

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ
(ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра физического материаловедения

Векилова Г.В., Иванов А.Н.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

ЧАСТЬ 3

Конспект лекция для потока ФХ – 2,3

Москва, 2007 год

Текст конспекта, выделенный курсивом, содержит дополнительный к программе материал.

Оглавление

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ	5
Формирование изображения в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ).....	5
Основные типы контраста в ПЭМ.	11
Основы кинематической теории дифракционного контраста.....	18
Принципы динамической теории (двухлучевой случай).....	22
Контраст на кристаллах с дефектами.	24
Анализ гетерогенного сплава (матричный контраст).	32
Контраст собственно на включениях.	37

Лекции 7-11

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Формирование изображения в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ).

Электронный микроскоп позволяет изучать детали микроструктуры объекта, находящиеся за пределами разрешения светового микроскопа (то есть меньше 0,2 мкм). Современные просвечивающие электронные микроскопы имеют разрешение около $1 \div 2 \text{ \AA}$. В них можно получать картину дифракции от участка образца поперечником около 1 мкм – микродифракцию, что является важным средством анализа структуры материалов.

Наиболее полное использование возможностей ПЭМ достигается при непосредственном изучении структуры объектов, приготовленных в виде тонкой ($\sim 0,1$ мкм) фольги. При исследовании кристаллических образцов дифракция электронов определяет контраст (различие в освещенности) электронно-микроскопического изображения. В связи с этим возможно выявление различных по кристаллической структуре или ориентировке участков объекта, а также нарушений (дефектов) кристаллической структуры. В некоторых современных ПЭМ имеется возможность создания очень тонкого падающего на образец пучка электронов (~ 1 нм). Это позволяет изучать структуру и состав объекта от точки к точке в режиме растровой (сканирующей) просвечивающей электронной микроскопии.

Оптическая схема ПЭМ. Электроны несут электрический заряд. Поэтому траекторию их движения можно изменять с помощью электрического или магнитного поля. Это позволяет сфокусировать электронный пучок и получить таким образом электронное изображение.

Источником быстрых электронов (обычно с энергией $100\div 300$ кэВ) является электронная пушка – трехэлектродная электростатическая линза, рис.4.8.1.

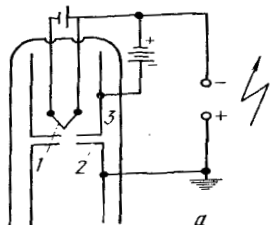


Рисунок 4.8.1 – Схема трехэлектродной электронной пушки.

Источником электронов является катод 1 (раскаленная нить из W, или гексаборид лантана – LaB_6 , или катод полевой эмиссии), имеющий высокий отрицательный потенциал. На фокусирующий электрод 3 подается немного более отрицательный по сравнению с катодом потенциал. Поле между 1 и 3 действует как собирающая линза. Анод заземлен, то есть имеет положительный по отношению к катоду и электроду 3 потенциал. В поле между катодом и анодом электроны приобретают энергию eU , а поле между 3 и 2 действует как рассеивающая линза.

Таким образом, электронная пушка является источником узкого интенсивного пучка быстрых электронов.

Магнитные (электромагнитные) линзы представляют собой соленоид (катушку с обмоткой, по которой идет постоянный по направлению электрический ток).

При движении электрона в магнитном поле его траектория изменяется, если имеется компонента скорости, перпендикулярная магнитным силовым линиям. Так как у электрона имеется и компонента параллельная силовым линиям, то он двигается в соленоиде по геликоидальной траектории. Электроны, вышедшие одновременно из какой-либо точки А вдоль силовых линий соленоида, соберутся также одновременно в некоторой точке В (точка В является изображением точки А, а вектор $\overline{AB}$ параллелен силовым линиям). Такое изображение не будет увеличенным, так как в длинном соленоиде магнитное поле однородно, а фокусное расстояние $f=\infty$. Увеличенное изображение можно получить с помощью неоднородного магнитного поля, обладающего аксиальной симметрией. На рис.4.8.2 показана схема конструкции электромагнитных линз: слабой, или длиннофокусной, и сильной, или короткофокусной.

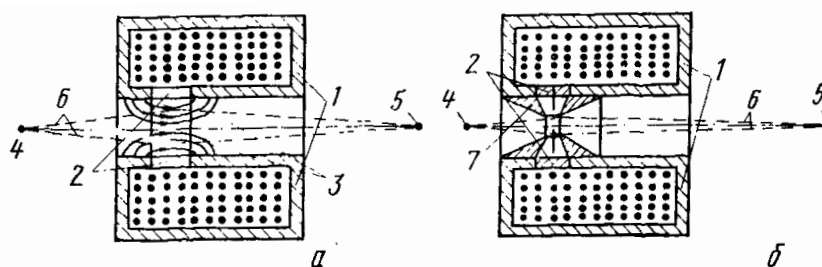


Рисунок 4.8.2 – Схема устройства электромагнитной линзы; (а) – без полюсного наконечника (слабая); (б) – с полюсным наконечником (сильная): 1–панцирь, 2–воздушный зазор, 3–магнитные силовые линии, 4–объект, 5–изображение, 6–траектория электронов, 7–полюсные наконечник.

Оба типа линз представляют собой соленоид, заключенный в панцирь из мягкого ферромагнетика (железо), имеющий воздушный зазор внутри соленоида, где и создается сильное неоднородное магнитное поле. В короткофокусной линзе, кроме того, есть полюсные наконечники, которые позволяют сконцентрировать в небольшой области особенно сильное магнитное поле. Полюсные наконечники изготавливаются из магнитомягкого материала с очень высокой магнитной проницаемостью (например, пермаллой).

Изменение тока в обмотках соленоида позволяет изменять напряженность магнитного поля, а значит и фокусное расстояние (силу) линзы. Длиннофокусная линза дает увеличение порядка 10, а короткофокусная – 100 раз.

Принципиальная оптическая схема ПЭМ показана на рис. 4.8.3.

Электронная пушка 1-3 и электромагнитная конденсорная линза 4 (обычно их две) вместе с конденсорной диафрагмой формируют на образце 8 слабо расходящийся пучок быстрых электронов. Образец находится в передней фокальной плоскости объективной линзы 6 (сильная). Электроны, рассеянные образцом фокусируются в задней фокальной плоскости объектива, где располагается апертурная диафрагма 9, причем в одну точку собираются электроны, рассеянные разными точками образца под одним и тем же углом. То есть, в этой плоскости формируется первичное дифракционное изображение объекта А В С (электронограмма). Интерференция этих дифрагированных лучей дает в плоскости, оптически сопряженной с передней фокальной плоскостью объектива, первичное

микроскопическое изображение объекта (перевернутое и увеличенное в ~ 100 раз). В этой плоскости располагается селекторная диафрагма (СД) 10. Фокусировку осуществляют изменением тока в обмотке объективной линзы.

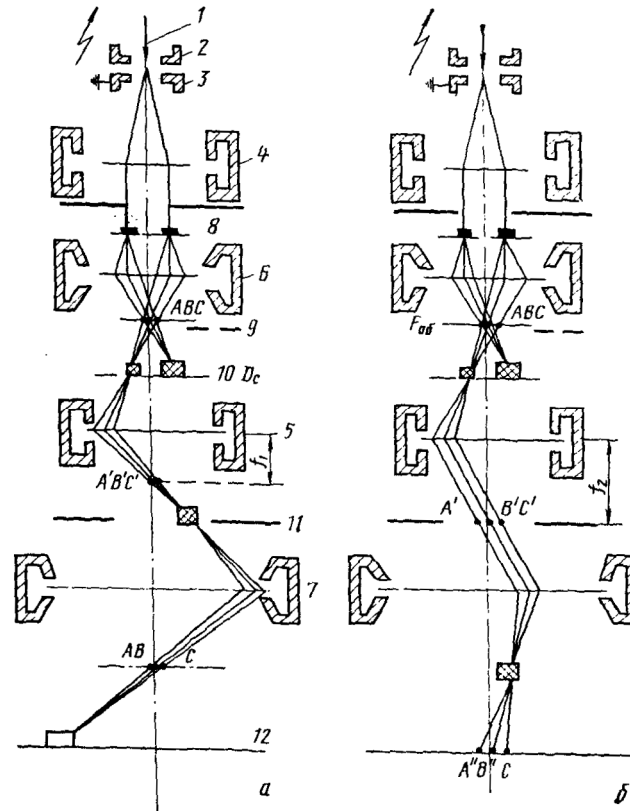


Рисунок 4.8.3 – Принципиальная оптическая схема ПЭМ

- (а) – в режиме получения микроскопического изображения;
 (б) – в режиме получения дифракционной картины.

Изображение из плоскости СД промежуточной линзой 5 (слабая) переносится в плоскость полевой диафрагмы 11 с небольшим увеличением (до 10 раз), а главная проекционная линза 7 (сильная) переносит это изображение из своей передней фокальной плоскости на экран 12 (то есть в свою заднюю фокальную плоскость) с увеличением около 100 раз. Таким образом, общее увеличение микроскопа с тремя формирующими изображение линзами составляет до 100 000 раз. Благодаря применению в проекционной системе двух линз (5 и 7), возможно легко изменять увеличение в очень широких пределах (начиная от светооптических) с соответствующим изменением изображаемого поля предмета и при неизменном размере конечного изображения. Изменение увеличения

достигается плавным изменением тока в промежуточной линзе и ступенчатым (смена диапазона увеличения) – в проекционной.

Наличие промежуточной линзы позволяет также легко получать на экране увеличенное изображение дифракционной картины. Действительно, если уменьшить ток промежуточной линзы так, чтобы ее фокусное расстояние увеличилось от f_1 до f_2 , рис.4.8.3, то в ее передней фокальной плоскости окажется первичное дифракционное изображение А В С, которое промежуточной и проекционной линзами будет перенесено с увеличением в несколько сот раз в плоскость экрана. Таким образом, изменяя ток промежуточной линзы, можно переводить микроскоп из режима наблюдения микроскопического изображения в режим наблюдения дифракционной картины (электронограммы микродифракции) и наоборот.

На рис. 4.8.3 б видно, что в образовании окончательной дифракционной картины А''В''С'' на экране принимают участие те лучи, которые соответствуют участку первичного микроскопического изображения, ограниченному СД, то есть лучи, рассеянные на том участке объекта, который ограничивается изображением отверстия СД в плоскости объекта. Меняя положение СД, или перемещая образец, можно получать дифракционные картины от разных участков, размер которых определяется физическим размером СД и оптической силой объективной линзы, то есть размером изображения СД в плоскости объекта. Этот размер равен размеру СД (обычно около 0,1 мм), деленному на увеличение линзы β (около 100), то есть около 1 мкм.

