

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**Сумський державний університет**

Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Іван ПРОЦЕНКО

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**

**на здобуття освітнього ступеня бакалавр**

зі спеціальності 171 – Електроніка

освітньо-наукової програми «Електронні інформаційні системи»

на тему: **ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ  
ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПЛІВКОВИХ  
МАТЕРІАЛІВ**

Здобувача групи ЕП-91 Убоженка Максима Володимировича

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

Максим УБОЖЕНКО

Керівник, доцент кафедри  
електроніки, загальної та прикладної  
фізики, д.ф.-м.н., професор

Ігор ШПЕТНИЙ

**Суми – 2023**

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ  
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики  
Спеціальність 171 – Електроніка, освітньо-наукова програма  
«Електронні інформаційні системи»

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Зав. кафедри ЕЗПФ  
І.Ю. Проценко  
«18» травня 2023 року

**ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ БАКАЛАВРА**

**Убоженка Максима Володимировича**

Тема роботи **Застосування методів електронної мікроскопії для дослідження структури функціональних плівкових матеріалів**

затверджена наказом по університету від «15» травня 2023 р., № 0499-VI

2. Термін здачі студентом закінченої роботи 16 червня 2023 року

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета). За останні 50 років прилади з електронним зондом стали одним з головних і незамінних інструментів для проведення досліджень у галузі фізики, матеріалознавства, інженерії, медицини, біології. Електронним мікроскопам як приладам та електронній мікроскопії як методу досліджень завдячує сучасна мікроелектроніка, де вони використовуються на стадії наукових досліджень з плівкового і напівпровідникового матеріалознавства та у технологічному процесі для виконання контрольних і тестових операцій. Мета кваліфікаційної роботи здобувача полягає в вивченні методик досліджень структури, елементного та фазового складу тонкоплівкових матеріалів електроніки методами електронної мікроскопії, використанні прикладних програм для інтерпретації результатів експериментальних досліджень та аналізі результатів досліджень структурного стану та фазового складу тонкоплівкових зразків.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що належить їх розробити)

1. Загальна характеристика, класифікація наноструктур та плівкових матеріалів.
2. Загальна характеристика методів електронної мікроскопії. Сфери застосування електронних мікроскопів. Переваги та недоліки.
3. Принцип дії та обладнання методу растрової електронної мікроскопії.

4. Принцип дії та обладнання методу просвічуючої електронної мікроскопії.
5. Методика і техніка експерименту.
6. Аналіз результатів експериментальних досліджень.
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
- Слайд № 1. Титульний аркуш.
- Слайд № 2. Актуальність та мета роботи.
- Слайд № 3-4. Загальна характеристика, класифікація наноструктур та плівкових матеріалів.
- Слайд № 5-6. Принцип дії та обладнання методів просвічуючої і растрової електронної мікроскопії.
- Слайд № 7-8. Методика і техніка експерименту.
- Слайди 9-10. Аналіз результатів експериментальних досліджень.
- Слайд 11. Висновки.
6. Дата видачі завдання 18.05.2023 р.

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних даних	до 05.06.2023 р.	<i>вик.</i>
2.	Вивчення методик, аналіз результатів досліджень.	до 10.06.2023 р.	<i>вик.</i>
3.	Оформлення тексту кваліфікаційної роботи.	до 11.06.2023 р.	<i>вик.</i>
4.	Попередній захист роботи	12.06.2023 р., онлайн	<i>вик.</i>
5.	Захист кваліфікаційної роботи		

Здобувач вищої освіти

Убоженко М.В.

Науковий керівник

Шпетний І.О.

## АНОТАЦІЯ

**Обсяг роботи:** 35 сторінок, 22 рисунків, 1 таблиці, 13 використаних джерел.

**Актуальність теми роботи.** В сучасному науковому світі дослідження структури функціональних плівкових матеріалів мають велике значення для розробки нових технологій і вдосконалення існуючих систем. Застосування методів електронної мікроскопії у таких дослідженнях стає невід'ємною складовою частиною сучасної науково-дослідної практики. Методи електронної мікроскопії забезпечують можливість отримання детальної інформації про морфологію, структуру та властивості плівкових матеріалів на нанометровому рівні. Актуальність даної проблеми полягає в тому, що функціональні плівкові матеріали використовуються в різних галузях, таких як електроніка, оптика, енергетика. Для досягнення кращих властивостей і покращення функціональності цих матеріалів необхідно розуміти їхню структуру на мікро- та нанометровому рівнях. Таким чином, розробка та застосування методів електронної мікроскопії для дослідження структури функціональних плівкових матеріалів є вкрай важливим кроком у напрямі розширення наших знань про ці матеріали.

**Метою** кваліфікаційної роботи є вивчення методик досліджень структури, елементного та фазового складу тонкоплівкових матеріалів електроніки методами растрової і просвічуючої електронної мікроскопії, використанні прикладних програм для електронної мікроскопії та аналізі результатів експериментальних досліджень.

**Методи:** під час виконання роботи були розглянуті та проаналізовані результати досліджень для плівкових систем, отриманих методом термічного випаровування на приладі ВУП-5М. У роботі проаналізовані результати, отримані з використанням растрового електронного мікроскопу Jeol 7001 TTLS (з приставкою фірми Oxford Instruments для енергетичної дисперсійної спектроскопії) та просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125К.

### **Отримані результати:**

1. Вивчено методику проведення досліджень структурного стану та фазового складу методом просвічуючої електронної мікроскопії.

2. Проведено дослідження структури зразка тонкої плівки сплаву на основі Co і Ag, товщиною  $d = 20$  нм. У результаті була отримана гістограма розподілу частинок за розміром.

3. Розглянуто і використано програмне забезпечення для дослідження фазового складу плівок. У результаті розшифровки електронограми було визначено фазовий склад досліджуваного матеріалу.

**Рекомендації щодо використання:** Отримані результати дослідження можуть бути використані у плівковому матеріалознавстві та у технологічних основах процесів виготовлення елементів сенсорів для подальшого вдосконалення технологій.

**Ключові слова:** РАСТРОВИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ МІКРОСКОП, ПРОСВІЧУЮЧА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ, ПЛІВКОВІ ЗРАЗКИ, ЕТАЛОН, ЕНЕРГЕТИЧНА ДИСПЕРСІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ

## ЗМІСТ

	С.
<b>ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ.....</b>	<b>7</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ ТА ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ</b>	<b>8</b>
1.1 Загальні відомості про плівкові матеріали та електронну мікроскопію	8
1.2 Дослідження структури та фазового стану	10
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....</b>	<b>17</b>
2.1 Методика дослідження структури і елементного складу методом растрової електронної мікроскопії.....	17
2.2 Методика дослідження структури і фазового складу плівкових зразків методом просвічуючої електронної мікроскопії.....	20
<b>РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ....</b>	<b>23</b>
3.1 Застосування програми ImageJ для обробки результатів дослідження структурного стану плівкових зразків.....	23
3.2 Застосування прикладного програмного забезпечення для дослідження фазового складу плівок.....	28
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>33</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>34</b>

## **ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ**

РЕМ – растровий електронний мікроскоп;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

НМ – наноматеріали;

ФМ – функціональні матеріали;

ЕПВ – електронно - променева випаровування;

EDAX – енергодисперсійна спектроскопія.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ ТА ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 1.1 Загальні відомості про плівкові матеріали та електронну мікроскопію

Розвиток технологій синтезу тонких плівок є одним із найважливіших напрямків у галузі електроніки та матеріалознавства. Це пояснюється тим, що у тонких плівках властивості матеріалів відрізняються від типових тих самих матеріалів у вихідному стані. Наприклад, тонкі плівки, які наносяться у вакуумі, використовуються у виробництві дискретних напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем. Також можна зазначити, що плівкові матеріали використовуються у виготовленні електроніки, шаблонів для фотолітографії [1].

Вперше сконденсовані металеві плівки отримано у 1857 році М. Фарадеєм. Ним було проведено низка дослідів із руйнування в атмосфері інертних газів металевих дротів при пропусканні через них електричних струмів [2].

При розгляді характеристик тонких плівок, одним із важливих параметрів є адгезія. Адгезія – це здатність матеріалів зчіплюватися один з одним. Саме від цих властивостей всі тонкоплівкові покриття ділять на дві категорії:

1. Адгезійні покриття;
2. Неадгезійні покриття.

Адгезійні покриття мають міцне зчеплення матеріалу з підкладкою. До таких покриттів відносять покриття з особливими фізичними властивостями, зносостійкі, жаростійкі та корозійностійкі покриття. Неадгезійні покриття наносять на підкладку, так, щоб після часу її можна видалити без труднощів з неї. До них відносяться іонні та молекулярні фільтри тощо. Тонкі плівки дозволяють створювати електронні компоненти і пристрої малих розмірів. Їх інтегрують, або наносять на поверхні і дають можливість створювати компактні та ергономічні



пристрої. Деякі тонкі плівки можуть бути прозорими і використовуватися при створенні дисплеїв, або прозорої електроніки.

