

УДК 538.911, 538.97, 539.381, 548.74

**М. Д. Борча, С. В. Баловсяк, И. М. Фодчук,
В. Ю. Хоменко, О. П. Кройтор** (г. Черновцы)
В. Н. Ткач (г. Киев)

Локальные деформации в кристаллах алмаза, определенные с помощью Фурье-преобразования картин Кикучи

Предложена новая методика определения локальных деформаций в кристаллах по картинам дифракции обратно отраженных электронов (картинам Кикучи) с использованием дискретного двумерного Фурье-преобразования. Данная методика апробирована при исследовании образцов алмаза, синтезированных при различных условиях. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других методов.

***Ключевые слова:** синтезированные алмазы, дифракция отраженных электронов, линии Кикучи, деформации, Фурье-преобразование.*

ВВЕДЕНИЕ

Дифракция обратно отраженных электронов (метод Кикучи) используется для определения кристаллической ориентации [1], фазы [2], упругих деформаций [3–5] и дислокационной структуры [5–9] кристаллических образцов. Данный метод реализуется в сканирующем электронном микроскопе, в котором дифракционная картина от локальной области образца регистрируется CCD-камерой [1–5]. Дифракционная картина состоит из множества пар линий Кикучи, возникающих в результате отражения электронов от кристаллографических плоскостей, и содержит количественную информацию о структуре. Эта информация до сих пор используется не в полной мере и поэтому необходим поиск новых подходов для ее анализа.

Упругие деформации в кристаллах отображают структурные нарушения кристаллической решетки, которые, в свою очередь, проявляют себя через изменение межплоскостных расстояний. Эти изменения можно определить по анализу ширины линий Кикучи, их смещения, а также угловых соотношений между определенными линиями [10]. Сравнивая картины Кикучи, полученные от разных участков образца, с эталонной, можно определить степень его планарной структурной однородности.

В [6, 10] использована методика определения изменений межплоскостных расстояний в образцах алмаза по геометрическим смещениям осей зон на картине Кикучи, что позволило оценить величину локальных деформаций для разных кристаллографических направлений. Недостатком такого метода является зависимость его точности от точности определения координат осей, а последнее является сложной задачей. Например, в [10] показано, что можно достичь высокой точности определения упругих деформаций ($\sim 10^{-4}$) и ротаций решетки (10^{-4} рад), если исследовать не менее 20 участков картины Кикучи.

Учитывая, что образование картины линий Кикучи связано как с упругим, так и с неупругим рассеянием электронов [1–2], то для исчерпывающего объ-

© М. Д. БОРЧА, С. В. БАЛОВСЯК, И. М. ФОДЧУК, В. Ю. ХОМЕНКО, О. П. КРОЙТОР, В. Н. ТКАЧ, 2013

яснения природы деформаций необходимо использовать динамическую теорию рассеяния электронов, которая позволяет учесть эффекты диффузного неупругого рассеяния на различных несовершенствах кристаллического строения кристаллов [11–15]. Поэтому в последующих исследованиях был проведен анализ профилей интенсивности линий Кикучи, что в комплексе с анализом изменения местоположения их пересечений (осей зон) позволяет уточнять причины, вызывающие изменения периодов решетки в данном направлении. Соответственно, значительно повышается информативность метода Кикучи-линий для установления взаимосвязи между кристаллической структурой и направлением преимущественного роста естественных и искусственных алмазов [12–15]. В частности, определена зависимость между значениями деформации и шириной линий Кикучи [13–14], а также интегральными значениями интенсивности [15] по сечению линии Кикучи. Полученные зависимости дали возможность провести оценку деформированного состояния в каждом локальном участке образца.

Однако применение данного метода ставит высокие требования к точности считывания профиля интенсивности [12–13]. Вместе с тем заслуживает внимания еще один подход к определению деформации – из анализа степени размытия картины (изменения ширины линии и максимального значения ее интенсивности) дифракции отраженных электронов [16, 17], реализуемый с помощью двухмерного преобразования Фурье. Экспрессность подхода и его интегральный характер является важным дополнением к существующим методикам определения деформации по анализу картин Кикучи.

