

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

PANNON EGYETEM  
MŰSZAKI INFORMATIKAI KAR  
MOLEKULÁRIS- ÉS NANOTECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA

# Szemcsehatárok transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálati módszereinek fejlesztése

DOI: 10.18136/PE.2016.621

**KISS ÁKOS KOPPÁNY**

TÉMAVEZETŐ:

**DR. LÁBÁR JÁNOS**

MTA EK MŰSZAKI FIZIKAI ÉS ANYAGTUDOMÁNYI INTÉZET  
VÉKONYRÉTEG-FIZIKA OSZTÁLY

2016

*Szüleimnek,  
dr. Gyórfy Beátának és Kiss Istvánnak,  
akik mindenben támogattak.*

## Tartalomjegyzék

1. Az értekezés magyar és idegen nyelvű kivonatai (HUN, EN, GER) .....	6
Magyar nyelvű kivonat .....	6
Summary of the PhD thesis in english .....	7
Zusammenfassung der Doktorarbeit auf Deutsch .....	7
2. Bevezetés .....	8
3. Szemcsehatárok jellemzése és vizsgálata .....	11
Szemcsehatárhoz rendelt szabadsági fokok .....	11
Kis- és nagyszögű határok.....	13
Orientáció, miszorientáció és diszorientáció.....	16
Az orientáció mérése .....	21
Orientáció mérése CBED alapján a ProcessDiffraction programmal .....	22
Automatizált orientációmérés az ASTAR pásztázó/precessziós rendszer segítségével ...	24
Szemcsehatár-síkok jellemzése .....	30
Mintavastagság mérése, a vastagsági kontúrok megjelenése .....	31
Mintatartó vezérlése a megfelelő leképzés érdekében .....	35
Nagy mennyiségű mért adat feldolgozása statisztikai módszerrel: a nem-negatív mátrix faktorizációról röviden.....	38
Kísérleti és fejlesztési eszközök .....	39
4. Célkitűzések .....	41
5. Szemcsehatár-síkok irányeloszlásának vizsgálata amorf szilícium lézeres kristályosításával előállított Si vékonyrétegben .....	44
Szemcsehatár normálisának meghatározása .....	44
Kísérleti körülmények.....	47
Kísérleti eredmények.....	48
6. Szemcsehatárok nagyfeloldású elektronmikroszkópos vizsgálatát elősegítő szoftver fejlesztése.....	51
A szemcsehatár-sík irányának meghatározása annak vetülete segítségével és a lokális vastagság számolása .....	54
Mérési hiba a határsík dőlés és a vastagság meghatározásában.....	58
A szemcsék és szemcsehatárok detektálása .....	59
Szemcsehatárok nagyfeloldású vizsgálata.....	61
Alkalmazási példák szemcsehatárok nagyfeloldású leképzésének bemutatásával .....	63
I. példa .....	64
II. példa .....	67
III. példa .....	70

IV. példa .....	71
A bemutatott kiértékelés pontossága .....	73
7. Szemcsehatár-vetületek mérése diffrakciós adatsor alapján .....	77
NMF alkalmazása diffrakciós adatsoron .....	78
Szemcsehatár vetületének szélessége a súlyfaktorok segítségével .....	81
Kiszóró „töréspontok” szűrése .....	83
Határsík indexelése és a minta lokális vastagságának meghatározása .....	84
Kísérleti példák NMF segítségével való kiértékelésre .....	85
A diffrakciós helyzetnek és a pásztázás irányának hatása a kiértékelés pontosságára ....	86
I. példa – a mintatartó kúszásának hatása csekély .....	89
II. példa – a mintatartó kúszásának hatása maximális .....	91
A kiértékelés korlátai .....	95
Diffrakciós és más kísérleti feltételek .....	95
Hibabecslés .....	97
8. További szerkezeti jellemzők megjelenítése diffrakciós adatsoron vett kereszt-korrelációs térkép alapján .....	99
Elektron diffrakciós korrelációs térkép számítása .....	100
A jel-zaj arány növelése .....	101
Szemcsehatárok, diszlokációk és szennyeződések detektálása korrelációs térképen .....	103
Háromdimenziós struktúra megjelenítése .....	106
9. Összefoglalás .....	108
10. Tézispontok .....	110
A tézisekhez köthető publikációim .....	111
11. Hivatkozások jegyzéke .....	112
12. Köszönetnyilvánítás .....	117

# 1. Az értekezés magyar és idegen nyelvű kivonatai

**Kiss Ákos Koppány: Szemcsehatárok transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálati módszereinek fejlesztése című doktori (PhD) értekezésének kivonata**

