Li D. Dynamic recrystallization behavior of 7085 aluminum alloy during hot deformation / D. Li, D. Zhang, S. Liu, Z. Shan, X. Zhang, Q. Wang, S. Han // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – Vol. 26(6). – P. 1491-1497.

143. Борисенко А.Ю. Кристаллогеометричні особливості будови литої та нормалізованої сталі з ферито-перлітною структурою / А.Ю. Борисенко, Г.В. Левченко, В.М. Ткач, Т.О. Зайцева // Metalozn. obrobka met. – 2019. – Т. 90(2). – С.3-11.

144. Rossmannith E. Kinematical two-dimensional multiple-diffraction intensity profiles. Application to omega-psi scans of silicon and diamond obtained with synchrotron radiation / E. Rossmannith, A. Hupe, R. Kurtz, H. Schmidt, H.-G. Krane // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – Vol. 34(2). – P. 157-165.

145. Sorokin S.V. Molecular-beam epitaxy of heterostructures of wide-gap II–VI compounds for low-threshold lasers with optical and electron pumping / S. V. Sorokin,

S.V. Gronin, I.V. Sedova, M.V. Rakhlin, M.V. Baidakova, P.S. Kop'ev, A.G. Vainilovich, E.V. Lutsenko, G.P. Yablonskii, N.A. Gamov, E.V. Zhdanova, M.M. Zverev, S.S. Ruvimov, S.V. Ivanov // *Semiconductors*. – 2015. – Vol. 49(3). – P. 331-336.

146. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика / З.Г. Пинскер. – М.: Наука, 1982.

147. Hardaway H.R. Optimizing indium aluminum antimonide LEDs and photodiodes for gas sensing applications / H.R. Hardaway, T. Ashley, L. Buckle, M.T. Emeny, G. Masterton, G. Pryce // *Proc. SPIE*. – 2004. – Vol. 5564.

148. Bennett B.R. Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review / B.R. Bennett, R. Magno, J.B. Boos, W. Kruppa, M.G. Ancona // *Solid-State Electronics*. – 2005. – Vol. 49(12). – P. 1875-1895.

149. Solin S.A. Nonmagnetic semiconductors as read-head sensors for ultra-high-density magnetic recording / S.A. Solin, D.R. Hines, A.C. Rowe, J.S. Tsai, Yu.A. Pashkin, S.J. Chung, N. Goel, N.B. Santos // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80(21). – P. 4012-4012.

150. Smith S. Lateral light emitting n-i-p diodes in InSb/Al_xIn_{1-x}Sb quantum wells / S. Smith, G. Nash, C. Bartlett, L. Buckle, M. Emeny, T. Ashley // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 89(11). – P. 111118.

151. Kumar T.V. Three-dimensional analytical modeling for small-geometry AlInSb/AlSb/InSb double-gate high-electron-mobility transistors (DG-HEMTs) / T.V. Kumar, N.B. Balamurugan // *Journal of Computational Electronics*. – 2020. – Vol. 19(3). – P. 1107-1135.

152. Nash G.R. Efficiency droop in InSb/AlInSb quantum-well light-emitting diodes / G.R. Nash, B.I. Mirza // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 102(1). – P. 011127.

153. Mahtab S. Optimization of InSb QWFET layer structure for high-speed and low power nano electronics applications / S. Mahtab, M. Alam, A. Khan, Z. Uddin, A. Mamun, M. Uddin // *Abstract of 4th International Conference on Advances in Electrical Engineering (ICAEE)*, Dhaka, Bangladesh, 2017. P. 707-711.

154. Ashley T. Heterogeneous InSb quantum well transistors on silicon for ultra-

high speed, low power logic applications / T. Ashley, L. Buckle, S. Datta, M. Emeny, D. Hayes, K. Hilton, R. Jefferies, T. Martin, T. Phillips, D. Wallis, P. Wilding, R. Chau // *Electronics Letters*. – 2007. – Vol. 43(14). – P. 777-779.