ЭКСПЕРИМЕНТ. КАРТИНЫ КИКУЧИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ

Разработанную методику определения деформации из Фурье-преобразования картин Кикучи апробировали на тех же образцах синтезированных алмазов СА и СА_Вог, что и в [15]. Алмаз СА получен методом температурного градиента в системе Fe–Al–C при высоком (~6 ГПа) статическом давлении и высокой (~1700 К) температуре, время роста составляло ~48 ч [14, 15]. В качестве подложки использовали поверхность (100) алмаза системы Ni–Mn–C. Образец СА_Вог получен в системе Mg–C + бор методом наращивания слоев алмаза, легированного бором, на монокристалл алмаза, синтезированный в системе Ni–Mn–C (спонтанный синтез). Наращивание проводили в камере высокого давления при температуре ~1800 К и давлении ~7 ГПа на протяжении 1 ч.

Для разных участков (рис. 1) каждого образца получены картины Кикучи (рис. 2) с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа Zeiss

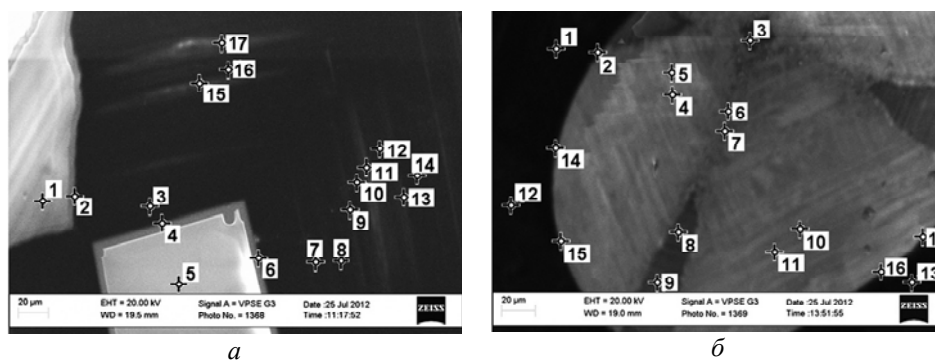


Рис. 1. Фрагменты (280×180 мкм) катодолуминесцентных изображений поверхностей алмазов: кристаллов СА (а) и СА_Вог (б); маркерами показаны участки 1–17, в которых получены картины Кикучи.

EVO 50 фирмы “Carl Zeiss” (Германия) с использованием CCD-детектора. Для получения дифракционных изображений служил пучок электронов диаметром ~ 40 нм, падающий на поверхность кристалла под углом 70° [11–12].

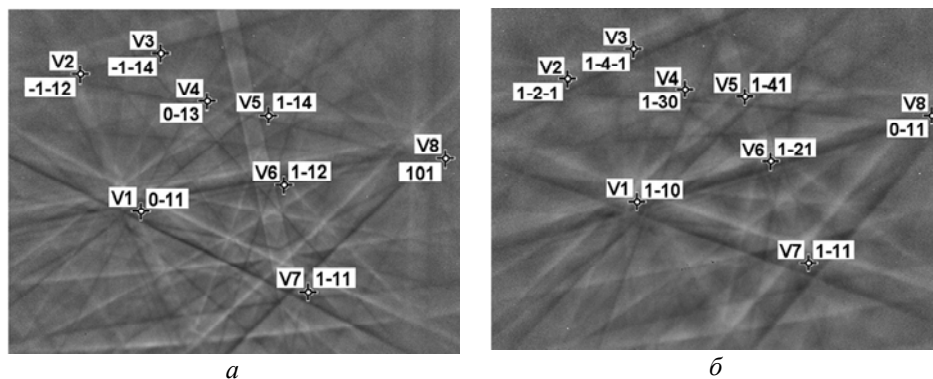


Рис. 2. Картины Кикучи кристаллов СА (а) и СА_Vor (б); маркерами показаны узлы $V1$ – $V8$ пересечений линий Кикучи.

Исследованные области алмазов отличаются по структурным характеристикам, о чем свидетельствует различное распределение интенсивности линий на картинах Кикучи. В данной работе для оценки среднего значения деформации ϵ в каждом локальном участке поверхности алмаза используется двумерное Фурье-преобразование картин Кикучи.

ФУРЬЕ-ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КАРТИН КИКУЧИ

Различия картин Кикучи для разных участков образца (смещение и поворот одной картины относительно другой, масштаб, степень размытия линий и шумовая составляющая) (рис. 3) обусловлены не только структурной неоднородностью образца, но также инструментальной погрешностью. Для исключения последней дифракционные картины проходили несколько этапов цифровой обработки изображений:

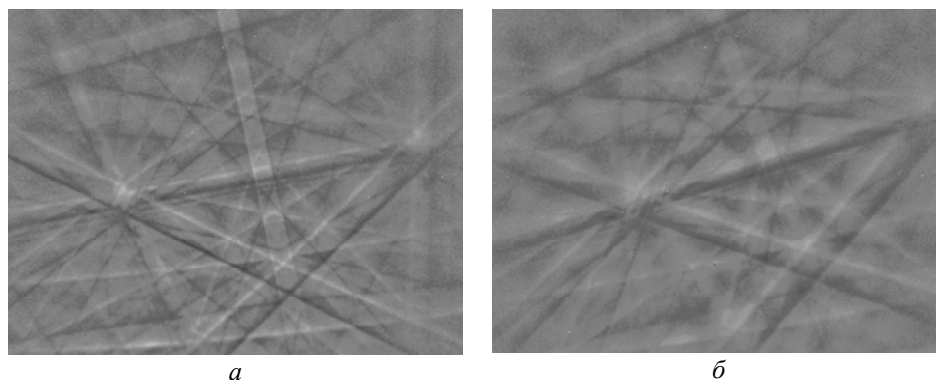


Рис. 3. Исходные картины Кикучи, размер изображений $M \times N$ пикселей: кристаллы СА, участок 1 ($M = 1014$, $N = 766$) (а) и СА_Vor, участок 1 ($M = 1013$, $N = 770$) (б).

– для устранения высокочастотного шума на исходных изображениях проведено размытие (свертка) изображений по Гауссу [18] со средним квадратичным отклонением $\sigma = 3$ пикселя.

– с целью нормирования всех изображений установлен одинаковый (максимальный) контраст (рис. 4).

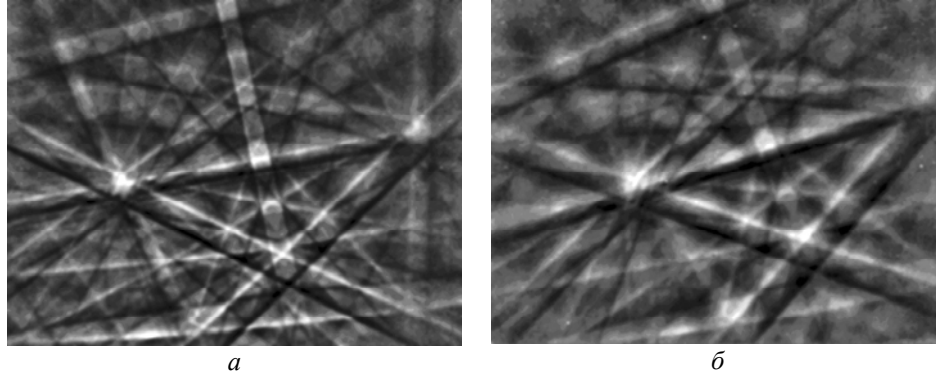


Рис. 4. Картины Кикучи после нормировки: кристаллы СА, участок 1 (а) и СА_Вог, участок 1 (б).

Фурье-спектры исследуемых картин Кикучи получены с помощью быстрого прямого дискретного двумерного преобразования Фурье в программной среде MatLab [19–20]. Интенсивность каждого пикселя на картинке Кикучи размером $M \times N$ пикселей описывается функцией $f(x, y)$, где $x = 0, 1, 2, \dots, M-1, y = 0, 1, 2, \dots, N-1$.

Двухмерное прямое дискретное Фурье-преобразование функции $f(x, y)$ описывается уравнением

$$F(u, v) = \sum_{x=0}^{M-1} \sum_{y=0}^{N-1} f(x, y) \exp\left(-2\pi i \left(\frac{ux}{M} + \frac{vy}{N}\right)\right), \quad (1)$$

где u, v – пространственные частоты, $F(u, v)$ – амплитуда соответствующей им гармоники;

$$u = -(M-1)/2, -(M-1)/2+1, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, (M-1)/2-1, (M-1)/2$$

(для непарных M);

$$u = -M/2, -M/2+1, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, M/2-1$$

(для парных M);

$$v = -(N-1)/2, -(N-1)/2+1, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, (N-1)/2-1, (N-1)/2$$

(для непарных N);

$$v = -N/2, -N/2+1, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, N/2-1$$

(для парных N).