PANNON EGYETEM, MŰSZAKI INFORMATIKAI KAR,  
MOLEKULÁRIS- ÉS NANOTECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA  
MTA EK MŰSZAKI FIZIKAI ÉS ANYAGTUDOMÁNYI INTÉZET, VÉKONYRÉTEG-FIZIKA OSZTÁLY

A dolgozat transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) való hatékony kiértékelési eljárást ismerttet adott szemcsehatár geometriai jellemzésére, azaz a határ geometriáját leíró 5 szabadsági fok mérésére. Ennek segítségével számszerűsíthetjük a szomszédos szemcsék egymáshoz viszonyított kristálytani helyzetét (miszorientációját), továbbá a határsík normálisának irányát a minta egészéhez képest, ill. ennek kristálytani indexeit a szomszédos szemcsék kristálytani rendszereiben kifejezve. Az alkalmazott kiértékelési technika előnye, hogy a szemcsehatár-sík geometriáját kihasználva a vizsgált minta lokális vastagságáról is információt kapunk. Ez vékony, változó vastagságú minták esetén igazán előnyös.

A számítógépes kiértékelés felé tett első lépésként az értekezés egy olyan, a szerző által személyi számítógépre fejlesztett programot mutat be, mely a TEM-ben az ASTAR pásztázó rendszer segítségével gyűjtött kristály-orientációs adatokat értékeli ki. A szoftver azonosítja a vizsgált területen található szemcséket és szemcsehatár-hálózatot, és kijelöli azon szemcsehatár-szakaszokat, melyek az aktuális kísérleti körülmények mellett nagyfeloldású technikákkal vizsgálhatóak. A hatékonyság érdekében kiszámolja a mintatartó szükséges döntési pozícióját és a várt (speciális) kristálytani helyzetet. Ennek a szemcsék véletlenszerű orientáció-eloszlása esetén van jelentősége, hiszen ilyen rendszerek nagyfeloldású vizsgálata számítógépes támogatás nélkül igen nehézkes.

A szerző a szemcsehatár-síkok programozható meghatározására alkalmas eljárást is ismerttet. A disszertációban igazolja, hogy a szemcsehatár-síkok vetületének (szélesség és irány) mérése lehetséges csupán az orientációtérképezés során fölvetett diffrakciós képek elemzésével. E kiértékelés a nem-negatív mátrix faktorizáció diffrakciós adatsoron való alkalmazásán alapul. A szerző együttműködő partnere (Edgar F. Rauch) segítségével igazolja, hogy a kereszt-korreláció számítás eszközével – szintén csupán a diffrakciós adatsor kiértékelésével – további kvalitatív információt kaphatunk a mintáról. Ez szemcse- és fázishatárok, valamint diszlokáció vonalak hatékony (hagyományos leképezés lehetőségeket meghaladó) megjelenítését jelenti.

**Summary of the PhD thesis, titled “Development of characterization methods for grain boundaries using transmission electron microscopes”,  
written by KISS, Ákos Koppány**

UNIVERSITY OF PANNONIA, FACULTY OF INFORMATION TECHNOLOGY,  
DOCTORAL SCHOOL OF MOLECULAR- AND NANOTECHNOLOGIES  
*INSTITUTE OF TECHNICAL PHYSICS AND MATERIALS SCIENCE (MTA EK MFA),  
THIN FILM PHYSICS DEPARTMENT*

The thesis presents methods, which facilitate the full geometrical characterization of grain boundaries (GB) by transmission electron microscope (TEM). A PC-software developed by the author is presented, which evaluates orientation data, and makes possible the application of high resolution techniques on the GBs in samples with arbitrary orientation distribution. The thesis also presents mathematical tools applied to the diffraction data (originally collected for orientation mapping), which provides additional information of the sample. Thus on the one hand the determination of the GB-planes becomes programmable by measuring the GB-projection automatically. On the other hand features (such as grain-, phase-boundaries or dislocations) can be highlighted more efficiently than by common TEM-techniques. (The author is thankful to the contribution of Edgar F. Rauch)

**Zusammenfassung der Doktorarbeit mit dem Titel „Entwicklung der Charakterisierungsmethode für Korngrenzen mit der Verwendung von Transmissionselektronenmikroskop“, geschrieben von KISS, Ákos Koppány**

Die Doktorarbeit präsentiert die Methode, womit die Geometrie der Korngrenzen (KG) mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) einfach charakterisiert werden kann. Ein PC-Software entwickelt von dem Autor wird präsentiert, das Orientierungsdaten bewertet und die Anwendung der hochauflösenden Methode in Proben mit randomisierter Orientierungsdistribution ermöglicht. Die Doktorarbeit präsentiert auch mathematische Werkzeuge, die an den Beugungsdaten (ursprünglich zur Orientierungskarte gesammelt) angewendet werden und zusätzliche Informationen über die Probe bieten können. So auf der einen Seite kann die Bestimmung der Ebene der KG – mit Hilfe der automatisierten Messung der KG-Projektion automatisiert durchgeführt werden. Auf der anderen Seite können Kennzeichen (sowie KG, Versetzungen) besser als mit häufigen TEM-Techniken – betont werden. (Der Autor ist dankbar für den Beitrag von Edgar F. Rauch.)