155. Комиссарова Т.А. Особенности электрофизических свойств гетероструктур InSb/AlInSb/AlSb с высокой концентрацией электронов в двумерном канале / Т.А. Комиссарова, А.Н. Семенов, Б.Я. Мельцер, В.А. Соловьев, Р. Paturi, Д.Л. Федоров, П.С. Копьев, С.В. Иванов // *Физика и техника полупроводников*. – 2014. – Vol. 48(3). С. 352-357.

156. Gilbertson A. Zero-field spin splitting and spin-dependent broadening in high-mobility InSb/In_{1-x}Al_xSb asymmetric quantum well heterostructures / A. Gilbertson, W. Branford, M. Fearn, L. Buckle, P. Buckle, T. Ashley, L. Cohen // *Phys. Rev. B*. – 2009. – Vol. 79(23). – P. 235333.

157. Ashley T. Uncooled high-speed InSb field-effect transistors / T. Ashley, A.B Dean, C.T. Elliott, G.J. Pryce, A.D. Johnson, H. Willis // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66(4). – P. 481-483.

158. Mishima T.D. Dislocation-filtering AlInSb buffer layers for InSb quantum wells – Analysis by high-tilt bright-field and dark-field TEM / T.D. Mishima, M. Edirisooriya, M.B. Santos // *Physica E*. – 2010. – Vol. 42(10). – P. 2777-2780.

159. Викулов И. Гетерогенная интеграция – новый этап развития интегральной СВЧ-электроники / И. Викулов // *Электроника, наука, технология, бизнес*. – 2016. – No.1(00151). – С. 104-112.

160. Furdyna J. Diluted magnetic semiconductors / J. Furdyna // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 64(4). – P. R29.

161. Su J.S. Dielectric studies of Zn_{1-x}Mn_xSe epilayers / J.S. Su, J.C. Wang, Y.F. Chen, J.L. Shen, W.C. Chou // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 86(3). – P. 1630-1633.

162. Saffarzadeh A. Spin-dependent resonant tunneling in ZnSe/ZnMnSe heterostructures / A. Saffarzadeh, M. Bahar, M. Banihasan // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2005. – Vol. 27(4). – P. 462-468.

163. Murayama A. Optical properties and spin dynamics of diluted magnetic

semiconductor nanostructures / A. Murayama Y. Oka // Optical properties of materials and their applications / J. Singh. – John Wiley & Sons, 2019. – P. 589-610.

164. Toropov A. A. ZnMnSe/ZnSSe type-II semimagnetic superlattices: growth and magnetoluminescence properties / A. A. Toropov, A. V. Lebedev, S. V. Sorokin, D. D. Solnyshkov, S. V. Ivanov, P. S. Kop'ev, I. A. Buyanova, W. M. Chen, B. Monemar // Semiconductors. – 2002. – Vol 36(11). – P. 1288-1293

165. Chou W.C. Optical study of strained ZnSe/GaAs and ZnMnSe/GaAs epilayers / W.C. Chou, A. Twardowski, K. Chern-Yu, F.R. Chen, C.R. Hua, B.T. Jonker, W. Yu, S.T. Lee, A. Petrou, J. Warnock // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 75(6). – P. 2936.

166. Morelhão S.L. Two-dimensional intensity profiles of effective satellites / S.L. Morelhão, L.H. Avanci, A.A. Quivy, E. Abramof // J. Appl. Crystallogr. – 2002. – Vol. 35(1). – P. 69-74.

167. Семенов А.Н. Особенности молекулярно-пучковой эпитаксии и структурные свойства гетероструктур на основе AlInSb / А.Н. Семенов, Б.Я. Мельцер, В.А. Соловьев, Т.А. Комиссарова, А.А. Ситникова, Д.А. Кириленко, А.М. Надточий, Т.В. Попова, П.С. Копьев, С.В. Иванов // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45(10). – С. 1379-1385.

168. Komkov O.S. Molecular beam epitaxy growth and optical characterization of $Al_xIn_{1-x}Sb/GaAs$ heterostructures / O.S. Komkov, D.D. Firsov, A.N. Pikhtin, A.N. Semenov, B.Ya. Meltser, V.A. Solov'ev, S.V. Ivanov // AIP Conference Proceedings. – 2011. – Vol. 1416(1). – P. 184-187.