Аберрации электромагнитных линз. Разрешение микроскопа – минимальное расстояние между точками объекта, которые видны раздельно, – определяется длиной волны используемого излучения. Согласно теории Аббе изображение точки является размытым из-за дифракционной ошибки кружком размером

$$\delta_{\text{дифр}} = 0,5\lambda / (n \sin\alpha) , \quad (4.8.1)$$

где n – показатель преломления среды (равен 1 в вакууме), а α – апертура объективной линзы. Казалось бы для улучшения разрешения следует увеличивать апертурный угол α . Однако, при этом изображение точки размывается из-за сферической аберрации объективной линзы, которая вызвана радиальной неоднородностью магнитного поля объективной линзы, а потому неустранима в принципе, так как магнитное поле в соленоиде конечной длины неоднородно. Из-за этой аберрации изображение точки размоется в кружок

$$\delta_{\text{сф}} = C_{\text{сф}} \alpha^3, \quad (4.8.2)$$

где $C_{\text{сф}}=2\div 3\text{мм}$ – коэффициент сферической аберрации объективной линзы. В результате в электронной оптике существует оптимальный размер апертуры, который соответствует равенству $\delta_{\text{дифр}}=\delta_{\text{сф}}$. Так как при этом величина α оказывается малой, выражение (4.8.1) переходит в формулу Рэлея

$$\delta_{\text{дифр}} = 0,6\lambda/\alpha \quad (4.8.3)$$

Теперь величина оптимальной апертуры

$$\alpha_{\text{опт}} = A\lambda^{1/4}C_{\text{сф}}^{-1/4} = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ рад.} \quad (4.8.4)$$

Такая апертура обеспечивается апертурной диафрагмой диаметром около 40 мкм. Разрешение ПЭМ при этом составляет по (4.8.3) около $2 \text{ \AA}$ для $U=100 \text{ кВ}$.

Малая апертура объективной линзы приводит к большой глубине фокуса. Глубина фокуса Y – это расстояние вдоль пучка электронов, на которое можно сместить образец из фокальной плоскости линзы без ухудшения разрешения изображения δ . Так как $Y=2\delta/\alpha$, то при $\delta=2 \text{ \AA}$ и $\alpha = 10^{-3} \text{ рад}$, глубина фокуса составляет 400 нм, что гораздо больше, чем в световом микроскопе, и означает, что вся тонкая фольга (толщина около $100\div 200 \text{ нм}$) будет «в фокусе». Такая глубина фокуса соответствует в плоскости экрана глубине поля зрения $Y\cdot M$ (M – увеличение микроскопа, равное $10\,000\div 100\,000$), которая составляет $4\div 40 \text{ мм}$. Следовательно, фотопленка для регистрации изображения может смещаться на такую

величину от плоскости экрана без ухудшения разрешения, то есть изображение будет «в фокусе» в отличие от светового микроскопа, в котором фотопленка должна находиться точно в плоскости экрана, на который было сфокусировано изображение.

Разрешение микроскопа может также ухудшаться из-за хроматической аберрации и астигматизма линз. Хроматическая аберрация обусловлена разбросом скоростей электронов из-за нестабильности высокого напряжения и потерями их скорости при неупругом рассеянии в образце. Система высоковольтного питания современного ПЭМ обеспечивает стабильность напряжения 0,01 % и менее. Колебания за время экспозиции (секунды) не превосходит нескольких вольт, что обеспечивает сохранение разрешения в $1\div 2 \text{ \AA}$. Астигматизм связан с локальной неоднородностью магнитного поля линзы (то есть его отклонением от аксиальной симметрии) из-за неоднородности материала полюсного наконечника (например, наличие немагнитного включения) и/или искажения его геометрии (например, эллипсность). Влияние астигматизма на разрешение микроскопа удастся значительно скомпенсировать использованием стигматоров. Стигматоры – это электромагнитные катушки, расположенные по кругу, изменение тока в которых (раздельно) создает неоднородное магнитное поле. Сложение этого поля с полем линзы позволяет в результате значительно уменьшить локальную неоднородность поля линзы и значительно снизить влияние астигматизма на разрешение.

Основные типы контраста в ПЭМ.

Объекты исследования в ПЭМ. Толщина объектов, которые возможно “просветить” в микроскопе с ускоряющим напряжением 100 – 200кВ, составляет $200\div 400 \text{ нм}$ ($0,2\div 0,4 \text{ мкм}$), если они включают элементы середины Периодической системы (в частности, сплавы на основе Fe, Cu и т.п.). Среди этих объектов можно выделить три группы.

1. *Дисперсные порошки*, осажденные на пленку-подложку после их диспергирования для разрушения агломератов порошинок или для предотвращения слипания. В качестве подложки применяют тонкие пленки углерода, полученные конденсацией из пара, или пленки коллодия, которые образуются на поверхности воды при растекании капли 1-2 % раствора коллодия в амилацетате.

2. *Тонкие пленки*, образующиеся, в частности, при конденсации пара на подложку, которую затем растворяют (например, подложка из NaCl или другой растворимой в воде соли), при окислении или полученные другим способом.

3. *Тонкие пленки (фольги)*, получаемые из массивных объектов путем механической шлифовки (полировки) с последующим электролитическим (химическим) утонением или бомбардировкой ионами. Этот способ изготовления объектов для электронной микроскопии является в настоящее время основным.

Контраст электронно-микроскопического изображения. Контраст, то есть различие в яркости различных участков изображения, создается в ПЭМ по разным причинам в зависимости от того, является ли объект исследования кристаллическим или аморфным.

Для аморфных объектов образование контраста связано с различной толщиной или/и плотностью разных участков объекта. Чем толще (или плотнее) участок образца, тем в большем интервале углов происходит рассеяние электронов (именно рассеяние, так как при поглощении неизбежно повреждение или даже разрушение объекта). В лекции 4.8.1 было показано, что размер апертуры в ПЭМ составляет величину порядка $10^{-2} \div 10^{-3}$ рад. Поэтому чем больше интервал углов рассеяния, тем меньше часть интенсивности падающего пучка электронов I_0 , которая пройдет через такую малую апертуру, и тем темнее будет изображение этого участка на светлоскопическом изображении. Сказанное иллюстрируется рис. 4.8.4.

Падающий пучок электронов

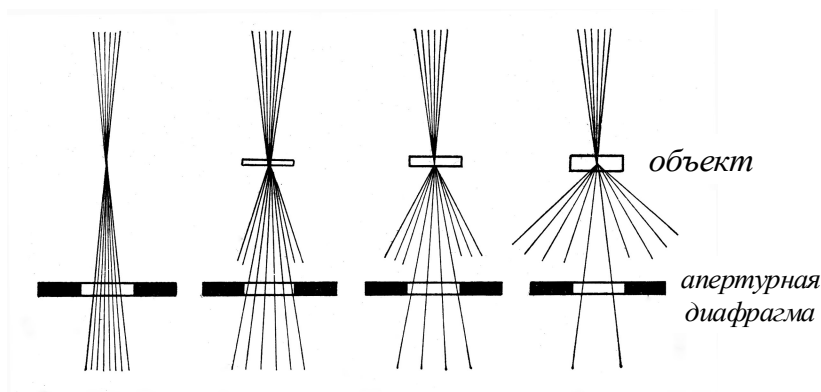


Рисунок 4.8.4 – Схема образования контраста изображения некристаллического объекта: 1 – объект разной толщины; 2 – апертурная диафрагма.

Для кристаллических объектов контраст имеет дифракционную природу и может быть амплитудным или фазовым (интерференционным).

При амплитудном контрасте интенсивность дифрагированного пучка от участка образца I_d определяется тем, как кристаллические плоскости (hkl) расположены по отношению к падающему пучку электронов интенсивностью I_0 . Если угол падения равен брегговскому, то I_d имеет максимальное значение. Чем сильнее плоскости (hkl) отклоняются от точной брегговской ориентировки, тем меньше величина I_d . Если пренебречь эффектами поглощения электронов в образце, то интенсивность пучка, прошедшего в направлении падающего луча

$$I_{\text{пр}} = I_0 - I_d \quad (4.8.5)$$

В металлических сплавах в подавляющем большинстве случаев максимальное значение межплоскостного расстояния $d \leq 3 \text{ \AA}$. Это означает, что минимальный угол дифракции 2θ для $U=100 \text{ кВ}$ ($\lambda = 0,037 \text{ \AA}$) составляет (см. 4.7.7) $0,012 \text{ рад.}$, что больше апертурного угла. Следовательно, через апертурную диафрагму сможет пройти и сформировать микроскопическое изображение только один луч: прямой или дифрагированный.

Светлопольное изображение формируется прямым пучком, а темнопольное – дифрагированным, рис.4.8.5.

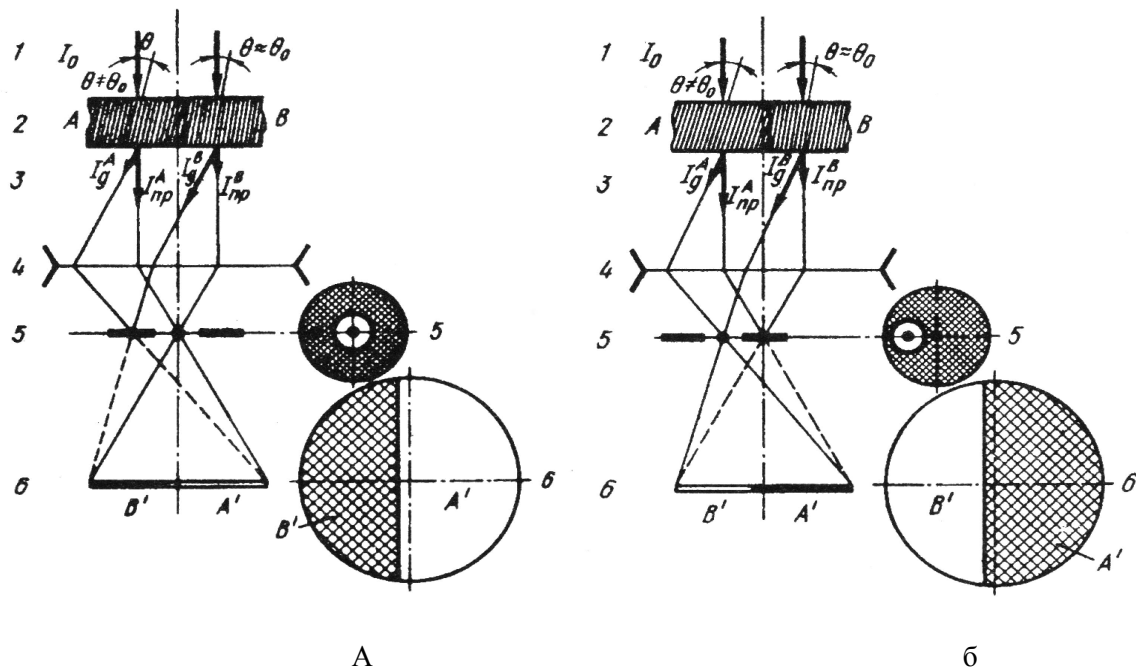


Рисунок 4.8.5 – Схема формирования светлопольного (а) и темнопольного (б) изображений: 1 – падающий пучок электронов; 2 – объект; 3 – дифрагированные пучки; 4 – объективная линза; 5 – апертурная диафрагма; 6 – первичное микроскопическое изображение; А и В – зерна различной ориентации (В – ближе к «отражающему» положению).