Минимальные и максимальные значения пространственных частот следующие:

для непарных M, N

$$u_{\min} = -(M-1)/2, u_{\max} = (M-1)/2, v_{\min} = -(N-1)/2, v_{\max} = (N-1)/2, \quad (2)$$

для парных M, N

$$u_{\min} = -M/2, u_{\max} = M/2-1, v_{\min} = -N/2, v_{\max} = N/2-1. \quad (3)$$

Таким образом, на основании значений функции $f(x, y)$ в виде прямоугольной матрицы размером $M \times N$ вычисляются значения Фурье-спектра $F(u, v)$ в виде матрицы размером также $M \times N$. Для дальнейшей обработки Фурье-спектры картин Кикучи представлены в логарифмическом масштабе, что позволяет обрабатывать составляющие спектра с незначительной амплитудой, т. е. действительная составляющая амплитуды Фурье-спектра получена по формуле

$$F_R(u, v) = |\ln(F(u, v))|. \quad (4)$$

Рассчитанный спектр $F_R(u, v)$ можно визуализировать в виде изображения (рис. 5, верхний ряд).

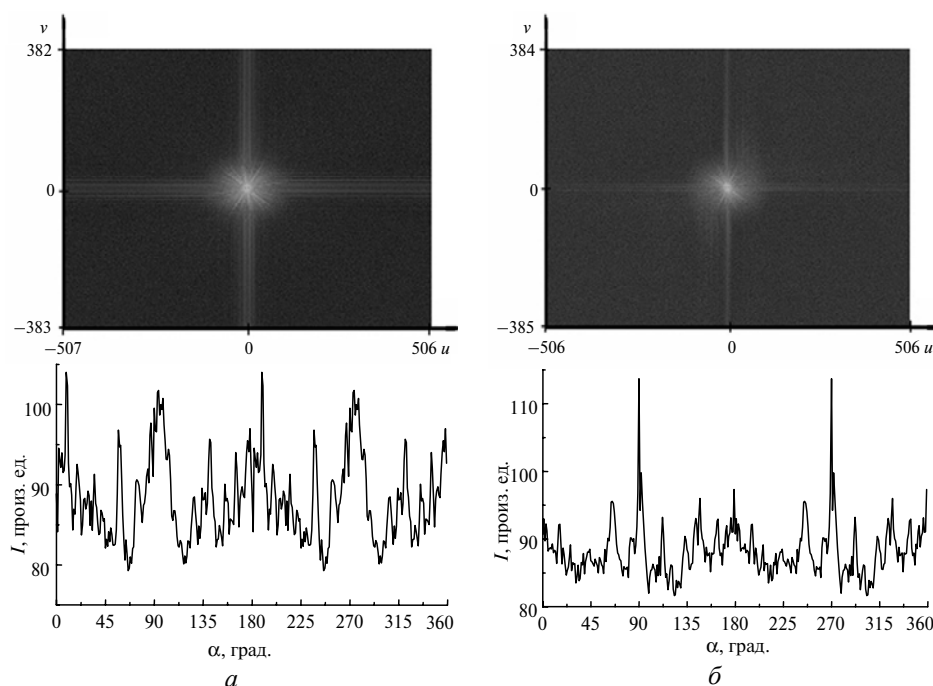


Рис. 5. Фурье-спектры $F_R(u, v)$ картин Кикучи в логарифмическом масштабе (верхний ряд), размер изображений $M \times N$ пикселей; угловое распределение (индикатриса) $I(\alpha)$ интенсивности Фурье-спектра $F_R(u, v)$ (нижний ряд): кристаллы СА, участок 1 (а) и СА_Вог, участок 1 (б).

Центру Фурье-спектра $F_R(u, v)$ соответствуют нулевые пространственные частоты $u = 0, v = 0$. Полученные спектры показывают, что чем больше размыта картина Кикучи, тем более слабой будет центральная часть спектра, соответствующая низким частотам и, т. е. линиям Кикучи, а не шумовой составляющей.

Распределение интенсивности по сечениям линий Кикучи соответствует определенному диапазону частот (u, v) Фурье-спектра, а значения интегральной интенсивности по сечению линий Кикучи – сумме S_F амплитуд гармоник с соответствующими пространственными частотами. Анализ параметров, характеризующих степень размытия разных картин Кикучи, позволил установить зависимость S_F от ϵ на каждом участке образца. Очевидно, что чем больше ϵ , тем более размытой будет соответствующая картина Кикучи.

В [14, 15] на основании анализа профиля интенсивности линий Кикучи получены относительные значения деформации ϵ . В данном случае необходимо было проанализировать амплитуды $F(u, v)$ гармоник в зависимости от пространственных частот u и v и установить их взаимосвязь со значениями деформаций ϵ .