Електронна мікроскопія має методики досліджування об'єктів, обробки і аналізу інформації. Сучасна мікроелектроніка використовує електронні мікроскопи як один з методів структурного аналізу.

Методи електронної мікроскопії використовують у наступних сферах:

1. У наукових дослідженнях;
2. Виготовлення інтегральних мікросхем та кристалів процесорів;
3. Виготовлення нанотехнічних матеріалів;
4. Аналіз дефектів конструкційних матеріалів;
5. Вивчення матеріалів у мікробіології і вірусології.

Застосування електронних мікроскопів мають як і переваги, так і недоліки, якщо порівнювати з оптичними мікроскопами. Щодо переваг, то електронні мікроскопи мають можливість збільшення зображень об'єктів у мільйони разів (в залежності від моделі) та отримання зображень високої роздільної здатності. Недоліками є складне обладнання, що потребує високої кваліфікації, необхідність вакууму у колоні приладу та висока вартість.

Більшого поширення отримали два типи електронних мікроскопів:

1. Растровий електронний мікроскоп;
2. Просвічуючий електронний мікроскоп.

Просвічуюча електронна мікроскопія – це група електронних приладів, що використовують електронний пучок для створення зображення структури об'єкта під час його проходження та взаємодії з атомами твердого тіла. Мета використання просвічуючої електронної мікроскопії – аналізування елементарних дефектів кристалографічної будови. У ПЕМ зображення структури об'єкта формується завдяки взаємодії електронного пучка з атомами, що розташовані у періодичному порядку. Така взаємодія забезпечується за рахунок когерентного хвильового випромінювання.

Активне вдосконалення технології ПЕМ проходило у 60-х роках ХХ століття. Це було потрібно для покращення можливостей дослідження структурних і фазових характеристик.

Растрова електронна мікроскопія – це тип електронного мікроскопа, який створює зображення зразка шляхом сканування поверхні сфокусованим пучком електронів. Електрони взаємодіють з атомами зразка, виробляючи різні сигнали, які містять інформацію про топографію поверхні та склад зразка. Растровий електронний мікроскоп працює за принципом взаємодії електронного пучка з об'єктом дослідження, що веде до формування деталізованого зображення поверхні об'єкта з високою просторовою роздільною здатністю.

Визначення відстані є головною інформацією, що надає мікроскоп. Але, пряме вимірювання відстані на міжатомному рівні стикається з проблемами, що пов'язані з хвильовими властивостями матерії. Хвильова природа матерії викликає невизначеність, яка дозволяє лише ймовірнісний опис розсіювання об'єкта. Тому для отримання зображення атомів за допомогою електронного мікроскопа потрібно, щоб процес розсіювання не був обмежений дефектами приладу.

## **1.2 Дослідження структури та фазового стану**

В ПЕМ застосовуються різні методики дослідження, що відрізняються способами підготовки зразків та інформацією, яку можна отримати.

Найінформативнішим є прямий метод (рис. 1.1 – 1.2), при якому вивчається структура матеріалу у вигляді тонкої прозорої плівки або фольги, через яку проходить пучок електронів. В цьому випадку досліджуваний об'єкт та препарат, що пропускається через нього, мають однаковий хімічний склад та кристалічну структуру. Прямий метод найбільше підходить для вивчення структури тонких плівок, отриманих різними методами осадження. Він дозволяє досліджувати різні параметри структури, такі як тип кристалічної ґратки, а також надає дані про походження, геометричні розміри та кількість структурних складових.

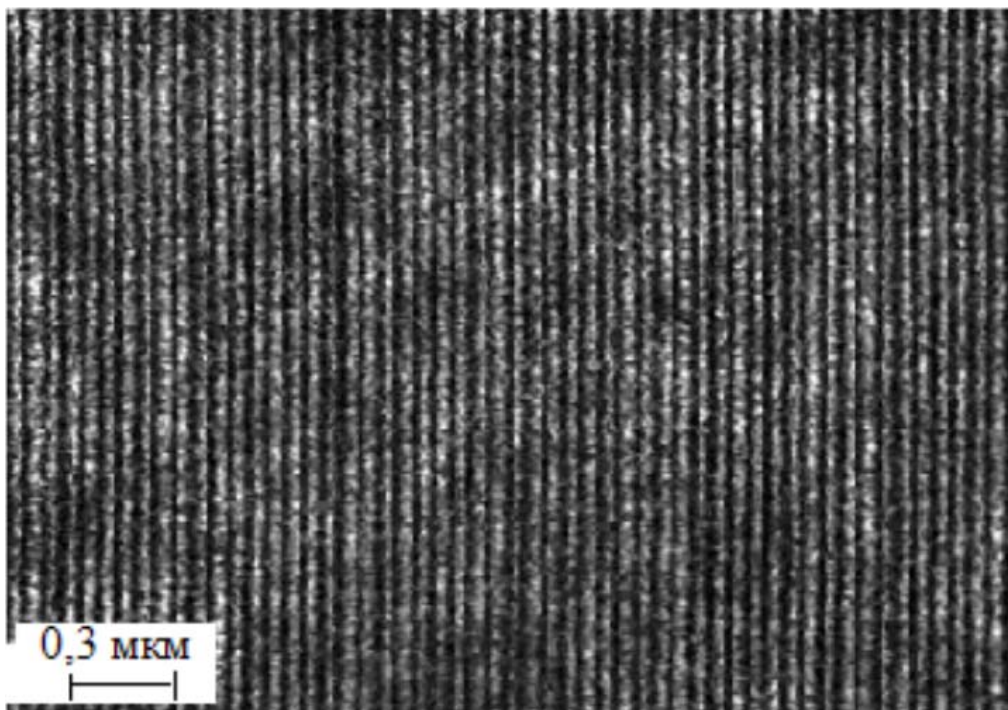


Рисунок 1.1 – Мікроснімок кристалічної структури від плівки золота [3]

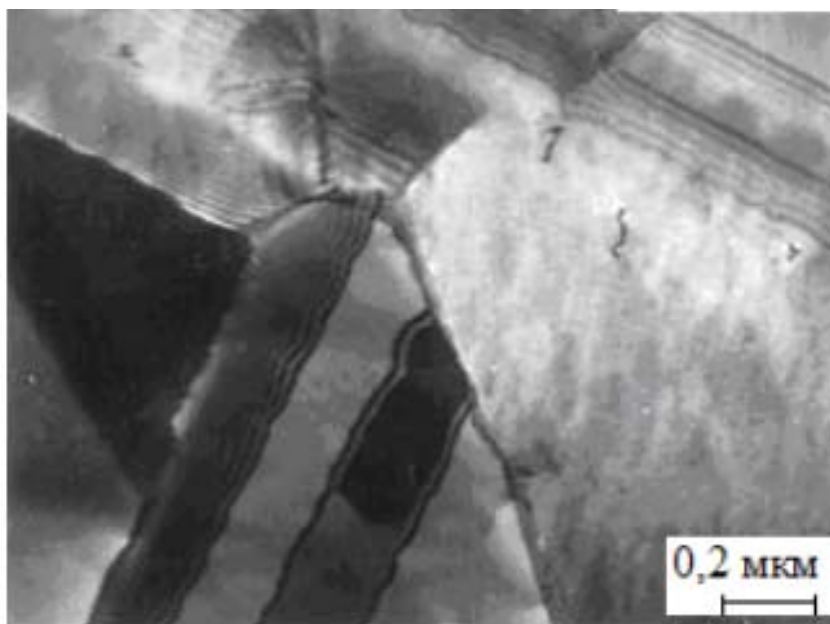


Рисунок 1.2 – Зернова структура плівки нікелю [3]

Однак, підготовка зразків для прямого структурного дослідження є трудомісткою операцією, яка не завжди можлива та доцільна. Наприклад, для дослідження нерівностей поверхні досліджувані особливості об'єкта можуть змінитися чи зруйнуватися у процесі підготовки. Тому, в деяких випадках,

кращим є використання менш трудомісткого та простого методу, відомого як опосередкований метод або метод реплікації.

Репліка – це тонка плівка матеріалу, яка створює прозору копію поверхні об'єкта і використовується для дослідження в електронному мікроскопі. Перед отриманням репліки об'єкт потребує підготовки, щоб його рельєф дозволяв отримати інформацію про властивості об'єкта, наприклад, структуру металевого сплаву. Це досягається за допомогою методів шліфування або зламу для отримання свіжої поверхні. Товщина репліки становить 0,01 мкм.