Поэтому те участки образца (зерна, субзерна), которые ближе к отражающему положению (брегговскому положению для определенного семейства (hkl)), будут на светлопольном изображении темнее ($I_{пр}$ меньше), а те, которые больше отклоняются от отражающего положения – светлее ($I_{пр}$ – больше), рис.4.8.6. На темнопольном изображении картина будет обратной.

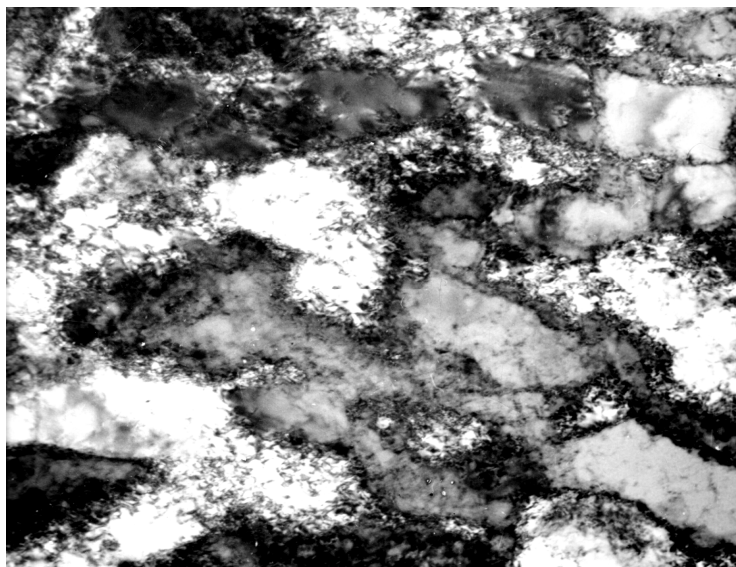


Рисунок 4.8.6 – Светлопольное изображение зерен в хромистой бронзе.
Увеличение 30 000.

Для того чтобы получить изображение в светлом поле, апертурная диафрагма должна «пропустить» прямой пучок. Это достигается тем, что диафрагма, которая видна на экране в режиме получения дифракционной картины, располагается так, чтобы вырезать центральный рефлекс (изображение узла 000 обратной решетки), рис.4.8.5 а. Ясно, что пучок, формирующий изображение, распространяется при этом по оси объективной линзы. Для получения темнопольного изображения в лучах рефлекса HKL (максимум интенсивности при дифракции электронов на плоскостях (hkl)) апертурную диафрагму следует сдвинуть так (при работе микроскопа в дифракционном режиме), чтобы вырезать рефлекс HKL. При этом формирующий изображение дифрагированный пучок проходит по периферии объективной линзы, рис.4.8.5 б, где неоднородность (градиент) магнитного поля больше, чем вблизи оптической оси линзы. Поэтому возрастает размытие в изображении точки, обусловленное сферической абберацией, а следовательно, ухудшается разрешение на темнопольном изображении. Чтобы получить темнопольное изображение с тем же разрешением, что и светлопольное (так называемое темнопольное изображение высокого разрешения), надо направить формирующий его

дифрагированный пучок по оси линзы, для чего следует наклонить падающий пучок на угол 2θ .

Напомним, что

$$I_d = I_0 - I_{пр} \quad (4.8.6)$$

Фазовый, или интерференционный контраст в изображении кристаллов создается тогда, когда интерферируют лучи, дифрагированные на кристаллической решетке. Очевидно, что для этого через апертурную диафрагму должны пройти, по крайней мере, два луча, например прошедший в направлении падающего пучка и дифрагированный (рассеянный под углом 2θ), рис.4.8.7.

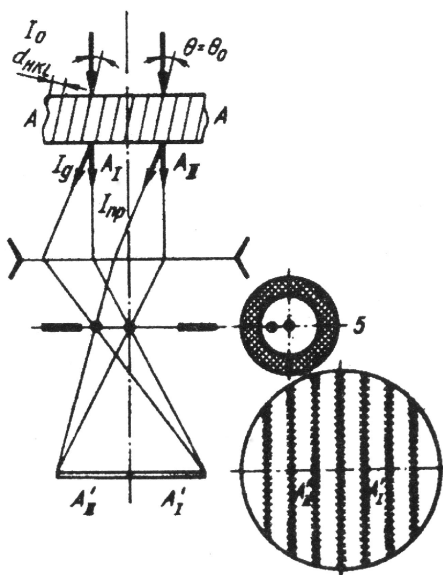


Рисунок 4.8.7 – Схема формирования изображения кристаллической решетки (обозначения те же, что на рис.4.8.5). Изображение – результат интерференции двух пучков, прошедших через апертурную диафрагму.

В этом случае в изображении возникает система параллельных полос, соответствующих той системе кристаллографических плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} , рассеяние электронов на которой «породило» дифрагированный пучок (рефлекс hkl на дифракционной картине, рис.4.7.10 б).

Это – прямое изображение кристаллической решетки. Очевидно, что для получения такого изображения апертурный угол должен быть больше,

чем 2θ , а разрешение микроскопа лучше, чем d_{HKL} . Понятно, что достижение таких условий возможно при малой сферической аберрации, которой обладают специальные электронные микроскопы высокого разрешения (ВРЭМ – высокоразрешающий электронный микроскоп, калька с англоязычного термина HREM – High resolution electron microscope).

Кроме того, для получения прямого изображения решетки металлических сплавов (максимальное значение d_{HKL} не превосходит 3-4Å) необходим достаточно тонкий объект (толщиной несколько десятков нанометров) с параллельными верхней и нижней поверхностью.

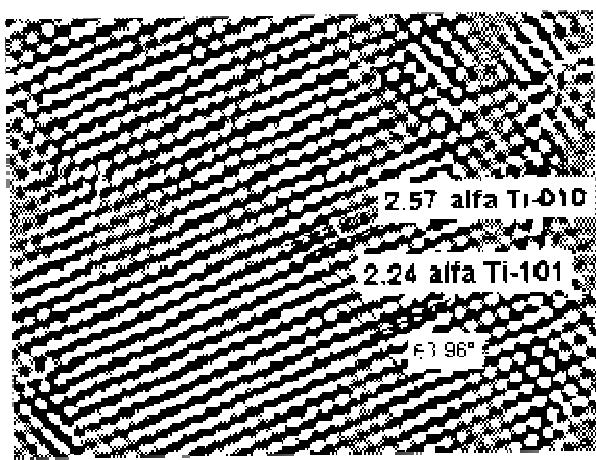


Рисунок 4.8.8 – Изображение кристаллической решетки (фазовый контраст). Образец α -Ti. На рисунке указаны межплоскостные расстояния (в ангстремах), по которым возможно определить увеличение.

Его следует ориентировать так, чтобы прямо проходящий и дифрагированный пучки, формирующие изображение, распространялись симметрично относительно оси объективной линзы. Это достигается наклоном падающего пучка, как и при получении темнопольного изображения высокого разрешения.

На обычных микроскопах с практическим разрешением около 8-10 Å с помощью фазового контраста также возможно получить прямое изображение кристаллической структуры с большими (более 10–20 Å) размерами элементарной ячейки, если пропустить через апертурную диафрагму несколько пучков.

Фазовый контраст с изображением кристаллической решетки используют как для изучения несовершенств кристаллической структуры: дислокаций, границ блоков (субзерен), зерен, неоднородностей, возникающих при распаде твердых растворов (например, зон Гинье-Престона), так и для анализа (определения) кристаллической структуры, особенно в нанокристаллических или аморфно-кристаллических материалах.

Основы кинематической теории дифракционного контраста

Уже указывалось, что при наблюдении кристаллических объектов основной причиной контраста является изменение условий дифракции электронов на объекте, то есть величины I_d . Рассмотрим поэтому расчет интенсивности дифрагированного пучка в рамках *кинематической* теории, которая не учитывает взаимодействие дифрагированного пучка с проходящим в прямом направлении пучком и с кристаллом. Такое рассмотрение справедливо для достаточно тонких (20÷30 нм) объектов или при больших отклонениях плоскостей (hkl) кристалла от отражающего положения, то есть тогда, когда величина I_d мала по сравнению с $I_{пр}$. В последнем случае центр узла обратной решетки HKL не лежит на сфере Эвальда, а отстоит от нее на вектор s , рис. 4.8.11.

Таким образом, вектор дифракции $\mathbf{K} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)/\lambda$ не равен точно вектору обратной решетки $\mathbf{g}_{HKL}$ как следует из уравнения Лауэ, а

$$\mathbf{K} = \mathbf{g}_{HKL} + \mathbf{s} \quad (4.8.7)$$

Как показывают строгие расчеты с использованием построения Френеля и уравнений динамической теории рассеяния электронов, в этом случае распределение I_d можно вычислить, разбив кристалл толщиной t на колонки (столбики) ячеек высотой d_{hkl} каждая, параллельных дифрагированному пучку (из-за малости угла дифракции $2\theta \approx 1 \div 2^\circ$ эти колонки изображают параллельно падающему пучку, то есть оси z), рис.4.8.12.

Размер таких колонок в плоскости xOy не менее 1 нм, поэтому такое представление справедливо, если величина освещаемой на объекте площади примерно на порядок больше этого значения. Рассчитывают амплитуду лучей, рассеянных колонкой, $A_{d\Sigma}$, и интенсивность $I_d = (A_{d\Sigma})^2$. Амплитуда лучей, рассеянных j -той ячейкой в колонке (с радиус-вектором $\mathbf{r}_j$) в

направлении 2θ определяется амплитудой рассеяния f_j и разностью фаз лучей, рассеянных нулевой и j -той ячейками $\Delta\varphi_j = 2\pi(\mathbf{K}\mathbf{r}_j)$

$$A_d = f_j \exp[2\pi i(\mathbf{K}\mathbf{r}_j)] = f_j \exp[2\pi i(\mathbf{g}_{\text{HKL}} + \mathbf{s})\mathbf{r}_j] = f_j \exp[2\pi i(\mathbf{g}_{\text{HKL}}\mathbf{r}_j + \mathbf{s}\mathbf{r}_j)] \quad (4.8.8).$$

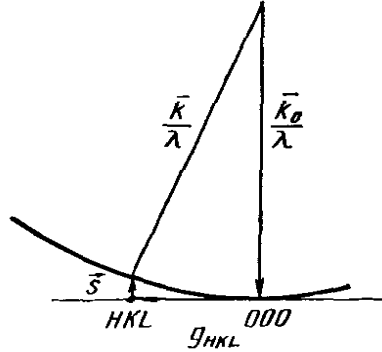


Рисунок 4.8.11 – Построение Эвальда. Кристалл вблизи, но не точно в отражающем положении.