Сначала из двумерного Фурье-спектра $F_R(u, v)$ получили радиальное распределение амплитуды спектра $A(r)$ с помощью программы Image_Indicatrix, разработанной в программной среде Borland Delphi. Алгоритм программы предусматривает, кроме расчета радиального спектра, также визуализацию разных этапов цифровой обработки изображений и расчет параметров спектра. Далее радиальный спектр рассчитывали как сумму значений амплитуд $F_R(u, v)$ для равноудаленных от центра Фурье-спектра кругов радиусом $r = \text{int}\left(\sqrt{u^2 + v^2}\right)$ [21]. Радиус r является радиальной пространственной частотой и принимает целочисленные значения $r = 0, 1, 2, \dots, Q$, где $Q = \min(u_{\max}, v_{\max})$. Суммарная амплитуда радиального спектра $A(r)$ определяется из соотношения

$$A(r) = \sum_{k=0}^{4Q-1} F_R(u_k, v_k) = \sum_{k=0}^{4Q-1} F_R\left(\text{int}\left(r \cos\left(\frac{2\pi k}{4Q-1}\right)\right), \text{int}\left(r \sin\left(\frac{2\pi k}{4Q-1}\right)\right)\right). \quad (5)$$

Для исследования степени размытия картин Кикучи были выбраны пространственные частоты r в интервале от 1 до 150, поскольку более высокие частоты соответствуют шуму.

На рис. 6 приведены характерные радиальные спектры $A(r)$ для трех областей каждого кристалла. Распределение интенсивности радиального спектра зависит от распределения интенсивности линий Кикучи, а соответственно, и от структурных параметров исследованной области кристалла.

Диапазон пространственных частот от r_{\min} до r_{\max} , соответствующий именно линии Кикучи, определялся с учетом того, что пространственная частота r обратно пропорциональна периоду T гармоник:

$$r = Q/T. \quad (6)$$

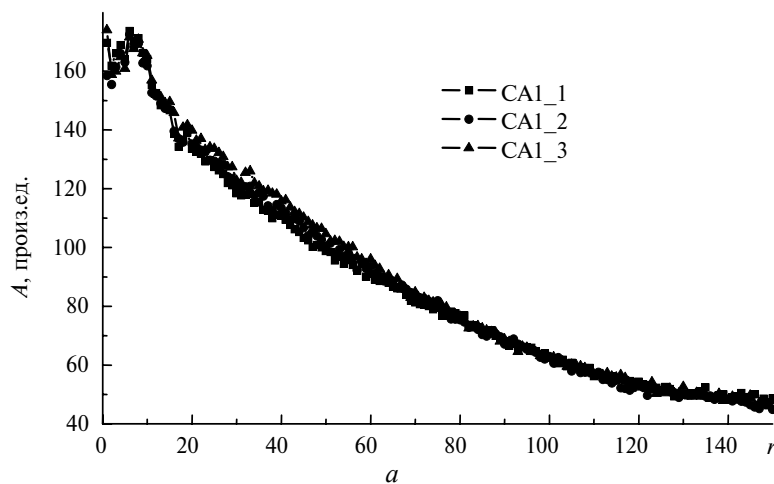


Рис. 6. Радиальное распределение амплитуды A гармоники в зависимости от пространственной частоты r : кристаллы СА, $Q = 382$ (а) и СА_Вог, $Q = 384$ (б).

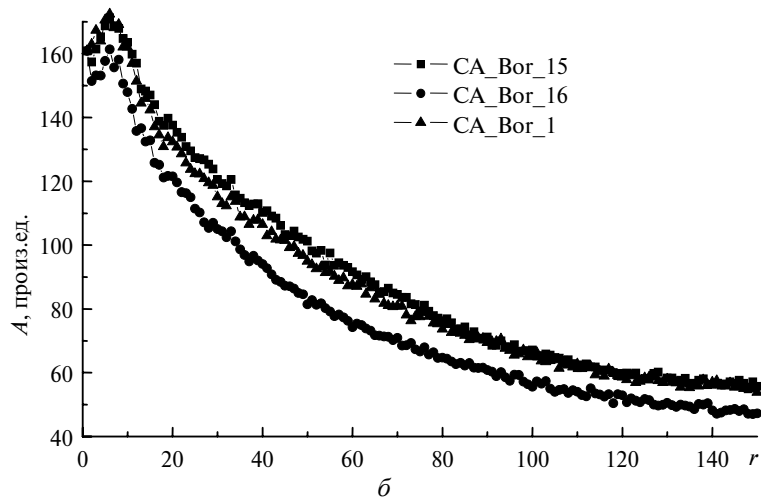


Рис. 6. (Продолжение).