Субмікроскопічний рельєф поверхні об'єкта призводить до локальних змін товщини репліки, яка проявляється як просвічування, яке впливає на кількість електронів, що проходять крізь об'єкт, і, відповідно, на контраст зображення. Аналізуючи різницю в контрасті, можна зробити висновки про геометрію поверхні та, відповідно, про структуру об'єкта.

Існує кілька способів отримання реплік з поверхні об'єкта. Зазвичай їх розрізняють на такі типи (рис. 1.3):

#### 1. Одноступінчасті репліки:

- Лакові репліки: наносять шар лаку, наприклад, колодію в амілацетаті, на поверхню матеріалу, а потім відділяють лак від поверхні за допомогою клейкого паперу або технічного желатину.

- Напилені репліки: розпилюють вуглецеві електроди або змішані шари металу та вуглецю, щоб відкладати шар вуглецю на поверхню.

- Окисні репліки: отримують шляхом окислення матеріалу об'єкта.

2. Дво- та багатоступінчасті репліки: спочатку знімають товсті первинні репліки з матеріалу, які є непрозорими для електронів, наприклад, за допомогою лаку з більш в'язкою та густою консистенцією. Потім на ці первинні репліки наносять тонкі вторинні репліки, які є прозорими для електронів і являються об'єктами дослідження. Вони відділяються від матриці, наприклад, розчиненням лаку в ацетоні. Важливо, щоб матеріал первинних реплік був хімічно нейтральним до досліджуваного матеріалу. Матеріалами для первинних реплік можуть бути лак, розчин полістиролу в бензолі, розчин желатину у воді тощо.

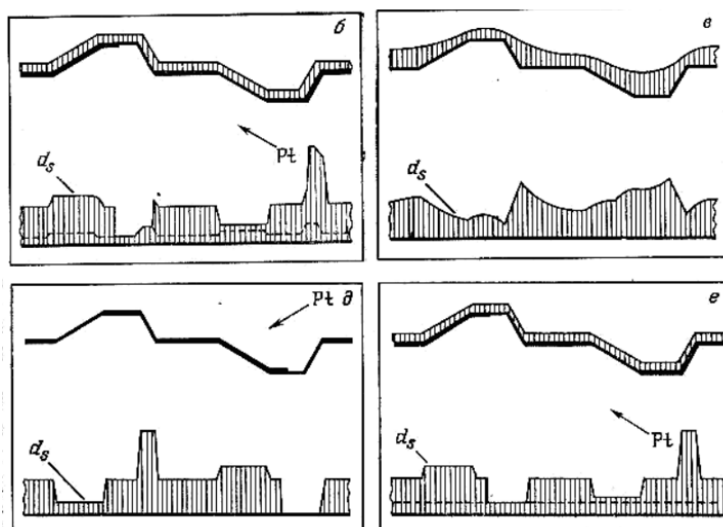


Рисунок 1.3 – Найважливіші типи реплік та відповідний їм розподіл контрасту: в – лакова плівка; д – косонапилений шар; е – подвійний шар: лакова плівка на косонапиленому шарі [3]

Дослідження фазового складу проходить завдяки хвилевій характеристиці електронів, тому вони можуть дифрагувати на решітках і інтерферувати. Це дозволяє використовувати електронні промені для вивчення фазового складу. Під час дифракції та інтерференції електронів на екрані формується електронограма (рис. 1.4). Вона складається з системи концентричних кілець або симетрично розташованих точок (рефлексів), що знаходяться на різних відстанях від центральної яскравої, але розмитої плями. Ця пляма формується електронами з нульовим порядком дифракції.

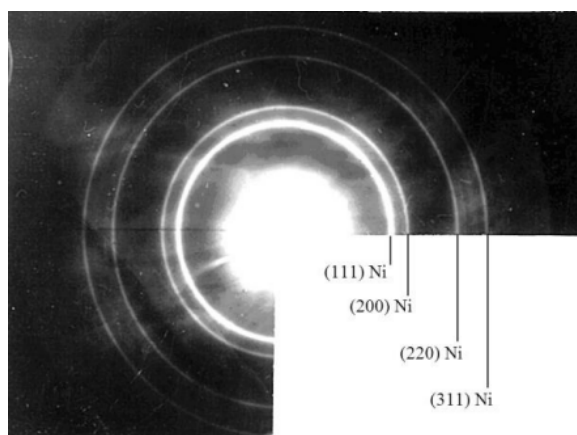


Рисунок 1.4 – Електронограма плівки нікелю

Характер електроннограм залежить від структурних особливостей досліджуваних об'єктів. Електроннограми можуть мати наступні властивості:

- 1) зовнішній вигляд, який може бути системою концентричних колець, рефлексів, дужок або безладно орієнтованих відрізків прямих;
- 2) діаметр колець або відстань від центру до рефлексу;
- 3) інтенсивність ліній (крапок або рефлексів);
- 4) їх ширина.

Пояснення виникнення тієї чи іншої електроннограми може бути наступним. Коли електрони взаємодіють з монокристалом, вони відхиляються під певними кутами ( $2\theta$ ), які залежать від кристалічних площин з різними індексами Міллера ( $hkl$ ). Монокристалічні об'єкти, включаючи монокристалічні плівкові зразки, що формуються на монокристалічних підкладках, дають точкові електроннограми (див. рис. 1.5, а). Точкова електроннограма може бути розглянута як майже незмінена проекція площини решітки на площину фотографічної пластинки. Збільшення кількості кристалів, що взаємодіють з потоком електронів, призводить до збільшення кількості точок на дифракційному зображенні (див. рис. 1.5, б).

У випадку полікристалічних об'єктів відхилення електронів площиною з певними індексами  $hkl$  відбувається у різних напрямках, але під одним і тим же кутом. В результаті геометричною сукупністю всіх відхилених паралельних площин утворюється конус. Кожен набір площин утворює окремий конус. Ці конуси мають загальну вершину та розташовані на одній осі (напрямок центрального пучка). При перетині екрана або фотопластинки конуси утворюють систему концентричних колець (див. рис. 1.5, в). Якщо присутня переважна орієнтація кристалів (текстура, епітаксійні плівки), електроннограми можуть мати вигляд коротких дуг, розташованих на концентричних колах (див. рис. 1.5, г). При багаторазовому непружному розсіюванні електронів з'являються вторинні дифракційні картини від дифрагованих променів (див. рис. 1.5, д).

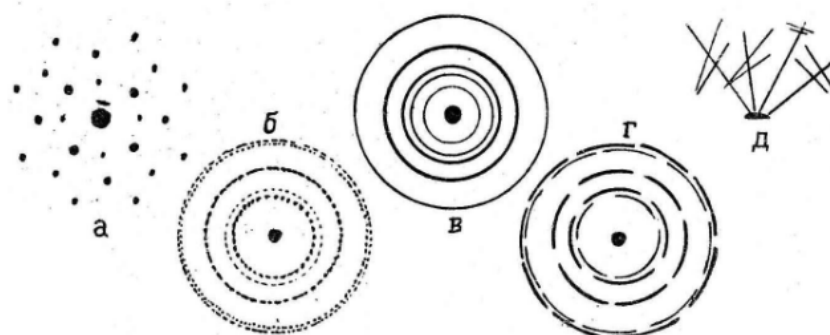


Рисунок 1.5 – Види електрограм [5]

Існує два методи зйомки електронограми: Зйомка на просвіт (рис. 1.6). При цьому методі об'єкт, що є тонкою прозорою електронною плівкою, просвічується первинним пучком. На екрані, віддаленому від об'єкта на відстань  $L$ , спостерігається дифракційна картина. Відстань  $L$  між зразком та екраном в електронографі має бути значно більшою. Це пов'язано з тим, що вся дифракційна картина, як було показано раніше, формується швидкими електронами не більше кута  $2\theta \sim 6^\circ$ . Оскільки  $\text{tg}2\theta = r / L$ , де  $r$  - радіус дифракційного кільця, а  $L$  - відстань між зразком та екраном, для отримання дифракційного кільця з радіусом  $r = 70$  мм на екрані, відстань між зразком та екраном  $L$  має бути 700 мм.

Через сильну взаємодію електронів з речовиною, товщина зразка не повинна перевищувати  $1000 \text{ \AA}$ . Це означає, що об'єктом дослідження можуть бути тонкі плівки або тонкі частини масивних об'єктів, отримані електрохімічним способом або хімічним травленням.