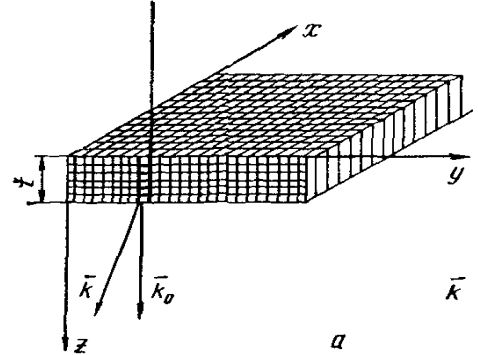


Рисунок 4.8.12 – Колонковое приближение. Фольга разбита на колонки ячеек вдоль вектора дифракции $\mathbf{k}$.

В связи с тем, что для анализа контраста важна не абсолютная величина интенсивности, а ее изменение для разных колонок, можно, полагая все ячейки в колонке одинаковыми, исключить f_j и, так как $\mathbf{g}_{\text{HKL}}\mathbf{r}_j$ – целое число, $\exp[2\pi i(\mathbf{g}_{\text{HKL}}\mathbf{r}_j)] = 1$. Теперь фазовый множитель будет включать только $2\pi(\mathbf{s}\mathbf{r}_j) = 2\pi s r_j = 2\pi s z_j$, так как вектора $\mathbf{s}$ и $\mathbf{r}_j$ в пределах колонки параллельны оси z . В этом случае $A_d \approx \exp(2\pi i s z)$, а

$$A_{d\Sigma} = \sum_j A_{dj} \approx \sum_j \exp(2\pi i s z_j) \approx \int_0^t \exp(2\pi i s z) dz = \frac{\sin(\pi t s)}{\pi s} \quad (4.8.9)$$

$$I_d \approx \sin^2(\pi t s) / (\pi s)^2 \quad (4.8.10)$$

Амплитудно-фазовые диаграммы (АФД). Результат суммирования по (4.8.9) можно представить геометрически как результат суммирования одинаковых по величине векторов A_d для каждой ячейки в колонке, причем угол разворота амплитуд соседних ячеек $\Delta\varphi = 2\pi s$, а величина $A_{d\Sigma}$ – векторная сумма этих амплитуд, рис.4.8.13.

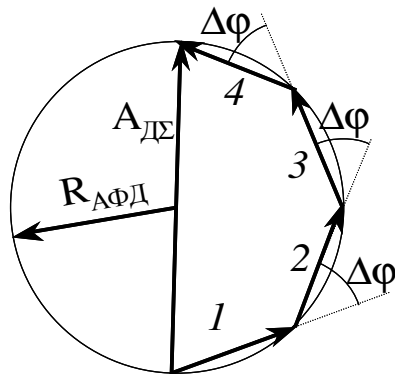


Рисунок 4.8.13 – Амплитудно-фазовая

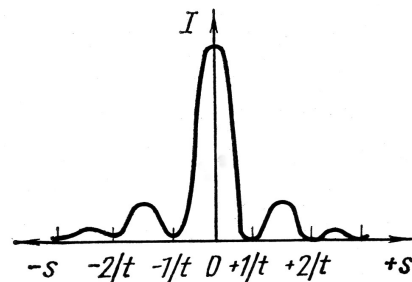


Рисунок 4.8.14 – Распределение

диаграмма (1-4 – A_d от 4-х ячеек
колонки)

интенсивности вблизи узла ОР
(кинематическая теория)

Фазовый угол $\Delta\varphi$ мал, поэтому при достаточно большом числе ячеек в колонке ломаную линию можно заменить дугой окружности, радиус которой $R_{\text{АФД}} = 1/2\pi s$. Максимальная величина $I_d = (A_{d\Sigma})^2$ наблюдается тогда, когда $A_{d\Sigma} = 2R_{\text{АФД}}$, то есть является диаметром окружности АФД, а минимальная величина $I_d = 0$, что соответствует замыканию окружности АФД.

Из выражения (4.8.10) следует, что величина I_d имеет максимальное значение при $s=0$, а при $s=\pm 1/t$, $2/t$ и т.д. она равна нулю, рис.4.8.14.

Таким образом, если наклонять образец в электронном микроскопе (изменять величину s), то яркость изображения будет изменяться, как в темном поле, так и в светлом ($I_0 = I_{\text{пр}} + I_d$). Побочные максимумы, показанные на рис.4.8.14, можно заметить только при особых условиях работы микроскопа. Если в результате локального изгиба образца-фольги оказывается, что в каких-то участках $s=0$ (I_d максимальна), то на светлопольном изображении этих участков появляются темные линии, которые называют *изгибными экстинкционными контурами*.

Рассмотрим, опираясь на полученные результаты изображение кристалла переменной толщины (клина) при его фиксированной ориентировке ($s=\text{const}$), рис.4.8.15.

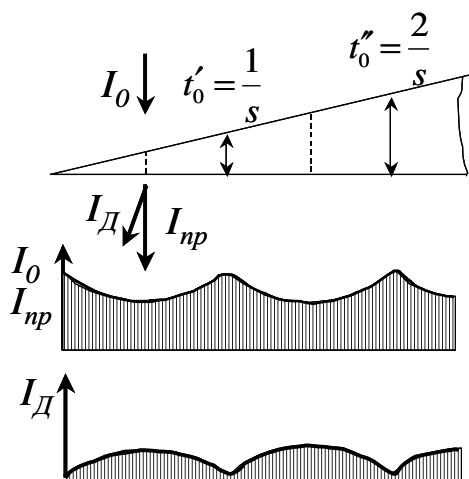


Рисунок 4.8.15 – Распределение интенсивности проходящего (I_{np}) и дифрагированного (I_D) пучков на нижней поверхности клиновидного кристалла (кинематическая теория).

При $t=1/s$, $2/s$ и т.д. $I_D=0$, а при $t=1/2s$, $3/2s$ и т.д. I_D принимает максимальное значение (но значительно меньшее, чем I_{np}). Поэтому на изображении клиновидного края у отверстия объекта появляется ряд темных и светлых полос, рис.4.8.16, которые называют *экстинкционными толщинными контурами*. Такие же полосы видны в изображении наклонной границы зерна, так как из-за повышенной травимости этой области там тоже образуется клин.

При анализе изображений ряда дефектов кристаллической решетки (дислокации, дефекты упаковки) кинематическая теория рассеяния дает качественно правильную картину контраста, хотя многие эффекты требуют для объяснения привлечение динамической теории рассеяния электронов.

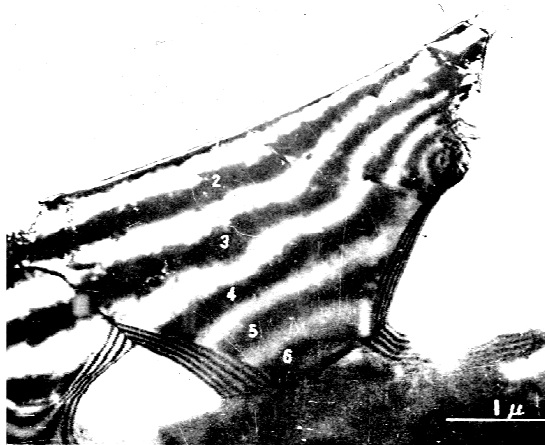


Рисунок 4.8.16 – Светлопольное изображение фольги Al клиновидной формы. Отверстие находится вверху фотографии. Толщинные контуры экстинкции перенумерованы от отверстия (действующее отражение 220)

Принципы динамической теории (двухлучевой случай).

При $s \rightarrow 0$ растет интенсивность I_0 , и для достаточно толстой фольги уже нельзя не учитывать взаимодействие дифрагированного пучка с проходящим и с кристаллом. В том случае, если только одно семейство плоскостей (hkl) находится точно в брегговском положении, то есть $s=0$ (центр узла hkl обратной решетки находится на сфере Эвальда, $\mathbf{g}_{hkl}=\mathbf{K}$, а ось зоны в кристалле составляет угол θ с направлением падающего пучка), учет взаимодействия в кристалле двух пучков I_0 и I_{np} показывает, что эти пучки обмениваются энергией. В результате обмена интенсивность дифрагированного излучения достигает величины I_0 ($I_{np}=0$) после прохождения толщины $\xi_g/2$ и затем снова уменьшается до 0 ($I_{np}=I_0$) при $t=\xi_g$. С ростом толщины кристалла интенсивность обеих волн периодически изменяется от 0 до I_0 . Поэтому изменение интенсивности для кристалла клиновидной формы при $s=0$ будет выглядеть так, как показано на рис.4.8.17, и контраст будет гораздо сильнее, чем в случае, изображенном на рис.4.8.15. В действительности, контуры экстинкции рис.4.8.16 получены при $s=0$, а АФД является участком окружности радиуса $R_{АФД}=\xi_g/2\pi$, причем, если $I_0=I_0$, $A_{ДС}$ равно диаметру АФД, а если $I_D=0$, то АФД является полной окружностью.

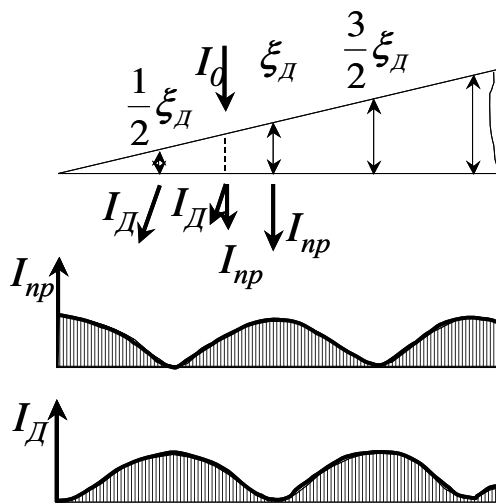


Рисунок 4.8.17 – Распределение интенсивности проходящего (I_{np}) и дифрагированного (I_D) пучков на нижней поверхности клиновидного кристалла (динамическая теория).

Сдвиг фаз между амплитудами, рассеянными в направлении дифрагированного пучка двумя соседними ячейками одной колонки, составляет q – доля падающей амплитуды, рассеянная одной плоскостью (hkl) в этом направлении. Величина ξ_g называется длиной (толщиной) экстинкции.

Расчеты в рамках двухлучевой динамической теории показывают, что

$$\xi_g = \frac{\pi d_{hkl}}{q} = \frac{\pi v_{яч} \cos \vartheta}{\lambda F_g}, \quad (4.8.11)$$

где $v_{яч}$ – объем элементарной ячейки, а F_g – амплитуда рассеяния

элементарной ячейкой. Величина q для электронов при $U=100$ кВ порядка 10^{-2} , то есть интенсивность дифрагированного излучения приближается к интенсивности I_0 после прохождения 100 ячеек в колонке ($t=100 \cdot d_{hkl} \approx 20-30$ нм).