169. Durnev M.V. Strain effects on indium incorporation and optical transitions in green-light InGaN heterostructures of different orientations / M.V. Durnev, A.V. Omelchenko, E.V. Yakovlev, I.Yu. Evstratov, S.Yu. Karpov // Physica Status Solidi A. – 2011. – Vol. 208(11). – P. 2671-2675.

170. Menezes A.S. Direct observation of tetragonal distortion in epitaxial structures through secondary peak split in a synchrotron radiation Renninger scan / A.S. de Menezes, A.O. dos Santos, J.M. Almeida, J.R. Bortoleto, M.A. Cotta, S.L. Morelhão, L.P. Cardoso // Cryst. Growth Des. – 2010. – Vol. 10(8). – P. 3436-3441.

171. Середин П.В. Релаксация параметров кристаллической решетки и структурное упорядочение в эпитаксиальных твердых растворах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ / П.В. Середин, А.В. Глотов, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44(8). – С. 1140-11846.
172. Petroff P. M. Three-dimensional carrier confinement in strain-induced self-assembled quantum dots / P. M. Petroff, G. Medeiros-Ribeiro // MRS Bulletin. – 1996. – Vol. 21(4). – P. 50-54.
173. Ashwin M.J. Molecular-beam epitaxy and lattice parameter of $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$: deviation from Vegard's law for $x > 0.02$ / M.J. Ashwin, R.J. Morris, D Walker, P.A. Thomas, M.G. Dowsett, T.S. Jones, T.D. Veal // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – Vol. 46(26). – P. 264003.
174. Bosi M. Germanium: Epitaxy and its applications / M. Bosi, G. Attolini // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2010. – Vol. 56(3-4). – P. 146-174.
175. Shang H. Electrical characterization of germanium p-channel MOSFETs / H. Shang, H. Okorn-Schmidt, J. Ott, P. Kozlowski, S. Steen, E. Jones, H. Wong, W. Hanesch // IEEE Electron Device Letters. – 2003. – Vol. 24(4). – P. 242-244.
176. Koester S.J. Germanium-on-SOI infrared detectors for integrated photonic applications / S.J. Koester, J.D. Schaub, G. Dehlinger, J.O. Chu // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 2006. – Vol. 12(6). – P. 1489-1502.
177. King R.R. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells / R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, N.H. Karam // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90(18). – P. 183516.
178. Yoshida N. Microcrystalline germanium thin films prepared by reactive RF sputtering / N. Yoshida, Y. Hatano, M. Isomura // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2011. – Vol. 95(1). – P. 175-178.
179. Raoux S. Influence of interfaces and doping on the crystallization temperature of Ge–Sb / S. Raoux, Huai-Yu Cheng, J. Jordan-Sweet, B. Muñoz, M. Hitzbleck // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 94(18). – P. 183114

180. Dutta P. Large grained single-crystalline-like germanium thin film on flexible Ni-W tape / P. Dutta, M. Rathi, Y. Yao, Y. Gao, G. Majkic, M. Iliev, J. Martinez, B. Holzapfel, V. Selvamanickam // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4(40). – P. 21042-21048.

181. Пат. 81729 Україна: МПК С30В15/00, С30В29/08, С30В33/02. Оптичний германій / Пекар Г. С., Сингаївський О. Ф., № а200612587; заявл. 29.11.2006; опубл. 15.03.2007, бюл. №19.

182. Kaplunov I.A. Methods for measuring light scattering in germanium and paratellurite crystals / I.A. Kaplunov, A.I. Kolesnikov, S.L. Shaiovich // Crystallography Reports. – 2005. – Vol. 50(1). – P. S46-S52.

183. Borchha M.D. Features of structural changes in mosaic Ge:Sb according to X-ray diffractometry and electron backscatter diffraction data / M.D. Borchha, M.S. Solodkyi, S.V. Balovsyak, V.M. Tkach, I.I. Hutsuliak, A.R. Kuzmin, O.O. Tkach, V.P. Kladko, O. Gudymenko, O.I. Liubchenko, Z. Świątek // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2019. – Vol. 22(4). – P. 381-386.