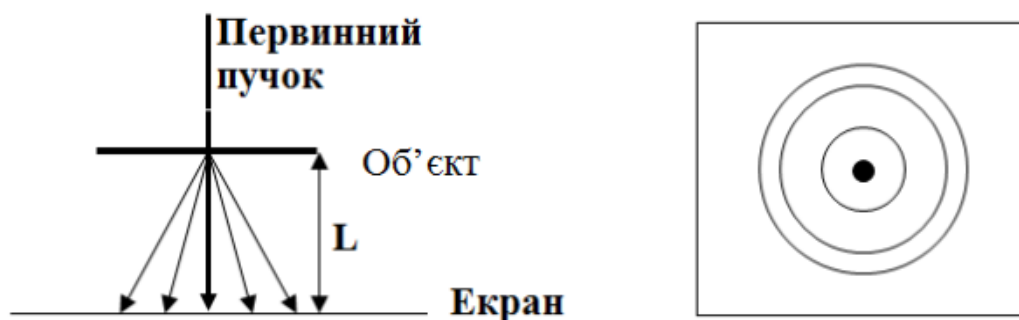


Рисунок 1.6 – Схема методу зйомки на просвіт та вид електронограми від полікристалічної плівки [5]

При цьому знятті відображення цим методом (рис. 1.7) можна отримати електроннограм від масивних зразків. Пучок електронів іде під нахилом приблизно  $1^\circ$  до поверхні зразка. На фотопластинці утворюються півкільця. Малий кут падіння електронного пучка на гладку поверхню зразка, що не перевищує  $1000 \text{ \AA}$  в глибину, забезпечує формування дифракційної картини. За наявності шорсткості на поверхні зразка дифракційна картина формується від поверхневих гребенів зразка. Первинний пучок не відображається на електроннограмі, оскільки він поглинається об'єктом.

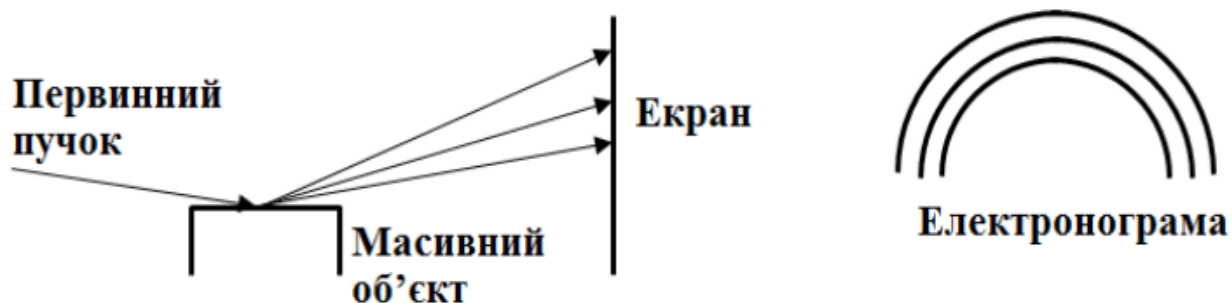


Рисунок 1.7 – Схема методу зйомки відображення та вид електроннограми від масивного полікристалічного зразка [5]



## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Як відомо, електронна мікроскопія – сукупність електронно-зондових методів дослідження мікроструктури твердих тіл, їх локального складу за допомогою електронних мікроскопів, тобто приладів, в яких для отримання збільшених зображень використовують електронний пучок – потік електронів. Електронна мікроскопія включає також методики підготовки досліджуваних об'єктів, обробки і аналізу отриманої інформації. Розглянемо особливості методик проведення досліджень методами растрової та просвічуючої електронної мікроскопії.

#### **2.1 Методика дослідження структури і елементного складу методом растрової електронної мікроскопії**

Для дослідження структури та морфології поверхні, а також вивчення елементного складу зразків часто застосовують прилади РЕМ. Так, наприклад, для дослідження мікроструктури, визначення якісного та кількісного елементного складу використовують растровий електронний мікроскоп Jeol 7001 TTLS, зовнішній вигляд якого приведений на рис.2.1.

Принцип роботи РЕМ полягає в тому, що первинний електронний промінь, який падає на зразок, вибиває з поверхні зразка та деякої глибини різні частинки, у тому числі вторинні електрони. Отримані електрони, що вибиваються із зразка, збираються детектором і перетворюються в сигнал, який аналізується. Прилад Jeol 7001 TTLS має прискорюючу напругу  $U$  до 30 кВ та максимальну роздільну здатність 1,5 нм.

Зразки для досліджень розміщуються на предметному столику, який потім вноситься в робочий об'єм, у вакуум. Недоліком методу растрової мікроскопії є те, що зразки повинні бути струмопровідними, щоб не накопичувати заряд.

Якщо ж зразок є діелектриком, то його покривають тонкою струмопровідною плівкою срібла або алюмінію, щоб забезпечити стікання заряду з об'єкту.

На рис.2.2 приведено зображення поверхні тонкоплівкового зразка плівки сплаву  $\text{Co}_{52}\text{Ag}_{48}$  товщиною  $d = 35$  нм [13]. Як видно з зображення наноструктури плівки, прилад Jeol 7001 TTLS має досить високу роздільовальну здатність. На знімку видно, що у сплаві формуються гранули, розмір яких менше 20 нм.

Існує потреба у визначенні елементного складу зразків і тому прилади РЕМ досить часто оснащені додатковою приставкою для енергодисперсійного аналізу зразків. Так наприклад, даний прилад оснащений приставкою фірми Oxford Instruments для отримання EDAX. Отриманий енергодисперсійний спектр надає інформацію про якісний аналіз зразків, тобто дозволяє встановити елементний склад зразка, а за необхідності і концентрацію компонентів у вагових і атомних відсотках. Сканування з певної ділянки площі, вздовж лінії або у довільній точці зразка дозволяє провести розрахунок концентрацій компонентів – тобто провести кількісний аналіз.

На рис.2.3 приведено енергодисперсійний рентгенівський спектр від зразка плівкового сплаву на основі кобальту і срібла на підкладці з полікристалічного кремнію. Як видно зі спектру – концентрація кобальту у зразку становила 33 ат. %.

Автор роботи [13] виконав дослідження елементного складу зазначеного зразка на EDAX та розраховував за співвідношенням:

$$c_1 = \frac{D_1 d_1 \mu_1^{-1}}{D_1 d_1 \mu_1^{-1} + D_2 d_2 \mu_2^{-1}} \quad \text{та} \quad c_2 = \frac{D_2 d_2 \mu_2^{-1}}{D_1 d_1 \mu_1^{-1} + D_2 d_2 \mu_2^{-1}},$$

де  $D$  і  $\mu$  – густина і молярна маса матеріалу кожного компоненту, відповідно.

Виміряна концентрація елементів плівки сплаву з допомогою EDAX співпала з розрахунковим значенням концентрацій. Різниця між значеннями становила близько 3-5 %, що є похибкою експерименту.

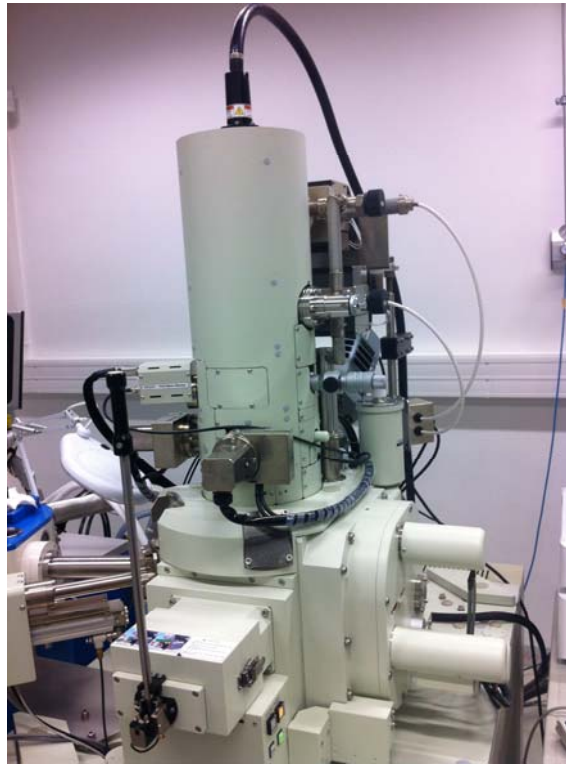


Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд растрового електронного мікроскопу Jeol 7001 TTLS