## 2. Bevezetés

Anyagtechnológiai műveletek során rendkívül fontos föltárni az ok-okozati összefüggéseket egy adott anyag előállításának módja és a létrejött szerkezet között, továbbá a szerkezet és az adott anyag tulajdonságai között. A helyes következtetések levonása érdekében elkerülhetetlen az előállított anyagminta szerkezeti vizsgálata és jellemzése – e disszertációban polikristályos anyagrendszerek vizsgálatát megkönnyítő újszerű transzmissziós elektronmikroszkópos technikák fejlesztését mutatjuk be, alkalmazásukat példákkal illusztrálva.

A polikristályos anyagok felhasználás szempontjából releváns tulajdonságait – mint többek között az elektromos vezetőképességet, korrózióállóságot vagy keménységet – nagyban meghatározza a szerkezetük, így például a szövetszerkezet, az átlagos szemcseméret, a szemcsék orientáció eloszlása, az egyes fázisok aránya és szerkezete (ha több van), a szemcsék hibasűrűsége és nem utolsó sorban a szemcse- és fázishatárok tulajdonságai. Határfelületek hatékony jellemzése esetén elkerülhetetlen, hogy a minta szerkezetéről 3 dimenzióban (3D) nyerjünk információt, a fázis- és szemcsehatárok 3D jellemzése viszont igen körülményes feladat. A transzmissziós elektronmikroszkópia megfelelő minőségű minta esetén igen sokoldalú vizsgálati lehetőséget nyújt kristályos (és amorf) anyagok kvalitatív és kvantitatív analízise szempontjából egyaránt. Kézenfekvő tehát, hogy a nagy gonddal preparált minták minél szélesebb körű jellemzése érdekében a transzmissziós elektronmikroszkópia alkalmazhatósági határainak bővítésére törekedjünk. E mikroszkópos módszer transzmissziós jellegéből ered, hogy elsősorban vékony minták laterális jellemzése történhet hatékonyan, a sugár irányába eső harmadik dimenzióból származó információ nyerése igen nehézkes. Ennek megfelelően szemcse- és fázishatárok jellemzése – különösen nagyszámú határ vizsgálatát célozva – mindmáig kihívás. E disszertáció erre a fejlesztési kérdéskörre fókuszál. A disszertációban először összefoglalom a szemcse- és fázishatárok (továbbiakban csak: szemcsehatárok) geometriai és mikroszkopikus (nagyfeloldású) jellemzéséhez szükséges mérendő paramétereket, a szemcsehatárokat leíró fizikai mennyiségeket. Ismertetem az orientáció meghatározásának és a vastagság mérésének lehetséges, immár bevett (automatizált) módszereit. Szakirodalom segítségével áttekintést adok arról, hogy mely kísérleti módszerek és fejlesztések célozzák polikristályos anyagok vizsgálatát, különös tekintettel a szemcsehatárok teljes körű geometriai és nagyfeloldású vizsgálatára. Ismertetem

az általam használt mérési módszerek elvi alapjait és eszközeink működési elvét. Kiemelt fontosságú annak hangsúlyozása, hogy a határfelületekről 3 dimenzióban való információ gyűjtése, azaz a szemcsehatár-síkok irányának megbízható, gyors meghatározása különösen nehéz feladat. (A szemcsehatárokat, még ha görbültek is, szakaszonként síkokkal közelítjük). Az irodalmi áttekintésben kitérek az ezt célzó, meglévő módszerekre, ám ezek hiányosságaira is felhívom a figyelmet.