184. Фодчук І.М. Залежність магнітної доменної структури гранатових сполук від структурних параметрів / І.М. Фодчук, В.В. Довганюк, І.І. Гуцуляк, А.О. Коцюбинський, П.М. Литвин, Н.В. Сафрjuk, В.П. Кладько, І.М. Сиворотка, О.Ю. Бончик, М.С. Солодкий // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2014. – Вип. 3(2). – С. 38-45

185. Bowen D. High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography / D. Bowen, B. Tanner. – CRC Press, 1988. – P. 264.

186. Hirt P. Mosaic structure / P. Hirt. – Moscow: Mir, 1960.

187. Oxford instruments HKL technology CHANNEL 5 / Oxford instruments HKL A/S. – Denmark, 2007. – P. 475.

188. Баловсяк С.В. Суміщення зображень об'єктів з використанням генетичних та градієнтних алгоритмів / С.В. Баловсяк, І.М. Фодчук // Комп'ютинг. – 2013. – Vol. 12(2). – С. 160-167.

189. Balovsyak S.V. Method of calculation of averaged digital image profiles by envelopes as the conic sections / S.V. Balovsyak, O.V. Derevyanchuk, I.M. Fodchuk

// *Advances in Intelligent Systems and Computing*. – Springer, Cham. – Vol. 754. – P.204-212.

190. Thonhpanja S. Mean and median frequency of EMG signal to determine muscle force based on time-dependent power spectrum / S. Thonhpanja, A. Phinyomark, P. Phukpattaranont, C. Limsakul // *Electronika IR Elektrotechnika*. – 2013. – Vol. 19, No. 3. – P.51-56.

191. Aggarwal R. Physical properties of diamond and sapphire / R. Aggarwal, A. Ramdas. – Boca Raton: CRC Press, 2019. – P. 92.

192. Novikov N. V. The physical properties of diamond / N. V. Novikov. – Kiev: Institute of Superhard Materials, 1987. – P. 188.

193. McCurdy A.K. Anisotropic heat conduction in cubic crystals in the boundary scattering regime / A.K. McCurdy, H.J. Maris, C. Elbaum // *Physical Review B*. – 1970. – Vol. 2(10). – P. 4077-4083.

194. Su Q. Influence of texture on optical and electrical properties of diamond films / Q. Su, Y. Xia, L. Wang, J. Liu, W. Shi // *Vacuum*. – 2007. – Vol. 81(5). – P. 644-648.

195. Schade A. Tribological behaviour of <100> and <111> fibre textured CVD diamond films under dry planar sliding contact / A. Schade, S.M. Rosiwal, R.F. Singer // *Diamond and Related Materials*. – 2006. – Vol. 15(10). – P. 1682-1688

196. Ющенко К.А. К возможному механизму образования трещин в стабильно аустенитных швах вследствие сегрегации кислорода / К.А. Ющенко, В.С. Савченко, Н.О. Червяков, А.В. Звягинцева // *Автоматическая сварка*. – 2010. – Vol. 5 (685). – P. 10-15.

197. Nissley N.E. Ductility-dip cracking susceptibility of Ni-based weld metals, Part 1 / N.E. Nissley, J.C. Lippold // *Welding Journal*. – 2008. – Vol. 87. – P. 257-264.

198. Nissley N.E. Ductility-Dip Cracking Susceptibility of Nickel-Based Weld Metals: Part 2 – Microstructural Characterization / N.E. Nissley, J.C. Lippold // *Welding Journal*. – 2009. – Vol. 88. – P. 131-140.

199. Stoll A. Simulation of deformation twins and their interactions with cracks / A. Stoll, A. Wilkinson // *Computational Mater. Sci*. – 2014. – Vol. 89. – P. 224-232.

200. DuPont J.N. Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys / J.N. DuPont, J.C. Lippold, S.D. Kiser. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. – P. 456.