При рассеянии рентгеновских лучей эта величина в 100 раз больше. Если участок образца находится не точно в «отражающем» положении, а отклоняется от него на малую величину s , то интенсивность дифрагированного излучения все еще достаточно велика, и для расчета контраста также необходимо применять динамическую теорию. Результаты расчетов будут такими же, как изложено выше, но экстинкционная длина

$$\zeta_g^{\text{эфф}} = \frac{\zeta_g}{\sqrt{1+s^2\zeta_g^2}} = \frac{\zeta_g}{\sqrt{1+\omega^2}} \quad (4.8.12)$$

В том случае, когда в брегговском положении или вблизи от него находятся несколько различных семейств плоскостей ($\{hkl\}_1$ и $\{hkl\}_2$, например), то для расчета контраста на светлопольных изображениях следует использовать более сложную многолучевую динамическую теорию. Признаком указанной ситуации является наличие на электронограмме микродифракции нескольких рефлексов той же, примерно, интенсивности, что и рефлекс 000 (проходящий пучок).

Для количественного анализа контраста необходимо знать «действующее» отражение (плоскость (hkl) , находящуюся вблизи брегговского положения) и величину отклонения от точного брегговского положения (величину s). Такие определения проводят по электронограмме микродифракции, индицируя ее (см. раздел 4.7) и анализируя расположение на ней линий Кикучи – линии недостатка (Кикучи темные) и избытка (Кикучи светлые) интенсивности фона. Подробно техника таких определений осваивается при выполнении соответствующей лабораторной работы.

Толщинные контуры экстинкции позволяют достаточно точно определить толщину фольги. Так, в области первой темной полосы на светлопольном изображении толщина составляет половину длины экстинкции, в области второй темной полосы – полторы длины экстинкции, третьей – две с половиной и т.д. Значение экстинкционной длины рассчитывают по выражениям (4.8.11) и (4.8.12), найдя предварительно величину s и зная «действующее» отражение, то есть вектор $\mathbf{g}_{hkl}$.

Контраст на кристаллах с дефектами.

В связи с тем, что кинематическая теория качественно дает ту же картину контраста, что и более точная динамическая, рассмотрим контраст на дефектах кристаллического строения в рамках более простой кинематической теории. Дефекты вызывают смещение атомов из нормального (бездефектного) положения. Поэтому вместо радиуса-вектора j -той ячейки $\mathbf{r}_j$ в (4.8.8) надо записать $\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_j$, где $\mathbf{R}_j$ – вектор смещения ($|\mathbf{R}_j| \ll |\mathbf{r}_j|$). Тогда сдвиг фаз между амплитудами A_d , рассеянными j -той и нулевой ячейками в колонке

$$\Delta\varphi_j = 2\pi(\mathbf{g} + \mathbf{s})(\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_j) = 2\pi(\mathbf{g}\mathbf{r}_j + \mathbf{s}\mathbf{r}_j + \mathbf{g}\mathbf{R}_j + \mathbf{s}\mathbf{R}_j) \quad (4.8.13)$$

Учитывая, что первое слагаемое в скобках (4.8.13) – целое число, а последнее много меньше остальных трех из-за малости $\mathbf{s}$ и $\mathbf{R}_j$, выражение (4.8.13) можно записать

$$\Delta\varphi_j = 2\pi(\mathbf{s}\mathbf{r}_j + \mathbf{g}\mathbf{R}_j) = \Delta\varphi_{j \text{ ид}} + \Delta\Phi_{j \text{ деф}}, \quad (4.8.14)$$

где $\Delta\Phi_{j \text{ деф}} = 2\pi\mathbf{g}\mathbf{R}_j$ зависит от положения колонки, так как величина вектора смещения, в общем случае, $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}(x, y, z)$ (расположение осей координат показано на рис. 4.8.12). В соответствии с (4.8.9) теперь

$$A_{d\Sigma} \approx \int_0^t \exp(2\pi i s z) \exp[2\pi i \mathbf{g} \mathbf{R}(x, y, z)] dz \quad (4.8.15)$$

Для расчета контраста надо знать зависимость $\mathbf{R}(x, y, z)$ для конкретного типа дефекта. Однако, если вектор $\mathbf{R}$ перпендикулярен вектору $\mathbf{g}_{\text{HKL}}$ (то есть, вектор смещения лежит в «отражающей» плоскости), то $\Delta\Phi_{\text{деф}} = 0$, а значит суммарная амплитуда дифрагированного излучения по (4.8.15) будет равна амплитуде, рассчитанной по (4.8.9) для бездефектного кристалла. В этом случае, следовательно, наличие дефекта не вызовет никакого дополнительного контраста, то есть дефект окажется невидим.

Рассмотрим теперь контраст на дефекте упаковки и на дислокации.

Наблюдение *дефекта упаковки*. Дефект упаковки характеризуется тем, что атомы той части образца, которая находится над дефектом, смещены относительно атомов под дефектом, рис.4.8.18, на величину вектора сдвига. Для ГЦК кристалла дефект упаковки располагается в плоскости типа $\{111\}$, а $R=a/6\langle 112 \rangle$. Для отражения 200 ($g=2/a[100]$) дополнительный сдвиг фаз $\Delta\Phi_{\text{деф}} = 2\pi(a/6[112])(2/a[100]) = 2\pi/3$.

Таким образом, в плоскости дефекта упаковки (точка F для колонки EFG) дифрагированная волна скачком изменяет фазу на 120° . Амплитуды волн, рассеянных ячейками от E до F в этой колонке образуют дугу окружности радиуса $1/2\pi s$ АФД, соответствующей бездефектному кристаллу. В точке (ячейке) F фаза изменяется на 120° , но амплитуды от ячеек FG лежат на окружности также соответствующей бездефектному кристаллу. Суммарная амплитуда от колонки EFG дается отрезком EG АФД, рис. 4.8.18.

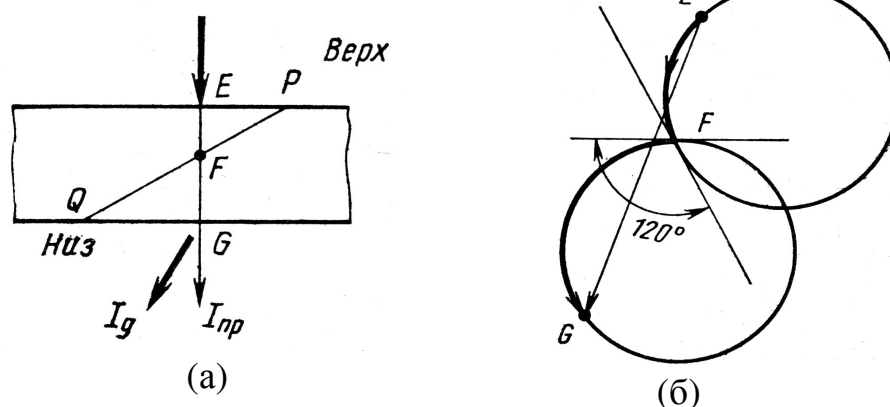


Рисунок 4.8.18 – Дефект упаковки в фольге ГЦК кристалла (а); АФД столбика EFG, пересекающего плоскость ДУ PQ в точке F, $A_{\text{дс}}=EG$ (б).

Для других колонок общая длина двух дуг окружностей на АФД будет одинаковой, так как число ячеек в каждой колонке определяется толщиной кристалла t , но скачкообразное изменение фазы на 120° будет происходить в разных точках дуги АФД, соответствующей части колонки выше плоскости дефекта упаковки. Оказывается при расчете по (4.8.15), что для разных колонок от P до Q величина результирующей амплитуды (а значит и

величина интенсивности I_d) периодически изменяется. Поэтому дефект упаковки будет виден как система светлых и темных полос, параллельных

линиям пересечения плоскости дефекта с верхней и нижней поверхностью фольги. Число полос и расстояние между ними зависят от наклона плоскости дефекта к поверхности образца, от ориентировки фольги (от g_{hkl}) и от ее толщины, рис.4.8.19 (видны толщинные контуры экстинкции).

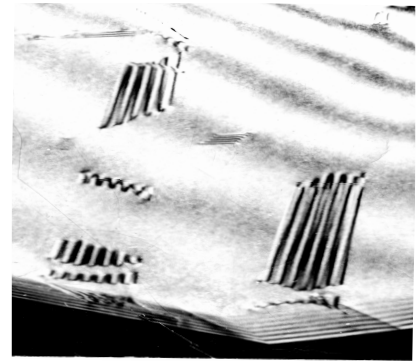


Рисунок 4.8.19 – Сплав Cu-7%Al. Изображение дефекта упаковки. Увеличение 30 000.

Изображение дислокаций. Рассмотрим наиболее простой случай, когда винтовая дислокация с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$ расположена параллельно поверхности фольги, рис.4.8.20.

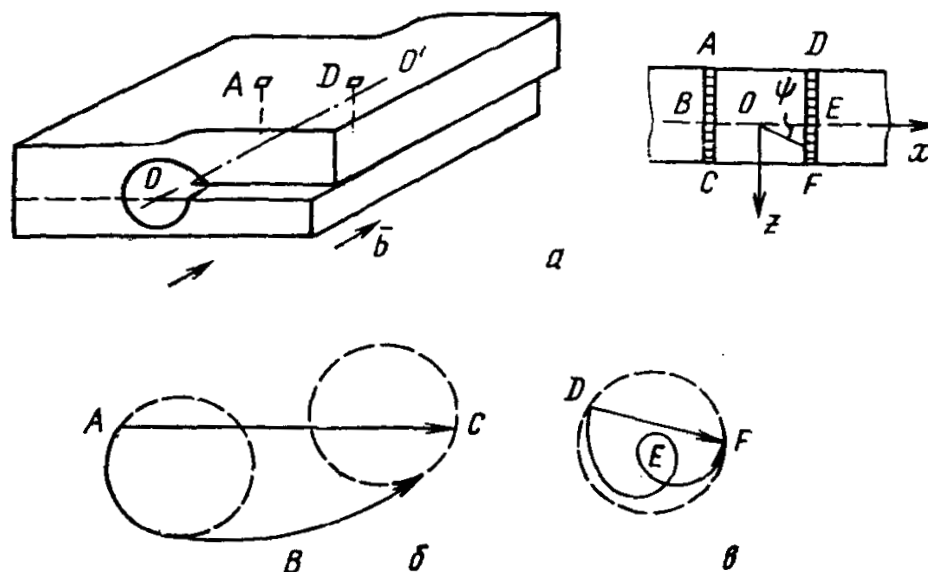


Рисунок 4.8.20 – Схема расположения в фольге винтовой дислокации OO' (а) и АФД для столбиков ABC (б) и DEF (в), расположенных слева и справа от линии дислокации.