Минимальная пространственная частота r_{\min} соответствует максимуму T_{\max} , а максимальная r_{\max} – минимуму T_{\min} :

$$r_{\min} = Q/T_{\max}; \quad (7)$$

$$r_{\max} = Q/T_{\min}. \quad (8)$$

T_{\max} и T_{\min} определяли из профилей интенсивности линий Кикучи (см. рис. 3) [12].

В результате получено:

для кристалла СА $T_{\max} = 74$ пикселей, $r_{\min} \approx 10$; $T_{\min} = 16$ пикселей, $r_{\max} \approx 50$;

для кристалла СА_Bor $T_{\max} = 64$ пикселей, $r_{\min} \approx 12$; $T_{\min} = 20$ пикселей, $r_{\max} \approx 35$.

Для оценки степени размытия картин Кикучи рассчитывали сумму S_F амплитуд A гармоник для соответствующего диапазона пространственных частот. Полученные значения S_F нормированы по амплитуде $A_N(1)$ первой гармоники N -го участка относительно амплитуды $A_1(1)$ первой гармоники 1-го участка, что позволяет учитывать форму распределения амплитуд $A(r)$, а не их абсолютные значения:

$$S_F(N) = \frac{A_1(1)}{A_N(1)} \sum_{r=r_{\min}}^{r_{\max}} A_N(r), \quad (9)$$

где N – номер участка кристалла; $r = 10$ –50 (для кристалла СА) и 12–35 (для кристалла СА_Bor).

РЕЗУЛЬТАТЫ

В [15, 22] локальную деформацию $\epsilon_{hkl} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}$ (относительное изменение

межплоскостного расстояния d_{hkl}) оценивали с помощью площади под профилем интенсивности линии Кикучи и определяли из соотношения $\ln(S_0/S)$, где S_0 – площадь под кривой распределения интенсивности по профилю линии Кикучи в области без деформации, а S – в деформированной области.

Поскольку сумма S_F амплитуд гармоник для соответствующего диапазона пространственных частот Фурье преобразования картины Кикучи является аналогом площади S под кривой профиля интенсивности линии Кикучи, то деформацию можно определить с помощью такого же соотношения, как и в [22]:

$$\varepsilon = k \ln \left(\frac{S_{F0}}{S_F} \right), \quad (10)$$

где ε – среднее значение деформации для всех плоскостей hkl , которым соответствуют линии Кикучи; $k = 4,33 \cdot 10^{-3}$ – коэффициент, определенный из экспериментальной зависимости ε_{hkl} от $\ln(S_0/S)$ в [22]; S_{F0} – среднее значение суммы амплитуд гармоник; S_F – сумма амплитуд гармоник в локальном участке образца. На рис. 7 приведены значения средних объемных деформаций в каждом участке исследованных образцов, определенные двумя способами.