201. Fodchuk I.M. Distribution in angular mismatch between crystallites in diamond films grown in microwave plasma / I.M. Fodchuk, V.M. Tkach, V.G. Ralchenko, A.P. Bolshakov, E.E. Ashkinazi, I.I. Vlasov, Y.D. Garabazhiv, S.V. Balovsyak, S.V. Tkach, O.M. Kutsay // *Diamond and Related Materials*. – 2010. – Vol. 19(5-6). – P. 409–412.

202. Fodchuk I.M. Local strain distribution in synthetic diamond crystals, determined by the parameters of the energy spectrum of the Kikuchi patterns / I.M. Fodchuk, S.A. Ivakhnenko, V.N. Tkach, S.V. Balovsyak, M.D. Borcha, N.S. Solodkii, I.I. Gutsulyak, A.R. Kuzmin, O.V. Sumaryuk // *Journal of Superhard Materials*. – 2020. – Vol. 42(1). – P. 1-8.

203. Борча М.Д. Визначення локальних деформацій в околі зварного шва нікелевого сплаву за даними енергетичних Фур'є спектрів картин Кікучі / М.Д. Борча, М.С. Солодкий, С.В. Баловсяк, І.М. Фодчук, А.Р. Кузьмін, В.М. Ткач, К.А. Ющенко, А.В. Звягінцева // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2018. – Vol. 19(4). – С. 307-312.

204. Novikov N.V. Properties of semiconducting diamonds grown by the temperature-gradient method / N.V. Novikov, T.A. Nachalna, S.A. Ivakhnenko, O.A. Zanevsky, I.S. Belousov, V.G. Malogolovets, G.A. Podzyarei, L.A. Romanko // *Diamond Relat. Mater.* – 2003. – Vol. 12(10-11). – P. 1990-1994.

205. Balovsyak S.V. Automatic highly accurate estimation of Gaussian noise level in digital images using filtration and edges detection methods / S.V. Balovsyak, Kh.S. Odaiska // *International Journal of Image, Graphics and Signal Processing*. – 2017. – Vol. 9(12). – P. 1-11.

206. Баловсяк С.В. Автоматичне визначення рівня гаусового шуму на цифрових зображеннях методом виділених областей / С.В. Баловсяк, Х.С. Одайська // *Кібернетика та обчислювальна техніка*. – 2017. – Т. 3(189). – С. 44-60.

207. Chalker P.R. Physical properties of diamond for thermistors and pressure transducers / P.R. Chalker, C. Johnston, M. Werner // *Semicond. Sci. Tech.* – 2003. – Vol. 18(3). – P. S113-S116.
208. Hagihara K. Electron backscatter diffraction pattern analysis of the deformation band formed in the Mg-based long-period stacking ordered phase / K. Hagihara, T. Okamoto, M. Yamasaki, Y. Kawamura, T. Nakano // *Scr. Mater.* – 2016. – Vol. 117. – P. 32-36.
209. Kaboli S. Direct observations of crystal defects in polycrystalline diamond / S. Kaboli, P.C. Burnley // *Mater. Charact.* – 2018. – Vol. 142. – P. 154-161.
210. Lysakovskii V.V. Effect of the titanium doping of the Fe-Co-C solvent on the nitrogen content of diamond single crystals grown at high pressures and temperatures / V.V Lysakovskii, S.A. Ivakhnenko, A.N. Katrusha // *J. Superhard Mater.* – 2007. – Vol. 29(6). – P. 38-44.
211. Shulzhenko A. Diagram of Mg–C system under 7.7GPa high pressure / A. Shulzhenko, I.Yu Ignatieva, N.N. Beliavina, N.S. Belousov // *J. Superhard Mater.* – 1988. – Vol. 4. – P.17–21.
212. Sideris Jr A.J. Some properties of diamonds synthesized in the new Mg-N-C system / A.J. Jr. Sideris, G.S. Bobrovnichii, A.L.D. Skury // *High Pressure Research.* – 2009. – Vol. 29(4). – P.618–624.
213. Thonke K. The boron acceptor in diamond / K. Thonke // *Semiconductor Science and Technology.* – 2003. – Vol. 18. – P. s20–s26.
214. Balovsyak S. V. Automatic determination of the gaussian noise level on digital images by high-pass filtering for regions of interest / S. V. Balovsyak, Kh. S. Odaiska // *Cybernetics and Systems Analysis.* – 2018. – Vol. 54(4). – P. 662-670.
215. Lukin V.V. Methods and automatic procedures for processing images based on blind evaluation of noise type and characteristics / V.V. Lukin, S.K. Abramov, N.N. Ponomarenko, M.L. Uss, M.S. Zriakhov, B. Vozel, K. Chehdi, J.T. Astola // *Journal of applied remote sensing.* – 2011. – Vol. 5(1).