Для этого случая вектор смещения $\mathbf{R} = (\mathbf{b}/2\pi) \arctg(z/x) = (\mathbf{b}/2\pi)\psi$ и угол суммарного сдвига фаз для j -той ячейки по (4.8.14)

$$\Delta\varphi_j = 2\pi s z_j + g b \psi_j, \text{ а} \quad (4.8.16)$$

$$A_{\partial\Sigma} \approx \int_0^t \exp(2\pi i s z) \exp(i g b \psi) dz \quad (4.8.17)$$

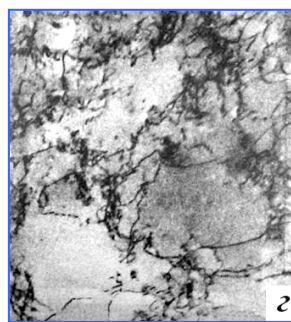
Если знаки первого и второго слагаемых в (4.8.16) одинаковы (пусть это будет справа от линии дислокации на рис.4.8.20), то сдвиг фаз для колонок справа от линии дислокации (колонка DEF, например) больше, чем вдали от дислокации, и АФД будет представлять собой сматывающуюся спираль, рис.4.8.20 в. По другую сторону от линии дислокации (колонка ABC, например) x изменяет знак ($x > 0$), а значит изменяется и знак второго слагаемого в (4.8.16). Теперь суммарный сдвиг фаз меньше, чем в бездислокационном кристалле, и АФД представляет собой разматывающуюся спираль, рис.4.8.20 б. Ясно, что амплитуда дифрагированного колонкой ABC излучения больше, чем дифрагированного колонкой DEF. Больше и величина интенсивности. Поэтому на светлопольном изображении слева (для условий рис.4.8.20) от линии дислокации появится темная полоса ($I_{\text{пр}} = I_0 - I_d$ меньше, чем вдали от дислокации). Справа должна бы появиться по тем же причинам светлая полоса, но она не будет заметна на светлом фоне. При изменении знака s или b изображение дислокации (темная линия) появится по другую сторону от линии дислокации. Расчеты по (4.8.17) показывают, что расстояние X от проекции линии дислокации до темной полосы ее изображения примерно равно величине ΔX – ширине изображения дислокации. При $gb=1$ или 2 $\Delta X \approx 1/2\pi s$. Следовательно, ширина изображения уменьшается с ростом s , то есть с увеличением отклонения кристалла от брегговского положения.

На этом эффекте основано наблюдение дефектов с применением техники слабого пучка (образец сильно отклоняется от «отражающего» положения, и величина I_0 становится малой), детали реализации которой рассматриваются в специальном курсе. В обычных условиях ширина изображения дислокации составляет $10 \div 20$ нм, а при наблюдении в слабом пучке – на порядок меньше. Полученный результат (изображение дислокации в виде темной линии шириной X) справедлив и для других типов дислокаций. Если участок образца находится близко к отражающему положению ($s \rightarrow 0$), то для анализа контраста следует использовать динамическую теорию, расчет по которой дает значение $\Delta X \approx \xi_g/3$.

На рис.4.8.21 показаны примеры изображения дислокаций в ПЭМ.



(а)



(б)

Рисунок 4.8.21 – Примеры изображения дислокаций в ПЭМ:

(а) – дислокационные диполи, параллельные поверхности фольги (светлые полосы между дислокациями возникли из-за наложения светлых областей изображения дислокаций с разными знаками); (б)– дислокационная структура после растяжения на 5%. Сплав Fe-3%Si. Увеличение 30 000.

Изображение винтовой дислокации пропадает, если $g\mathbf{b}=0$ ($\Delta\Phi_{\text{деф}}=0$). Это – условие «невидимости» дислокации. На краевой дислокации контраст полностью исчезает, если дополнительно $(g\mathbf{b}) \cdot \mathbf{l}=0$ ($\mathbf{l}$ – единичный вектор вдоль линии дислокации). Дислокации, расположенные параллельно поверхности фольги, имеют однородный контраст, если действует только один интенсивный рефлекс. Если имеются два сильных отражения, удовлетворяющих условию $g\mathbf{b} \neq 0$, то может наблюдаться двойное изображение.

Наклонные дислокации иногда дают осциллирующий контраст, рис.4.8.22, обусловленный осцилляцией интенсивности проходящего пучка из-за его взаимодействия с дифрагированным (см. выше «принципы динамической теории»).

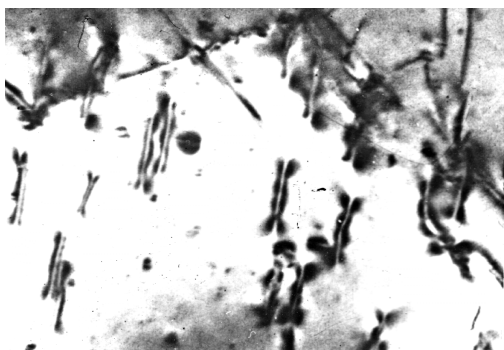


Рисунок 4.8.22 – Изображение дислокаций, наклонных к поверхности фольги (виден осциллирующий контраст).

По положению «флажков» видно, что это – диполи, то есть дислокации разного знака. Сплав Fe-3%Si.

Увеличение 60 000.

Дислокации, расположенные перпендикулярно поверхности фольги («торчковые» дислокации) видны в виде двух лепестков – темного и светлого. Условие невидимости для них не выполняется при любом значении $g\mathbf{b}$, то есть, они видны всегда.

Определение вектора Бюргерса основано на исчезновении контраста (пропадании изображения дислокации) при $g\mathbf{b}=0$ (винтовая дислокация) или дополнительно при $(g\mathbf{b}) \cdot \mathbf{l} \leq 0,6$ (краевая или смешанная дислокации). Поэтому для определения направления вектора Бюргерса следует наклонить образец так, чтобы изображение дислокации исчезло, затем по электронограмме микродифракции найти индексы hkl действующего (интенсивного) рефлекса. Найдя индексы двух разных отражений, в которых изображение дислокации пропадает, можно определить индексы $[uvw]$ направления вектора Бюргерса из уравнений типа $h u + k v + l w = 0$. Для нахождения индексов рефлексов, в которых дислокация не видна, можно также использовать темнопольные изображения. Для этого следует найти два таких рефлекса, в темнопольном изображении которых светлая полоса изображения дислокации пропадает.

Определение знака вектора Бюргерса дислокаций, чьи изображения видны рядом, необходимо при анализе дислокационных петель, диполей и парных дислокаций. Всего проще это сделать во время наблюдения в микроскопе. Если при наклоне образца (изменение величины s) расстояние между изображениями дислокаций остается неизменным, то это – дислокации одного знака, а если изменяется, то – разного. Подобный эффект происходит и при пересечении изображения дислокации изгибного контура экстинкции (изменяется знак s , так как на самом контуре $s=0$). Кроме того, если рядом расположенные дислокации имеют противоположный знак векторов Бюргерса, то возможно сложение интенсивности светлых полос, которые должны находиться по разные стороны от линии дислокации. В этом случае между двумя темными полосами изображения двух дислокаций появляется хорошо различимая светлая полоса, рис.4.8.21 а.

Плотность дислокаций, ρ , можно найти, подсчитав число пересечений линий дислокаций с верхней и нижней поверхностью фольги. В этом случае ρ определяется как число линий, пересекающих единицу площади. Если N – число линий пересекающих площадь A изображения, то плотность видимых наклонных дислокаций $\rho_n = N \cdot M^2 / 2A$ (M – увеличение изображения). К этой величине следует добавить количество «торчковых» дислокаций на той же площади изображения и учесть, что видна только часть наклонных дислокаций. Окончательно

$$\rho = \rho_n / P + \rho_t = N_n \cdot M^2 / (2AP) + N_t \cdot M^2 / A, \quad (4.8.18)$$

где P – доля видимых дислокаций.

Однако, этот метод пригоден только для случая плотности дислокаций, не превышающей 10^{10} см^{-2} . При большей плотности изображения отдельных дислокаций могут частично накладываться, так как ширина изображения отдельной дислокации $10 \div 20 \text{ нм}$ (см. выше). При значениях ρ ($10^{10} \div 10^{11} \text{ см}^{-2}$) плотность наклонных дислокаций определяют как суммарную длину линий дислокаций в единице объема $\rho_n = M^2 R / At$ (t – толщина фольги). Суммарную длину R линий дислокаций в изучаемом объеме At / M^2 определяют известным из металлографии методом секущих, а затем к полученному значению, деленному на долю видимых дислокаций, следует добавить плотность «торчковых» дислокаций, как описано выше. Более подробно описанные методы определения скалярной (без учета знака вектора Бюргерса) плотности дислокаций рассматриваются при выполнении лабораторной работы.

Границы зерен выявляются на электронно-микроскопическом изображении по наличию толщинных контуров экстинкции. Границы зерен обладают повышенной энергией, поэтому скорость растворения материала в области границы при электролитическом или химическом утонении выше. Следовательно, в области границы толщина фольги меньше, а сама фольга имеет форму клина. Следовательно, на границе появляются изображения толщинных контуров, рис.4.8.23.

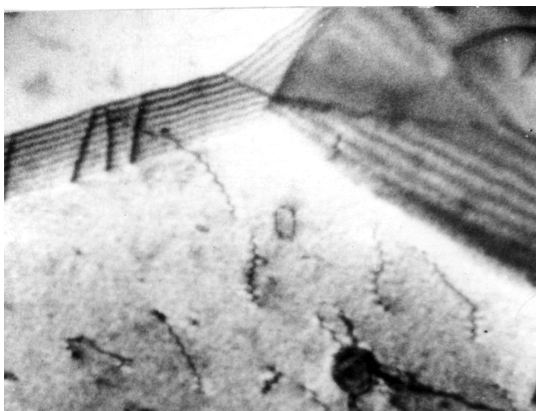


Рисунок 4.8.23 – Изображение стыка зерен в фольге стали с малым содержанием углерода (08Ю). Обратите внимание на толщинные контуры на границах зерен. Увеличение 50 000.

Перспективным методом непосредственного изучения границ зерен является применение фазового контраста, при использовании которого возможно получение изображения кристаллографических плоскостей (отдельных атомных рядов). Этим методом было показано, что толщина области, разделяющей соседние зерна в недеформированных объектах (области с различной ориентацией, составляет примерно 1 нм. Сами же зерна изображаются как области разного контраста (разной освещенности).

Анализ гетерогенного сплава (матричный контраст).