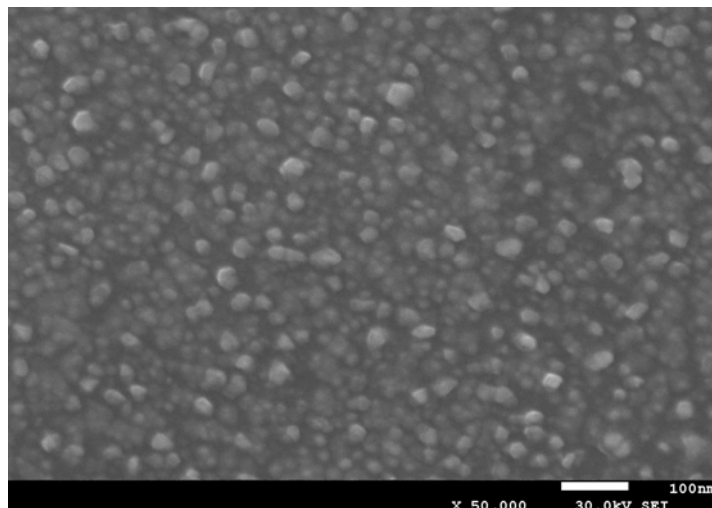


Рисунок 2.2 – Зображення наноструктури плівки сплаву Co<sub>52</sub>Ag<sub>48</sub> [13]

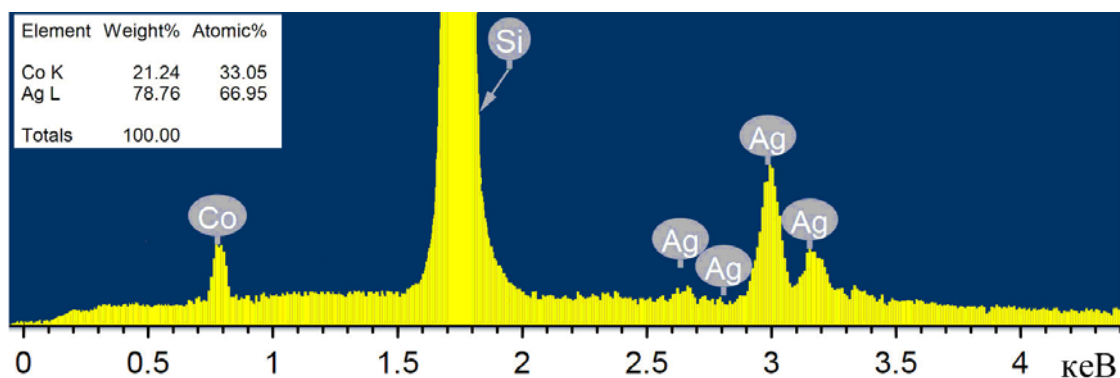


Рисунок 2.3 – Енергодисперсійний спектр від зразка плівкового сплаву на основі Co і Ag на підкладці з полікристалічного кремнію [13]

## 2.2 Методика дослідження структури і фазового складу плівкових зразків методом просвічуючої електронної мікроскопії

У розділі 3 даної кваліфікаційної роботи приведені результати досліджень структури і фазового складу плівкових зразків. Дані дослідження були проведені на просвічуючому електронному мікроскопі ПЕМ-125К (рис.2.4).

Прилад ПЕМ-125К - просвічуючий електронний мікроскоп, який має високу роздільну здатність. Прилад дозволяє досліджувати мікроструктуру і фазовий склад об'єктів в нанотехнологіях, мікроелектроніці, біології, медицині та ін., а також спостерігати і робити знімки зображення об'єктів в широкому діапазоні збільшень, отримувати дифракційні картини, досліджувати об'єкти при їх обертанні та нагинанні за допомогою гоніометра. Дослідження на даному приладі можна виконувати у різних режимах роботи: світлопольному і темнопольному режимах зображення, режимі мікродифракції та мікродифракції з малого участку.

Дослідження структури та фазового складу плівок проводять на вільних плівках, попередньо напилених на свіжосконденсовані плівки вуглецю, що препаровані на мікроскопічну сітку із Cu або Pd з розміром комірки  $50 \times 50$  мкм.

При роботі на мікроскопі ПЕМ-125К у світлопольному режимі можна отримати зображення структури плівкового зразка товщиною до  $d < 100$  нм, а також електроннограми, за якими визначають фазовий склад зразків.



Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд приладу ПЕМ-125 К

- 1 - станина приладу; 2 - колона; 3 - камера спостереження і реєстрації;  
4 - вакуумна система; 5 - високовольтний генератор; 6 - блок живлення лінз;  
7 - комп'ютер

Розглянемо методику розшифровки електронограм для визначення фазового складу зразків. Методика розшифровки електронограм полягає у наступному. Спочатку розраховують постійну приладу ( $C$ ) за допомогою еталонного зразка плівки Al з відомими міжплощинними відстанями.

Обробка отриманих електронограм полягає у вимірюванні діаметрів кілець у двох взаємно перпендикулярних напрямках, розрахунок міжплощинних відстаней ( $d_{hkl}$ ) та параметрів решітки ( $a_{hkl}$ ):

$$d_{hkl} = \frac{D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0}{D_{hkl}}, \quad (2.1)$$

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.2)$$

де  $d_{hkl}^0$  – міжплощинні відстані для плівки еталону;

$D_{hkl}, D_{hkl}^0$  – діаметри дифракційних кілець невідомого та еталонного зразків;

$h, k, l$  - індекси Міллера.

При інтерпретації результатів розшифровки електронограм використовувалися відомі табличні дані про величину міжплощинних відстаней та відносну інтенсивність ліній на дифрактограмах для масивних зразків.

## РОЗДІЛ 3

### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

У даному розділі проведено аналіз результатів досліджень структурно-фазового стану плівкових систем. Обробка знімків була виконана з використанням прикладних програм для обробки зображень та електронограм. Наприклад, були застосовані: ImageJ - програма для побудови гістограм та прикладна програма, написана на Lab View, для розрахунку фазового складу зразків отриманими за методом ПЕМ електронограмами.

#### **3.1 Застосування програми ImageJ для обробки результатів дослідження структурного стану плівкових зразків**

Структурний стан та фазовий склад матеріалів визначають їх фізичні властивості. Одні і ті ж матеріали, знаходячись у різному структурному стані (аморфному, монокристалічному або полікристалічному) проявляють по різному магнітні, магніторезистивні, електрофізичні, механічні та інші властивості.

Для отримання інформації про структурний стан матеріалів необхідно побудувати гістограми залежностей розміру кристалів або гранул від їх кількості на певній ділянці площі зразка. Для цього, використовуючи знімок структури, отриманий методом ПЕМ, будують вищезазначені гістограми.

Для обробки зображень наноструктури плівок можна використовувати спеціальні програми, наприклад, Image Tool або ImageJ. ImageJ - це загальнодоступна, заснована на мові Java програма для аналізу та обробки зображень, розроблена в National Institutes of Health. ImageJ був створений з відкритою архітектурою, що забезпечує розширюваність за допомогою плагінів Java, а також макросів, що записуються. Користувальницькі модулі отримання, аналізу та обробки можуть бути написані за допомогою вбудованого редактора ImageJ та Java компілятора. Плагіни, написані користувачами уможливають вирішення багатьох завдань аналізу та обробки зображень, дозволяють проводити

тривимірну візуалізацію в діапазоні від клітин до рентгенологічних зображень, проводити автоматичні порівняння аж до створення автоматизованих систем вивчення, наприклад, у гематології. Архітектура плагінів ImageJ та вбудована в програму система розробки робить цю платформу дуже популярною для роботи та викладання аналізу та обробки зображень.

Розглянемо більш детально алгоритм вимірювання розмірів частинок (гранул, кристалів) за допомогою програми ImageJ.

На рис. 3.1 показано скриншот діалогового вікна програми ImageJ.

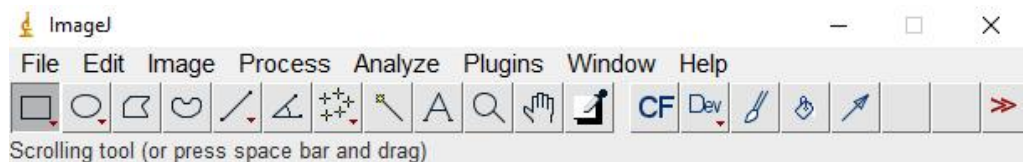


Рисунок 3.1 – Скриншот програми ImageJ

У меню File програми необхідно відкрити зображення – мікроснімок структури (рис.3.2). Зображення повинно бути збереженим у форматах tiff, jpeg, bitmap, psx, png або raw.

Для отримання інформації про розмір кристалів або гранул необхідно провести калібровку області зображення. Для цього потрібно провести лінію відомої нам довжини і в меню налаштування (Analyze) вибрати SetScale. Як таку лінію вибираємо маркер, який зазвичай знаходиться в правому нижньому кутку мікроснімку. У діалоговому вікні програми (рис. 3.3) необхідно внести потрібну розмірність і задати довжину лінії.

Після того як було проведено калібрування зображення, потрібно налаштувати зображення для подальшого вимірювання. Після цього можна перейти безпосередньо до вимірювання. На вкладці Analyze вибираємо Analyze Particles і в діалоговому вікні вказуємо потрібні нам параметри за якими будуть проводитися вимірювання (рис. 3.4).