216. Ram F. Kikuchi bandlet method for the accurate deconvolution and localization of Kikuchi bands in Kikuchi diffraction patterns / F. Ram, S. Zaefferer, D. Raabe // *Journal of Applied Crystallography*. – 2014. – Vol. 47(1). – P. 264.

217. Scott D.W. Sturges' rule / D.W. Scott // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*. – 2009. – Vol. 1(3). – P. 303–306.

218. Фодчук І.М. Діагностика поверхні твердого тіла. Загальний стан проблеми та X-променеві методи: Навчальний посібник /І.М. Фодчук, С.В. Баловсяк. – Чернівці: Рута, 2007. – 288 с.

219. Черняк О.І. Інтелектуальний аналіз даних: Підручник / О.І. Черняк, П.В.Захарченко. – Київський національний університет ім. Т. Шевченка. – К.: Знання, 2014. – 599 с.

ДОДАТОК

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- 1*.Фодчук І.М. Залежність магнітної доменної структури гранатових сполук від структурних параметрів / І.М. Фодчук, В.В. Довганюк, І.І. Гуцуляк, А.О. Коцюбинський, П.М. Литвин, Н.В. Сафрюк, В.П. Кладько, І.М. Сиворотка, О.Ю. Бончик, **М.С. Солодкий** // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2014. – Т. 3(2). – С. 39-45.
- 2*.Borcha M. Structure diagnostics of heterostructures and multi-layered systems by X-ray multiple diffraction / M. Borcha, I. Fodchuk, **M. Solodkyi**, M. Baidakova // Journal of Applied Crystallography. – 2017. – Vol. 50(3). – P. 722-726.
- 3*.Борча М.Д. Визначення локальних деформацій в околі зварного шва нікелевого сплаву за даними енергетичних Фур'є спектрів картин Кікучі / М.Д. Борча, **М.С. Солодкий**, С.В. Баловсяк, І.М. Фодчук, А.Р. Кузьмін, В.М. Ткач, К.А. Ющенко, А.В. Звягінцева // Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – Vol. 19(4). – С. 307-312.
- 4*.Fodchuk I.M. Determination of local deformations and their anisotropy in polycrystalline Ge by electron backscatter diffraction data / I. M. Fodchuk, **M. S. Solodkyi**, M. D. Borcha, S. V. Balovsyak, V. M. Tkach // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2019. – Vol. 41(3). – P. 403-415.
- 5*.Borcha M.D. Features of structural changes in mosaic Ge:Sb according to X-ray diffractometry and electron backscatter diffraction data / M.D. Borcha, **M.S. Solodkyi**, S.V. Balovsyak, V.M. Tkach, I.I. Hutsuliak, A.R. Kuzmin, O.O. Tkach, V.P. Kladko, O.Yo. Gudymenko, O.I. Liubchenko, Z. Świątek // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2019. – Vol. 22(4). – P. 381-386.
- 6*.Borcha M. Determination of structural heterogeneity of crystals from electron backscatter diffraction images with use of the Fourier energy spectrum / M. Borcha, I. Fodchuk, **M. Solodkyi**, S. Balovsyak, Yu. Roman, I. Hutsuliak // Proceedings of SPIE. – 2020. – Vol. 11369. –1136911.