В изображении частиц (включений) фазы в фольге металлического сплава могут действовать различные механизмы контраста в зависимости от природы включений и матрицы, связи их кристаллических решеток, оптических условий наблюдения. В большинстве случаев контраст носит дифракционный характер. Если дифракционные условия определяются изменениями, которые включения вызывают в матрице, то можно говорить о матричном контрасте. Различают механизм матричного контраста, связанный с деформациями в матрице (деформационный матричный контраст), и с изменением экстинкционной длины ξ_g матрицы из-за наличия включений (экстинкционный матричный контраст).

Деформационный контраст является основным механизмом контраста для небольших по размеру включений, когерентно связанных с матрицей. Включение сферической формы радиуса r_0 создает в матрице поле деформации сферической симметрии. Если матрица упругоизотропная, модули упругости матрицы и включения примерно одинаковы, а коэффициент Пуассона $\nu=1/3$, то смещение в матрице

$$R = \varepsilon r_0^3 / r^2 \text{ при } r \geq r_0 \text{ и } R = \varepsilon r \text{ при } r < r_0, \quad \varepsilon = 2\delta/3, \quad \delta = (a_m - a_v)/a_m, \quad (4.8.19)$$

где a_m и a_v – периоды решеток матрицы и включения.

Наибольшее смещение в матрице наблюдается на границе включения, то есть в колонке AabV, рис.4.8.24. Смещения радиально симметричны, поэтому атомные плоскости, проходящие через центр включения, не искривляются, так как смещения атомов лежат в этих плоскостях ($\mathbf{g}_{hkl} \mathbf{R} = 0$). Считаем, что кристалл в целом находится вблизи от отражающего положения, а где-то вблизи включения изгиб плоскостей (hkl) из-за упругой деформации матрицы приводит их точно в брегговское (отражающее) положение. При этом интенсивность дифрагированных лучей I_d возрастет, а

интенсивность прямого пучка, формирующего светлопольное изображение $I_{\text{пр}}$, соответственно (4.8.6), уменьшится.

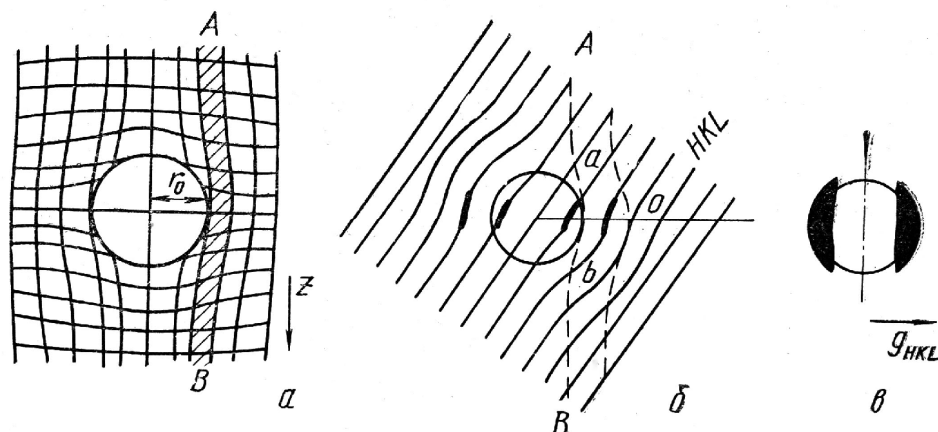


Рисунок 4.8.24 – Упругие деформации матрицы, вызванные сферическим включением радиуса r_0 (а); ориентация плоскостей (HKL), находящихся близко к отражающему положению, жирным выделены участки, ориентация которых точно соответствует брегговской (б); схема светлопольного изображения включения (в).

Пусть это происходит в столбике АВ, рис.4.8.24, чуть выше включения. Слева от включения в отражающем положении окажется участок чуть ниже включения. В изображении включения через центр частицы должна проходить линия (область) нулевого контраста, которая перпендикулярна вектору $\mathbf{g}_{\text{HKL}}$ (HKL – действующее отражение) и параллельна радиусу частицы (то есть $\mathbf{R}$), так как в этом случае $\mathbf{R} \cdot \mathbf{g}_{\text{HKL}} = 0$. Таким образом, сферическое включение, создающее в матрице радиальные смещения атомов, должно изображаться на светлопольном изображении в виде двух темных дужек с областью нулевого контраста между ними, рис.4.8.24в.

На рис.4.8.25 показана микрофотография сплава, в котором частицы включений видны из-за матричного деформационного контраста.

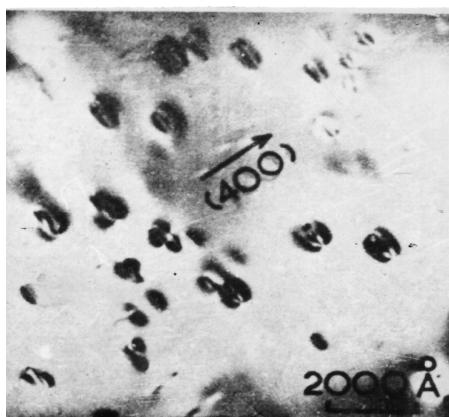


Рисунок 4.8.25 – Контраст на выделениях примесных атомов (предположительно азота) в алмазе (изображение в светлом поле). Действующее отражение 400. Увеличение 75 000.

Из (4.8.19) следует, что максимальное смещение наблюдается при $g=g_0$ в колонке AabB, примыкающей к включению. В этом случае смещение $R=\varepsilon g_0$ практически перпендикулярно отражающим плоскостям ($\mathbf{R} \parallel \mathbf{g}_{\text{HKL}}$) на уровне центра включения (в точке O на рис.4.8.24 б). Следовательно, на участке $aO=g_0$ дополнительный сдвиг фаз достигает максимального значения

$$\Delta\Phi_{\text{деф}} = 2\pi\mathbf{g}\mathbf{R} = 2\pi\varepsilon |\mathbf{g}| g_0 \quad (4.8.20).$$

Теперь амплитуду дифрагированного излучения можно было бы рассчитать по (4.8.15), но удобнее сделать это с помощью АФД.

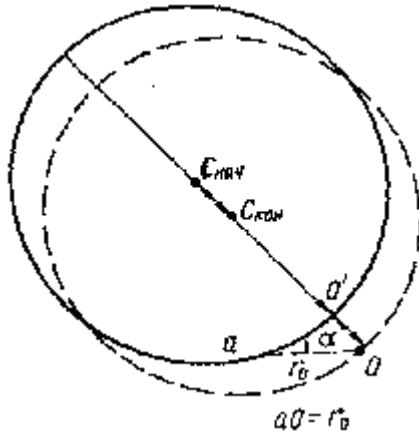


Рисунок 4.8.26 – АФД для колонки AabB (рис.4.8.24) кристалла с включением. Линия аО имеет длину, соответствующую числу ячеек в части аО колонки. Линия аО соответствует тому же числу ячеек в совершенном кристалле (без включения, деформирующего матрицу).

На рис.4.8.26 сплошной линией показана окружность радиуса $1/(2\pi s)$, относящаяся к верхней части столбика (Aa) рис.4.8.24 б. Вторая, штриховая, окружность того же радиуса относится к нижней части столбика (bB). Дополнительный сдвиг фаз в точке a (на рисунке он обозначен α) приближает суммарный фазовый угол к 2π на участке аО АФД. Поэтому по прохождении этого участка амплитуда дифрагированных лучей будет начинаться в точке O, а не O' как было бы в недеформированной колонке, и АФД для участка bB будет изображаться штриховой окружностью. Таким образом, суммарная амплитуда лучей, дифрагированных от части AaO колонки AabB, увеличится на отрезок OO' по сравнению с частью колонки той же длины, находящейся вдали от включения. Это дает увеличение амплитуды $\Delta A_{\partial\Sigma} = aO\alpha = 2\pi\varepsilon |\mathbf{g}| r_0^2$. Наибольший контраст в изображении частицы (вдали от частицы максимальная суммарная амплитуда равна диаметру АФД, то есть $A_{\partial\Sigma} = 1/(\pi s)$)

$$\Delta A_{\partial\Sigma}/A_{\partial\Sigma} = 2\pi\varepsilon |\mathbf{g}| r_0^2 / (\pi s)^{-1} = 2\pi^2\varepsilon |\mathbf{g}| r_0^2 s, \quad a \quad (4.8.21)$$

$$\Delta I_{\partial} / I_{\partial} = [(A_{\partial\Sigma} + \Delta A_{\partial\Sigma})^2 - A_{\partial\Sigma}^2] / A_{\partial\Sigma}^2 \approx 4\pi^2\varepsilon |\mathbf{g}| r_0^2 s \quad (4.8.22)$$

Казалось бы, что для повышения контраста следует увеличивать s , то есть отклонение кристалла в целом от отражающего положения. Однако при этом быстро убывает величина I_0 , которая пропорциональна s^{-2} . Поэтому можно считать, что видимость включения определяется абсолютной величиной $\Delta I_0 \approx 4\pi^2 \varepsilon |g| r_0^2 s I_0 \sim s^{-1}$, которая растет при уменьшении s . Этот вывод подтверждается экспериментальными наблюдениями и расчетами по динамической теории, которую следует применять при малых s , когда кристалл приближается к отражающему положению.

Фактически тот же тип контраста возникает и при наблюдении пластинчатых включений, когерентных или частично когерентных с матрицей, однако количественный анализ контраста в этом случае значительно сложнее.

Экстинкционный контраст. Этот механизм контраста является главным в изображении дисперсных изоморфных матрице частиц, элементный состав которых отличен от такового для матрицы. То есть, различается «средний» атомный номер, а значит и значение атомной амплитуды рассеяния f (см., например, раздел 4.6 и 4.7).

Если структурная амплитуда F_{HKL} для включения больше или меньше, чем для матрицы (например из-за различия f_{HKL}), то длины экстинкции (4.8.11 или 4.8.12) для них ($\xi_{\text{гв}}$ и $\xi_{\text{гм}}$, соответственно) также различаются. Включение размером h вдоль пучка (перпендикулярно поверхности фольги) изменит экстинкционную длину на величину (при $s=0$) $\Delta t = \xi_{\text{гм}} h (1/\xi_{\text{гв}} - 1/\xi_{\text{гм}})$. Включения частиц, размеры которых $h \ll \xi_{\text{гм}}$, изменяют интенсивность дифрагированного излучения (а значит и проходящего) сильнее всего при такой толщине фольги (или в тех участках фольги переменной толщины), где интенсивность особенно резко меняется с толщиной (рис.4.8.17), то есть при $t/\xi_{\text{гм}} = 1/4, 3/4 \dots$, рис.4.8.27.