Результати вимірювань зберігаються в окремому вікні, автоматично розраховується середня площа частинок, а також стандарт невідхилення.



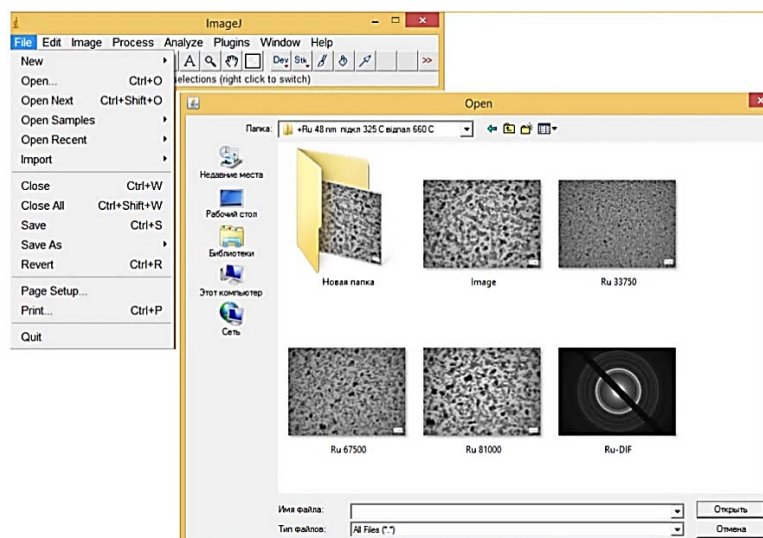


Рисунок 3.2 – Відкриття графічного файлу

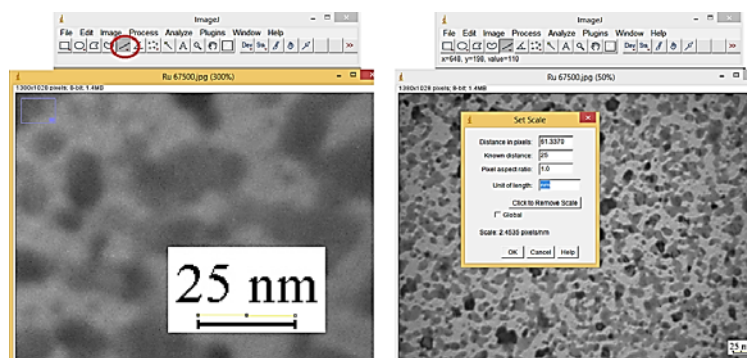


Рисунок 3.3 – Калібровка області зображення

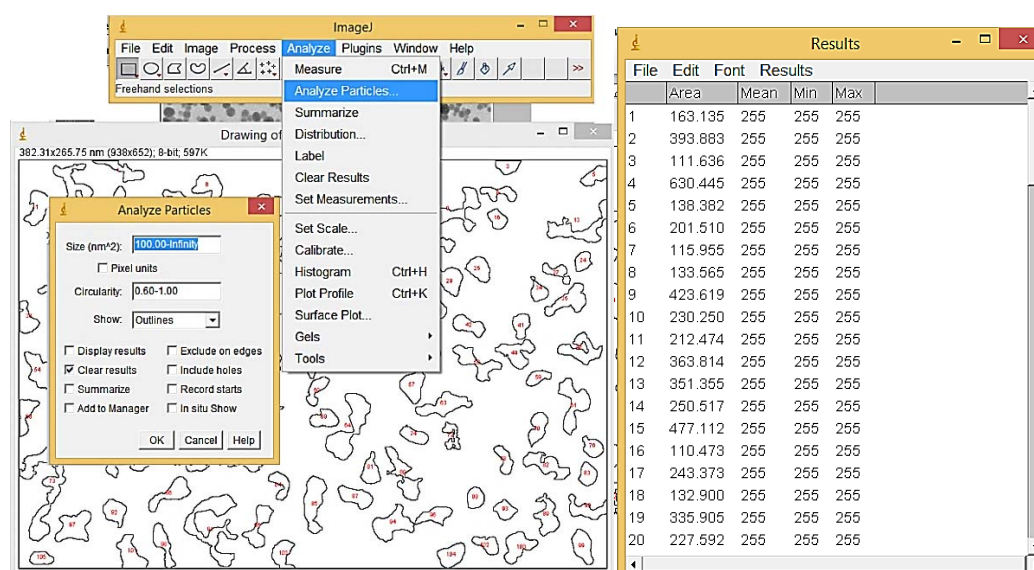


Рисунок 3.4 – Визначення розміру частинок та вікно збереження інформації

Для подальших розрахунків отримані результати можна скопіювати в будь-яку програму обробки даних – Excel, Origin, Statistica і т.д.

За допомогою цих програм можна розрахувати середній діаметр, так як ми отримуємо площу частинок, які мають форму близьку до сферичної, з формули:

$$s = 2\pi r^2$$

де  $s$  – площа;  $r$  – радіус гранули або кристалу.

На рис. 3.5 приведено знімок наноструктури від плівки сплаву на основі кобальту та срібла. Дана структура була отримана методом одночасного випаровування з двох джерел у об'ємі вакуумної установки ВУП-5М. Методика отримання зразків плівкових сплавів методом одночасної конденсації детально описана у літературі [17, 18]. Для гомогенізації зразка по об'єму було проведено його відпал у вакуумі при температурі 800К впродовж 30 хвилин.

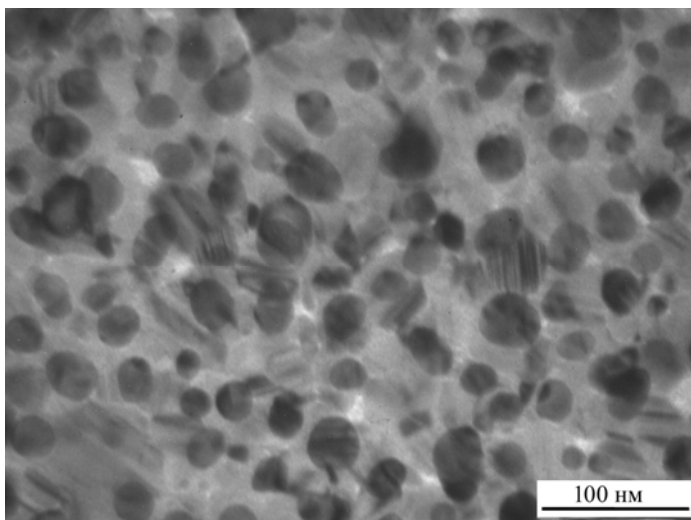


Рисунок 3.5 – Мікрознімок структури зразка плівки сплаву на основі Co і Ag, відпаленого при температурі 800К впродовж 30 хвилин. Загальні концентрації кобальту –  $c_{Co} = 60$  ат. %, срібла –  $c_{Ag} = 40$  ат.%. Товщина зразка  $d = 20$  нм

Для отримання результатів роботи проведено наступні дії. Після калібрування та виміру зображення для подальшого аналізу проведено виділення зразків за допомогою висвітлення (рис. 3.6 – 3.7) та визначено розмір частинок (рис. 3.8).

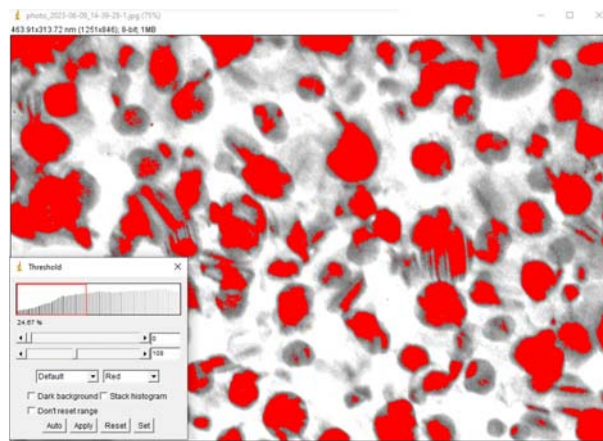


Рисунок 3.6 – Виділення зразків плівкових сплавів



Рисунок 3.7 – Отримання зображення для подальшого виміру



Рисунок 3.8 – Результати вимірювання діаметру частинок

Застосувавши програму ImageJ було отримано дані для побудови гістограми – залежність кількості гранул від їх розміру для зразка, структура якого приведена на рис.3.5.