- 7*.Fodchuk I.M. Local strain distribution in synthetic diamond crystals, determined by the parameters of the energy spectrum of the Kikuchi patterns / I.M. Fodchuk, S.A. Ivakhnenko, V.N. Tkach, S.V. Balovsyak, M.D. Borcha, **N.S. Solodkii**, I.I. Gutsulyak, A.R. Kuzmin, O.V. Sumaryuk // Journal of Superhard Materials. – 2020. – Vol. 42(1). – P. 1-8.
- 8*.Borcha M. Structure diagnostics of heterostructures and multilayered systems by X-ray multiple diffraction / M. Borcha, I. Fodchuk, **M. Solodkyi**, M. Baidakova, G. Klimko, I. Sedova, R. Sokolov, S. Sorokin, M. Yagovkina // The 13th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2016. Abstract book – Brno, Czech Republic. – 4-8 September 2016. – P. 286.
- 9*.Борча М. Структурна діагностика релаксованих і нерелаксованих багатошарових кристалічних систем з використанням багатохвильової дифракції Х-променів / М. Борча, І. Фодчук, **М. Солодкий**, О. Кройтор, О. Кшевецький // VII українська наукова конференція з фізики напівпровідників “УНКФН– 7”, Збірник тез. – Дніпро, Україна. – 26-30 вересня 2016. – с. 318.
- 10*.Borcha M. The peculiarity of X-ray multi-beam diffraction in heterostructures and multilayered systems / M. Borcha, I. Fodchuk, **M. Solodkyi** // Thirteenth International Conference on Correlation Optics. – Chernivtsi, Ukraine. – 11–15 September 2017.
- 11*.Borcha M. Strain analysis of heterostructures and multilayered system by X-ray multiple diffraction / M. Borcha, I. Fodchuk, **M. Solodkyi**, O. Kroitor, O. Kshevetsky, O. Tkach // XVI міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем, Збірник тез. – Івано-Франківськ, Україна. – 15-20 травня 2017. – с. 110.
- 12*.Borcha M. Structural diagnostics of Si/SwGe heterostructures by the methods of two and multi-beam x-ray diffraction / M. Borcha, I. Fodchuk, **M. Solodkyi**, V. Kladko, N. Safriuk, O. Liubchenko // The 14th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2018. Abstract book – Bari, Italy. – 3-7 September 2018. – P. 139.
- 13*.Borcha M. Strain distribution in polycrystalline germanium plates from the data of electron backscatter diffraction / M. Borcha, **M. Solodkyi**, I. Fodchuk, S. Balovsyak,

V. Tkach // The 14th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2018. Abstract book – Bari, Italy. – 3-7 September 2018. – P. 170.

- 14*. Фодчук І. М. Деформаційний стан полікристалічного Ge за даними методу дифракції зворотно розсіяних електронів / І.М. Фодчук, М.Д. Борча, **М.С. Солодкий**, С.В. Баловсяк, В.М. Ткач // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників “УНКФН-8”. Збірник тез. – Ужгород, Україна. – 2-4 жовтня 2018. – с. 471.
- 15*. Borcha M. Two- and multi-beam X-ray diffraction diffractometry of Si/SiGe heterostructures / M. Borcha, **M. Solodkiy**, I. Fodchuk, V. Kladko, O. Liubchenko, N. Safriuk // XVII міжнародна фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем “МКФТТПН–XVII”. Збірник тез. – Івано-Франківськ, Україна. – 20-25 травня, 2019. – с. 102.
- 16*. Balovsyak S. Determination of the magnitude of local deformations in synthesized diamonds from the data of electron backscatter diffraction // S. Balovsyak, M. Borcha, **M. Solodkyi**, A. Kuzmin, T. Kazemirskyi, V. Tkach // XVII міжнародна фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем “МКФТТПН–XVII”. Збірник тез. – Івано-Франківськ, Україна. – 20-25 травня, 2019. – с. 298.
- 17*. **Solodkyi M.** Distribution of local deformation in germanium plates defined by the power Fourier spectrum of Kikuchi patterns / **M. Solodkyi**, S. Balovsyak, M. Borcha, I. Fodchuk, A. Kuzmin, V. Tkach // XVII міжнародна фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем “МКФТТПН–XVII”. Збірник тез. – Івано-Франківськ, Україна. – 20-25 травня, 2019. – с. 332.