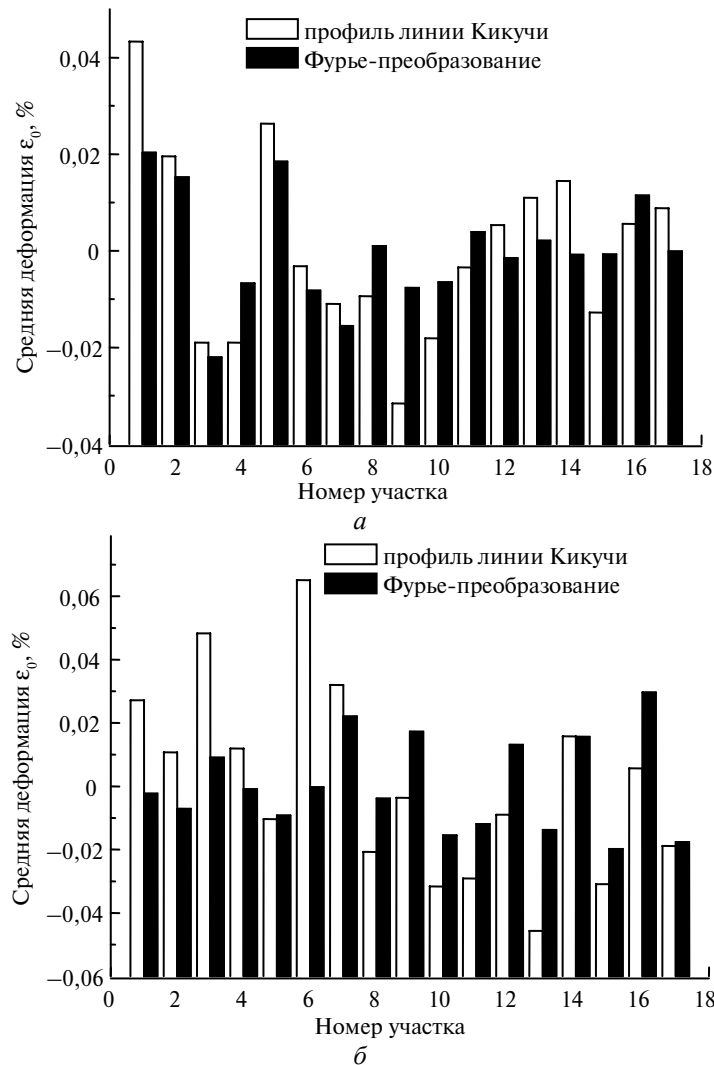


Рис. 7. Зависимость локальной деформации ε от номера области N : кристаллы СА (а) и СА_Vor (б); результаты получены на основании анализа Фурье-спектра и профиля интенсивности линий Кикучи.

Анализ рис. 7 показывает, что значения деформации ϵ_0 , определенные непосредственно из анализа профилей интенсивности линий Кикучи, удовлетворительно согласуются со значениями, полученными при помощи Фурье-преобразования картин Кикучи. При этом для образца СА деформация максимальна в участках 1, 5 (см. рис. 7, а), а для образца СА_Vog – в центре (участки 3, 6) выращенного кристалла (см. рис. 7, б). Некоторую разницу между значениями ϵ_0 , полученными разными способами, можно объяснить тем, что в случае анализа профиля сначала определяют значения ϵ_{hkl} отдельно для разных плоскостей дифракции (hkl), а потом – среднюю объемную деформацию ϵ_0 , тогда как при использовании Фурье-спектра сразу можно определить ϵ_0 .

К преимуществам новой методики можно отнести минимизацию субъективных факторов в процессе автоматической обработки изображений картин Кикучи. Однако если необходимо получить значения деформаций ϵ_{hkl} в разных кристаллографических направлениях, то предложенную методику необходимо усовершенствовать.

Таким образом, предложенная методика и разработанное программное обеспечение позволяют проводить сравнительный анализ распределения деформации в локальных областях кристаллических объектов.

ВЫВОДЫ

Предложена методика определения деформации ϵ кристаллической решетки в локальных областях искусственных кристаллов алмаза на основании анализа радиального Фурье-спектра картин Кикучи, полученных от участков кристалла площадью $\sim 40 \text{ нм}^2$. Преимущество методики заключается в минимизации субъективных факторов в процессе цифровой обработки картин Кикучи.

Повышение точности определения деформации обеспечено предварительной обработкой картин Кикучи (свертки), точным выбором диапазона $[r_{\min}, r_{\max}]$ пространственных частот r и нормированием суммы S_F амплитуд гармоник для соответствующих пространственных частот с использованием алгоритмов и специализированного программного обеспечения, созданного в средах MatLab и Borland Delphi.

Определено распределение деформации в двух образцах алмаза, один из которых получен методом температурного градиента в системе Fe–Al–C, а второй – в системе Mg–C+бор методом наращивания слоя алмаза, легированного бором, на монокристалл алмаза, синтезированный в системе Ni–Mn–C. Имеется удовлетворительное согласие между значениями деформации ϵ , полученными непосредственно из анализа профилей интенсивности линий Кикучи и при использовании метода дискретного двумерного Фурье-преобразования картин Кикучи.

Запропоновано нову методику визначення локальних деформацій у кристалах із картин дифракції зворотно відбитих електронів (картин Кікучі) з використанням дискретного двовірного Фур'є-перетворення. Дану методику апробовано при дослідженні зразків алмазу, синтезованих в різних умовах. Отримані результати добре узгоджуються з даними інших методів.

Ключові слова: синтезовані алмази, дифракція відбитих електронів, лінії Кікучі, деформації, Фур'є-перетворення.

A new way of local strain determination in crystals from patterns of electron backscattering diffraction (Kikuchi patterns) based on discrete two-dimensional Fourier transformation has been proposed. This approach was approved at research of diamond samples synthesized under various conditions. Obtained results agree with data from other methods.

Keywords: synthetic diamonds, diffraction of reflected electrons, Kikuchi lines, strains, Fourier transformation.