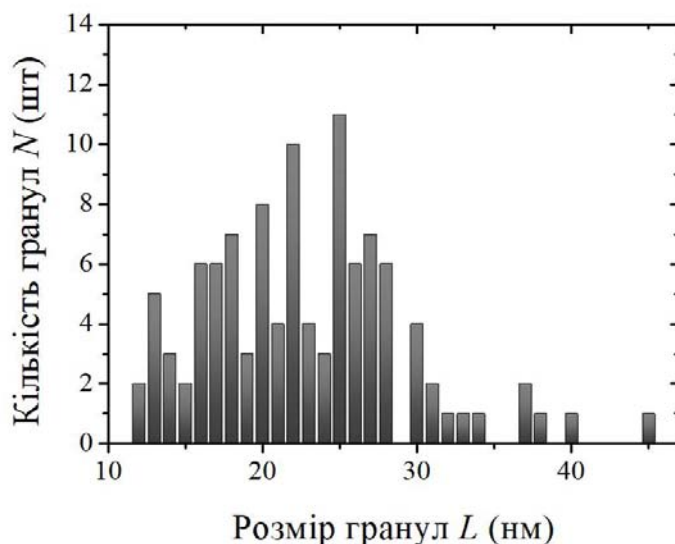


Рисунок 3.9 – Гістограма розподілу кількості гранул від розміру гранульованого плівкового сплаву на основі Co і Ag, відпаленого при температурі 800К впродовж 30 хвилин. Загальна концентрація кобальту –  $c_{Co} = 60$  ат. %

Як видно з рис. 3.9 відпалений при  $T=800K$  (впродовж 30 хвилин) зразок плівкового сплаву характеризується гранульованим станом з розміром гранул  $L$  від 12 до 45 нм, середній розмір гранул становить близько 25 нм.

### 3.2 Застосування прикладного програмного забезпечення для дослідження фазового складу плівок

Для розшифровки електроннограм, отриманих на мікроскопі ПЕМ-125 К окрім розшифровки у звичайному режимі, коли вимірювання діаметрів кілець здійснюється безпосередньо дослідником з допомогою вимірювальних інструментів, можна застосувати прикладне програмне забезпечення, написане на мові програмування Lab View. Це дозволяє збільшити швидкість визначення фазового складу зразків та точність вимірювань. Дана програма розроблена на

кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету Тищенком К.В. На рис.3.10 приведено скрин вікна даної програми.

Алгоритм роботи програми працює за загально прийнятою методикою аналізу дифракційних картин. Спочатку визначається стала приладу з використанням еталону (наприклад плівки Al товщиною  $d = 30 - 40$  нм).

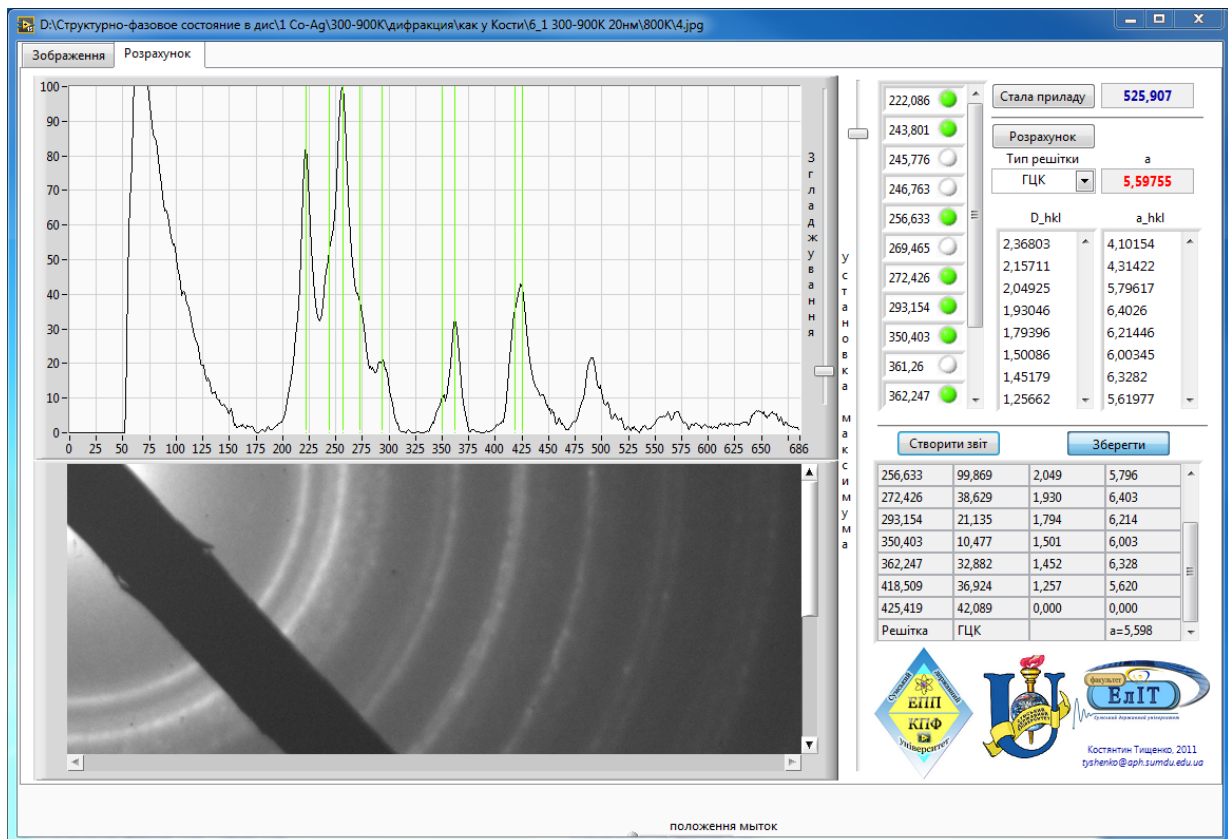


Рис. 3.10. – Зовнішній вигляд діалогового вікна програми для розшифровки електронограм та побудови дифракційного спектру

Для цього у програму завантажується зображення дифракційної картини еталонного зразка, проводиться автоматичне знаходження центру електронограми, вибираються необхідні лінії для розрахунку та проводиться розрахунок за допомогою співвідношення [13]:

$$C = D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0, \quad (3.1)$$

де  $d_{hkl}^0$  і  $D_{hkl}^0$  – міжплощинна відстань та діаметри кілець еталону відповідно.

На другому етапі проводилася розшифровка електронogram від досліджуваних зразків. Для цього проводили аналогічні дії (як і у випадку еталонного зразка). До програми завантажуються зображення, визначається центр електронogramи та обираються лінії для розрахунку. Відмінність двох етапів полягає у розрахунку міжплощинних відстаней та параметрів кристалічної ґратки безпосередньо для експериментального зразка з використанням діаметру його дифракційних кілець та сталої приладу. Розрахунок параметрів ґратки ( $a$  і  $c$ ) проводився за допомогою відомих співвідношень для кристалів кубічної та гексагональної сингоній [13]:

$$d_{hkl} = \frac{C}{D_{hkl}}, \quad (3.2)$$

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3.4)$$

$$a_{hk0} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{hk0} \sqrt{h^2 + kh + k^2}, \quad (3.5)$$

де  $D_{hkl}$  – діаметри дифракційних кілець невідомого (досліджуваного) зразка;

$d_{hkl}$  – міжплощинна відстань невідомого зразка;

$h, k, l$  – індекси Міллера.

За допомогою програмного забезпечення електронogram розкладається в спектр. Бібліотека IMAQ Vision дозволяє з високою точністю визначити положення максимуму інтенсивності дифракційної лінії.

При інтерпретації результатів розшифровки електронogram використовувалися відомі табличні дані про величину міжплощинних відстаней та відносну інтенсивність ліній на дифрактограмах для масивних металів та їх оксидів і гідридів.

З застосуванням даної програми було проведено розшифровку електронограми від зразка плівкового сплаву на основі Co і Ag, відпаленого при температурі 800К. Загальні концентрації кобальту –  $c_{Co} = 60$  ат. %, структура якого приведена на рис. 3.5. З допомогою програми електронограма була переведена у спектр, який представлений на рис. 3.12.