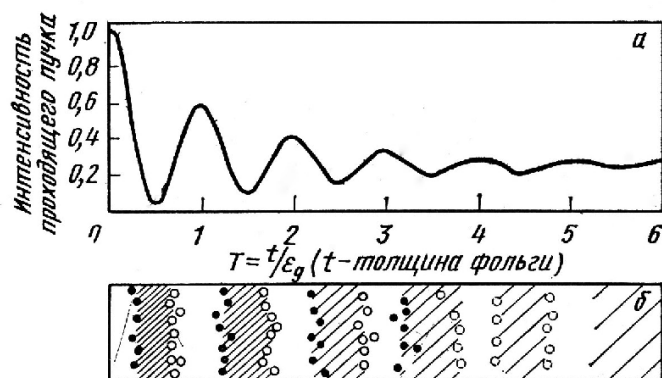


Рисунок 4.8.27 – Изменение $I_{\text{пр}}$ с толщиной фольги, содержащей малые частицы (случай, когда $\xi_{\text{гв}} < \xi_{\text{гм}}$)(а); схема изображения частиц в фольге переменной толщины, обусловленного различием $\xi_{\text{г}}$ включения и матрицы (б).

Край фольги на рисунке слева.

Таким образом, по обе стороны от толщинного экстинкционного контура частицы будут иметь обратный контраст. Зная, в каком направлении изменяется толщина фольги, можно судить о природе включений, то есть о соотношении структурных амплитуд F_{HKL} матрицы и включения. На рис.4.8.28 показаны включения, видимые из-за экстинкционного контраста.

Для наблюдения экстинкционного контраста лучше использовать тонкие участки фольги или тонкие пленки.

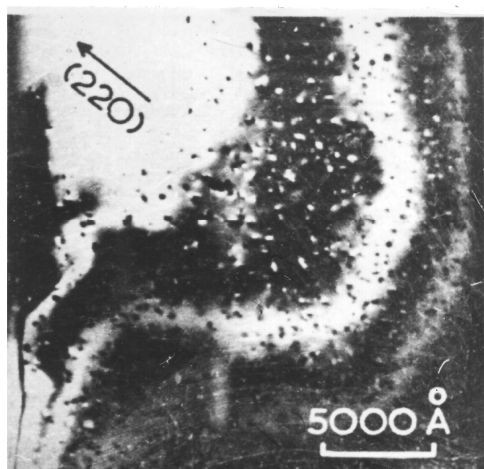


Рисунок 4.8.28 – Пример экстинкционного контраста на выделениях в тонкой части фольги (у отверстия, направление на которое указано стрелкой). Схема изображения дана на рис.4.8.27. Очевидно, что $z_{\text{в}} > z_{\text{м}}$. Частицы - скопления атомов азота ($z=7$) в кристалле алмаза ($z=6$).

Максимальное изменение интенсивности дифрагированного пучка

$$\Delta I_{\text{д}} / I_{\text{д}} = 2\pi h (1/\xi_{\text{гв}} - 1/\xi_{\text{гм}}) \quad (4.8.23)$$

Достаточный контраст соответствует $\Delta I_{\text{д}} / I_{\text{д}} \geq 0,1$. Из (4.8.23) следует, что существенный дифракционный контраст можно ожидать от пустот, так как в этом случае экстинкционная длина включения равна бесконечности. Расчет для пор в меди при отражении $\text{HKL}=111$ и $U=100$ кВ показывает, например, что минимальный размер пустот, который

выявляется на изображении микроструктуры из-за экстинкционного контраста, составляет 1,5 нм, а для включений Co в меди – 30 нм ($z_{Cu} = 29$, $z_{Co} = 27$).

Особенностью экстинкционного контраста является взаимная дополнительность светлопольного и темнопольного (в рефлексе матрицы) изображений.

Контраст собственно на включениях.

Существует несколько механизмов контраста, из-за которых частицы выделений фазы достаточно большого размера видны на микрофотографиях. Рассмотрим эти типы контраста.

Ориентационный контраст. Такой контраст возникает при различной кристаллической структуре матрицы и фазы из-за того, что матрица и фаза будут находиться в различном положении по отношению к ориентировке, соответствующей точному брегговскому положению. Когда частица находится ближе к отражающему положению, чем матрица, интенсивность дифрагированного излучения I_d в области расположения частицы больше, чем вдали от частицы. Поэтому на светлопольном изображении частица будет казаться более темной, чем окружающая матрица, рис.4.8.29.

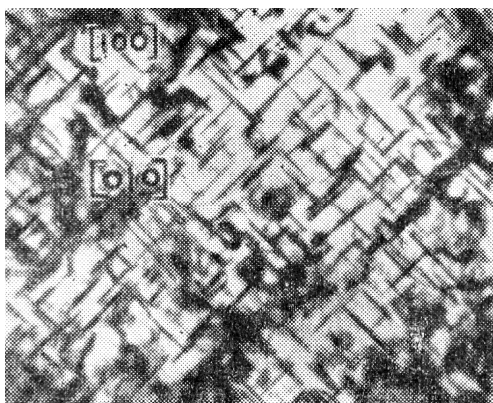


Рисунок 4.8.29 – Пример видимости частиц в светлом поле из-за ориентационного контраста. Пластинчатые выделения θ' -фазы в сплаве Al-Cu с габитусами (100) и (010) видны как штрихи, а с габитусом (001) как диски. Увеличение 15 000.

В металлических сплавах матрица обычно представляет собой твердый раствор со сравнительно небольшим (2-4 Å) периодом и типичной для металлов ГЦК, ОЦК или ГП кристаллической структурой. Выделения в таких

сплавах чаще всего характеризуются более низкой симметрией или/и большими периодами решетки. Поэтому число узлов обратной решетки выделений фазы больше, чем матрицы (значит больше число возможных отражений). Следовательно, ситуация, при которой какой-либо узел обратной решетки выделения будет ближе к сфере Эвальда (рис.4.8.11) (меньше величина s), чем узел матрицы, является более вероятной. То есть, обычно выделение фазы чаще оказывается ближе к отражающему положению, чем матрица. Поэтому они обычно выглядят более темными, но если это связано именно с ориентировкой, то контраст измениться на обратный при наклоне объекта, а в других участках образца (с другой ориентацией матрицы) выделения могут выглядеть светлее матрицы.

Ориентационный контраст может вызвать на краях изображения очень крупных частиц появление полос, которые соответствуют контурам постоянной глубины (толщинные контуры экстинкции). Поэтому они расположены параллельно линии пересечения граничной плоскости частицы с поверхностью фольги, рис.4.8.30.

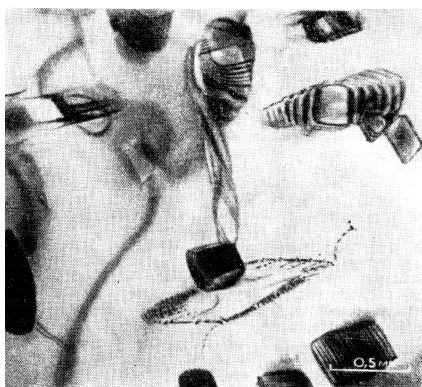


Рисунок 4.8.30 – Контраст типа толщинных контуров экстинкции на поверхности сочленения матрицы (нержавеющая сталь) с частицами NiAl. Полосы повторяют контуры поверхности сочленения фаз. Увеличение 20 000.

Абсорбционный контраст. Если поглощение электронов в достаточно крупных некогерентных частицах существенно больше, чем в матрице, то ослабление интенсивности проходящего пучка будет больше, а выделение будет выглядеть всегда темнее матрицы независимо от наклона объекта или участка наблюдения.

Контраст типа полос смещения. Этот контраст возникает из-за скачкообразного изменении фазы дифрагированной волны при встрече колонки ячеек с пластинкой выделения, которая смещает атомы матрицы в противоположные стороны с каждой стороны пластинки. Такая ситуация типична для когерентных или частично

когерентных тонкопластинчатых выделений. Полосы, возникающие на изображении наклонного к поверхности фольги выделения, рис.4.8.31, похожи на полосы в изображении дефекта упаковки, и механизм их возникновения тот же. Установить различие между дефектом упаковки и тонким пластинчатым выделением возможно после детального анализа, включающего изучение двумерных эффектов (так называемых «тяжей») на электронограммах микродифракции. Если же выделение частично когерентно с матрицей, то полосы в его изображении прерываются, а также на изображении могут наблюдаться дислокации несоответствия, рис.4.8.32.



Рисунок 4.8.31 – Пример контраста типа полос смещения. Плоское выделение Cr_2N в результате старения ферритной стали. Увеличение 10 000.



Рисунок 4.8.32 – Плоское выделение нитрида в той же стали, что на рис.4.8.32, но после длительного старения при 475°C . Увеличение 10 000.

Контраст типа муара. Такой контраст наблюдается при наличии крупных (размер соизмерим с толщиной фольги) частиц выделений, находящихся в структурном соответствии с матрицей, то есть когда в кристаллических решетках матрицы и выделения имеются структурно-соответственные плоскости.

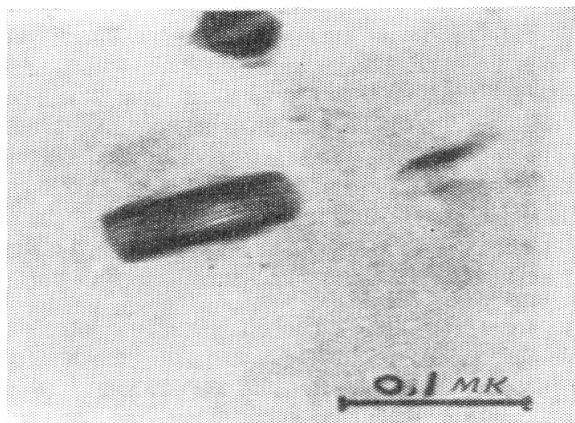


Рисунок 4.8.33 – Типичный муаровый узор на изображении частиц второй фазы. Выделения Cr_2O_3 в сплаве, представляющем собой твердый раствор на основе меди.

Возможность элементного анализа в микрообласти.

Некоторые типы современных просвечивающих электронных микроскопов (в частности, просвечивающие растровые ЭМ) позволяют регистрировать характеристическое рентгеновское излучение, возбуждаемое проходящим через исследуемую фольгу электронным пучком, а также получать энергетический спектр электронов, выходящих из объекта. Такие дополнительные аналитические возможности дают возможность получить важную информацию при изучении гетерогенных сплавов. Анализ спектра рентгеновского характеристического излучения от образца позволяет определить качественный элементный состав отдельных областей минимальным поперечником $10\div 20$ нм. Обычно возможно определение наличия всех элементов с $z \geq 11$ (Na). Более детально возможности рентгеноспектрального анализа в электронной микроскопии рассматриваются в разделе 4.9.

Изучение энергетического спектра электронов, прошедших через фольгу позволяет по так называемому спектру характеристических потерь энергии (ХПЭ) определить наличие в освещенной электронами области фольги элементов с малым z (в частности, В, С, N, O). Следует отметить, что количественный элементный анализ по рентгеновским спектрам и спектрам энергетических потерь электронов в просвечивающей электронной микроскопии затруднителен.

Текст конспекта, выделенный курсивом, содержит дополнительный к программе материал.