1. Adams B. L., Wright S. I., Kunze K. Orientation imaging – the emergence of a new microscopy // *Metal. Trans. A: Phys. Metall. Mater. Sci.* – 1993. – **24**, N 4. – P. 819–831.
2. Dingley D. Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy // *J. Microscopy (Oxford)*. – 2004. – **213**. – P. 214–224.
3. Wilkinson A. J., Meaden G., Dingley D. J. High resolution mapping of strains and rotations using electron backscatter diffraction // *Mater. Sci. Technol.* – 2006. – **22**, N 11. – P. 1271–1278.
4. Wilkinson A. J., Meaden G., Dingley D. J. High-resolution elastic strain measurement from electron backscatter diffraction patterns: new levels of sensitivity // *Ultramicroscopy*. – 2006. – **106**, N 4–5. – P. 307–313.
5. Wilkinson A. J., Clarke E. E., Britton T. B. et al. High-resolution electron backscatter diffraction: an emerging tool for studying local deformation // *J. Strain Analysis Eng. Design*. – 2010. – **45**, N 5. – P. 365–376.
6. He W., Ma W., Pantleon W. Microstructure of individual grains in cold-rolled aluminium from orientation inhomogeneities resolved by electron back-scattering diffraction // *Mater. Sci. Eng. A: Structural Mater. Prop., Microstruct. Proc.* – 2008. – **494**, N 1–2. – P. 21–27.
7. Britton T. B., Liang H., Dunne F. P. E., Wilkinson A. J. The effect of crystal orientation on the indentation response of commercially pure titanium: experiments and simulations // *Proc. Royal Society A: Math. Phys. Eng. Sci.* – 2010. – **466**, N 2115. – P. 695–719.
8. Wilkinson A. J., Randman D. Determination of elastic strain fields and geometrically necessary dislocation distributions near nanoindentations using electron back scatter diffraction // *Phil. Magazine*. – 2010. – **90**, N 9. – P. 1159–1177.
9. Sun S., Adams B. L., Shet C. et al. Mesoscale investigation of the deformation field of an aluminum bicrystal // *Scripta Materialia*. – 1998. – **39**, N 4–5. – P. 501–508.
10. Britton T. B., Wilkinson A. J. High resolution electron backscatter diffraction measurements of elastic strain variations in the presence of larger lattice rotation // *Ultramicroscopy*. – 2012. – **114**. – P. 82–95.
11. Wilkinson A., Britton B. Strains, planes, and EBSD in materials science – Review article // *Materials Today*. – 2012. – **15**, N 9. – P. 366–376.
12. Fodchuk I. M., Tkach V. M., Ralchenko V. G. et al. Distribution in angular mismatch between crystallites in diamond films // *Diamond Relat. Mater.* – 2010. – **19**. – P. 409–412.
13. Fodchuk I., Balovsyak S., Borcha M. et al. Determination of structural inhomogeneity of synthesized diamonds by back scattering electron diffraction // *Phys. Stat. Sol. A*. – 2011. – **208**, N 11. – P. 2591–2596.
14. Fodchuk I., Balovsyak S., Borcha M. et al. Determination of structural homogeneity of synthetic diamonds with analysis of intensity distribution of kikuchi lines // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2010. – **13**, N 1. – P. 262–267.
15. Борча М. Д., Баловсяк С. В., Фодчук І. М. *и др.* Распределение локальных деформаций в кристаллах алмаза по данным анализа профилей интенсивности линий Кикучи // *Сверхтв. материалы*. – 2013. – № 3. – С. 34–42.
16. Davidson D. L. The effect of deformation on selected area electron channelling patterns // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1982. – **1**, N 6. – P. 236–238.
17. Yoshitomi Y., Ohta K., Harase J., Suga Y. A Method for measurement strain by analyzing sharpness of ECP with image analysis // *Textures Microstruct.* – 1994. – **22**. – P. 199–218.
18. Dobeš M., Machala L., Fürst T. Blurred image restoration: a fast method of finding the motion length and angle // *Digital Signal Proc.* – 2010. – **20**. – P. 1677–1686.
19. Гонсалес Р., Вудс Р. *Цифровая обработка изображений*. – М.: Техносфера, 2005. – 1072 с.
20. Гонсалес Р., Вудс Р., Эддингс С. *Цифровая обработка изображений в среде MatLab*. – М.: Техносфера, 2006. – 616 с.
21. SPIP (Scanning Probe Image Processor). – www.imagemet.com
22. Sasaki Y., Igushi M., Hino M. Measuring strains for hematite phase in sinter ore by electron backscattering diffraction method // *Key Eng. Mater.* – 2006. – **326–328**. – P. 237–240.

Черновицкий национальный ун-т
им. Юрия Федьковича
Ин-т сверхтвёрдых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 24.06.13