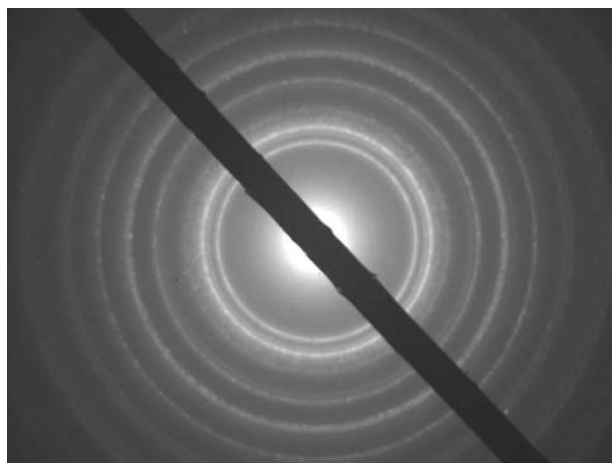


Рисунок 3.11 – Електронограма від зразка плівки сплаву на основі Co і Ag, відпаленого при температурі 800К впродовж 30 хвилин. Загальна концентрація кобальту у сплаві  $c_{Co} = 60$  ат. %. Товщина зразка  $d = 20$  нм

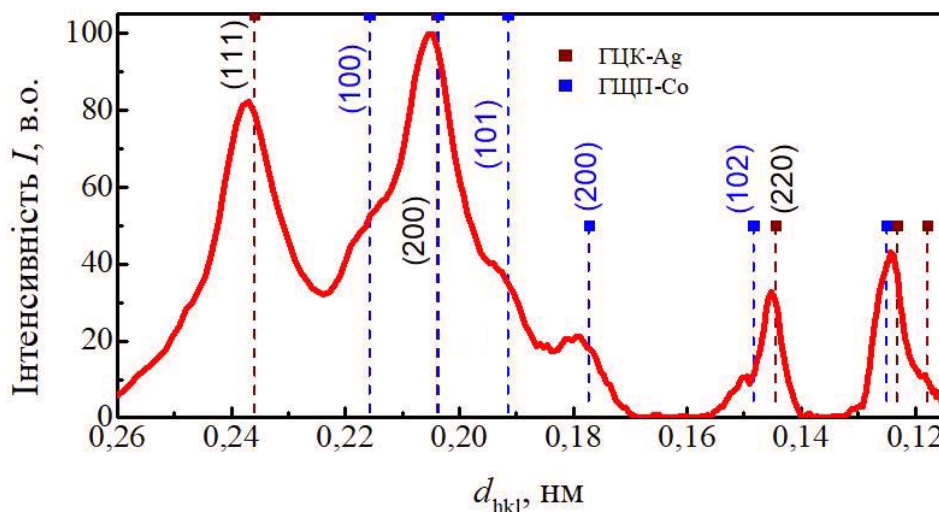


Рисунок 3.12 – Спектр дифракції від зразка плівкового сплаву на основі Co і Ag, відпаленого при температурі 800К, електронограма для якого приведена на рис.3.8

Результати інтерпретації електронोगрама та відповідного спектру представлені у табл. 3.1. Аналіз результатів розшифровки електронोगрама від плівки сплаву на основі Co і Ag товщиною  $d = 20$  нм з концентрацією кобальту  $c_{Co} = 60$  ат.% свідчить про те, що у відпаленому стані зразок має фазовий склад ГЦК-Ag + ГЦП-Co.

Таблиця 3.1

Розшифрування електронोगрама від плівки сплаву ( $d = 20$  нм) на основі Co та Ag з концентрацією  $c_{Co} = 60$  ат.% після відпалювання при  $T_{відп.} = 800$  К

№	відпалена плівка при $T_{відп.} = 800$ К				$d_{hkl}^0$ , нм
	$I$ , в.о.	$d_{hkl}$ , нм	hkl	Фазовий склад	
1	С.	0,237	111	ГЦК-Ag	0,236
2	сер.	0,216	100	ГЦП-Co	0,216
3	Д.С.	0,205	200	ГЦК-Ag	0,204
			111	ГЦК-Co	0,204
4	сер.	0,193	101	ГЦП-Co	0,192
5	сл.	0,179	200	ГЦК-Co	0,177
6	сл.	0,150	102	ГЦП-Co	0,148
7	сер.	0,145	220	ГЦК-Ag	0,145
8	сер.	0,126	110	ГЦП-Co	0,125
9	сер.	0,123	311	ГЦК-Ag	0,123

Порівняння параметрів міжплощинних відстаней з табличними і їх практично співпадання свідчить про те, що тверді розчини при відпалюванні у даному зразку не утворювалися.



## ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний огляд результатів дослідження структурного стану та фазового складу тонкоплівкових зразків методом електронної мікроскопії, характеристик тонких плівок а також сфер застосування електронної мікроскопії.
2. Розглянуто фізичні основи методів електронної мікроскопії, зокрема методу растрової та просвічуючої електронної мікроскопії. Встановлено, що перевагами РЕМ є здатність досліджувати як тонкоплівкові так і зразки в масивному стані, визначати їх елементний склад при наявності детектору. Недоліком РЕМ є можливість дослідження лише струмопровідних зразків.
3. Вивчено методика проведення досліджень структурного стану та фазового складу методом просвічуючої електронної мікроскопії.
4. З допомогою програми ImageJ проаналізовано структурний стан зразка тонкої плівки сплаву на основі Co і Ag, товщиною  $d = 20$  нм. Встановлено, що структурний стан відповідає гранулам Co розміром від 12 до 45 нм, розміщених у матриці Ag, про що свідчать результати побудови гістограми.
5. Було застосовано програмне забезпечення для визначення фазового складу термостабілізованого у вакуумі при  $T=800\text{K}$  зразка плівкового сплаву на основі Co і Ag. Встановлено, що фазовий склад зразка відповідає ГЦП-Co + ГЦК-Ag. Параметри визначених міжплощинних відстаней узгоджуються з табличними довідковими значеннями.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Калинушкін Є.П., Федоркова Н.М., Синиціна Ю.П. та ін. Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009. – 175 с.
2. Проценко І.Ю., Шумакова Н.І. «Технологія одержання і застосування плівкових матеріалів» для студентів вищих навчальних закладів. Суми: СумДУ. 2017. – 198 с.
3. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи «Вивчення структури матеріалів методом електронної мікроскопії» з курсів «Введення до нанотехнологій», «Технології і техніка нанорівня», «Наноматеріали і нанотехнології» для студентів машинобудівних спеціальностей денної та заочної форм навчання / Уклад.: Л.І. Пупань. – Харків: НТУ «ХПІ», 2011.
4. Методи дослідження структури тонких плівок : підручник / Р.В. Зайцев, М.В. Кіріченко, Л.В. Зайцева та ін. – Харків: ФОП Бровін О.В., 2021. – 320 с. ISBN 978-617-8009-16-8.
5. Бойко Б.Т., Шкалето В.І., Хрипунов Г.С., Зайцев Р.В. Фізичне матеріалознавство для мікро- та наноелектроніки: дослідження структури тонких плівок електронографічними методами. Навчальний посібник. Том 1. – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – 142 с.
6. Методи структурного аналізу матеріалів : методичні вказівки до лабораторних занять для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Матеріалознавство» галузь знань 13 Механічна інженерія спец. 132 Матеріалознавство денної та заоч. форм навч. / уклад.: О.Л. Садова, В.П. Кашицький. – Луцьк : Луцький НТУ, 2021. – 94 с.
7. Методи структурного аналізу матеріалів : метод. вказівки до викон. практичних робіт для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Матеріалознавство» галузь знань 13 Механічна інженерія спец. 132 Матеріалознавство денної та заоч. форм навч. / уклад.: О.Л. Садова, В.П. Кашицький. – Луцьк : Луцький НТУ, 2021. – 80 с.

8. Методи структурного аналізу матеріалів (Електронна мікроскопія). Опорний конспект лекцій для студентів спеціальності 104 “Фізика та астрономія”/ Укладач В.І. Сухомлин – Кам’янське: ДДТУ, 2017.- 76 с.
9. Шпетний І.О. Вплив структурно-фазового стану на магнітні, магніторезистивні, магнітооптичні та електрофізичні властивості гетерогенних наноструктурованих плівкових систем: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора фізико-математичних наук: спец. 01.04.11 «Магнетизм» / І.О.Шпетний – Київ, 2021. – 42 с.
10. Проценко І.Ю., Чорноус А.М., Проценко С.І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів [навч. посібник]. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264 с.
11. ImageJ User Guide - IJ 1.46r / User Interface. *RSB Home Page*. URL: <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/146-Part-IV.html>.
12. The structural-phase state and magnetoresistive properties of thin film alloys obtained by co-evaporated Cu and Co / I.O. Shpetnyi, D.M. Kondrakhova, S.I. Vorobiov, B. Scheibe, V.I. Grebinaha, D.O. Derecha, Yu.I. Gorobets, I.Yu. Protsenko // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2019. – Т. 474. – С. 624 – 631.
13. Correlation between the structural state and magnetoresistive properties of granular  $\text{Co}_x\text{Ag}_{100-x}$  alloy thin films / I.O. Shpetnyi, S.I. Vorobiov, D.M. Kondrakhova, M.S. Shevchenko, L.V. Duplik, L.V. Panina, V.I. Grebinaha, Yu.I. Gorobets, L. Satrapinsky, T. Lucinski // *Vacuum.* – 2020. – Т. 176. – С. 109329-1 – 109329-6.