Jelen disszertációban ismertetett doktori munka kezdeti témafelvetése egyszerű: *Hogyan határozhatók meg a polikristályos anyagokban található szemcsehatárok kristálytani, geometriai adatai?* Ez a kérdés két, lényegesen különböző témát ölel fel:

1. Hatékony utat kell találnunk arra, hogy egyes, szabadon választott szemcsehatárokat vizsgálhassunk. Rutinszerű mérési eljárás szükséges a szemcsehatár geometriai jellemzésére, azaz az őt leíró 5 geometriai szabadsági fok mérésére: így megismerjük a határsík normálisának irányát, ill. ennek kristálytani indexeit a szomszédos szemcsék kristálytani rendszereiben kifejezve.
2. Olyan mérési eljárások sorát kell létrehozni, amelyekből később egy teljesen automata mérőrendszer is kifejleszthető lesz, melynek „bemenete” a vizsgálandó polikristályos minta, „kimenete” pedig a vizsgált területen lévő szemcsehatárokról gyűjtött adat. Fontos kritérium, hogy e mérési eljárás ésszerű időn belül eredményre vezessen, hiszen így lehet esély statisztikusan szignifikáns mennyiségű adat gyűjtésére. „Szemcsehatárról gyűjtött adat” alatt itt elsősorban azon geometriai szabadsági fokokat értjük, melyekkel minden síkkal közelíthető szemcsehatár (szakasz) kristálytani indexei és a szomszédos szemcsék kristálytani viszonya megadható, de látni fogjuk, hogy szemcsehatárok nagyfeloldású mikroszkópos vizsgálatához is elengedhetetlen a szoftveres „segítség”.

E disszertáció a 2. fejezetben irodalmi áttekintést ad a fenti két pontban leírtakhoz köthető mikroszkópos technikákról és fejlesztésekről, továbbá részletezi az ezek alapját adó alapvető fogalmakat és méréseket – ezek között az orientáció és ennek mérési lehetőségei a legfontosabbak. Hangsúlyozom, hogy e disszertáció feltételezi a transzmissziós elektronmikroszkóp legalapvetőbb üzemmódjainak és képalkotási mechanizmusainak ismeretét. Az ismertetett technikákkal és eredményekkel összevetve a 3. fejezetben foglalom össze célkitűzésemet, melynek megvalósítását leíró munkámat a következő négy fejezetben



ismertetem. Ezek alapján a 8. és 9. fejezetben összegzem eredményeimet és fogalmazom meg e disszertáció tézispontjait.

### 3. Szemcsehatárok jellemzése és vizsgálata

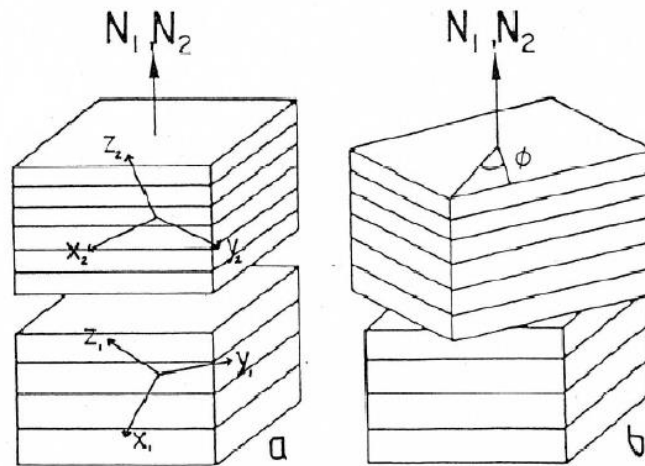
#### Szemcsehatárhoz rendelt szabadsági fokok

A szemcsehatárokat egyértelműen jellemezhetjük azok makroszkopikus és mikroszkopikus tulajdonságai, azaz geometriájuk és atomi struktúrájuk alapján (egy szemcsehatár makroszkopikus jellemzése és geometriájának leírása alatt ugyanazt értjük, a mikroszkopikus tulajdonságok az atomi szintű leírást fedik, melyhez nagyfeloldású mikroszkópia<sup>1</sup> alkalmazása szükséges). Ennek megfelelően egy síkkal közelíthető szemcsehatár (vagy határszakasz) 8 szabadsági fokkal rendelkezik, és e 8 adat ismeretében a határ teljesen meghatározott. A szemcsehatár geometriája ismert, ha tudjuk, hogy a szomszédos kristályok kristálytani orientációja mennyire tér el egymástól, továbbá ismert, hogy e szemcsékhez képest milyen a határ helyzete. Kristályszemcsék egymáshoz viszonyított orientációbeli eltérését az angol szakirodalmi nevezéktan alapján miszorientációnak hívjuk (Randle, 1993, 1997, 2001), mely magyarul „orientáció-különbségnek” felel meg. A geometriai (makroszkopikus) leírás tehát 5 paraméterrel fejezhető ki, a határ mikroszkopikus jellemzésére további 3 szolgál (így összesen a fent említett 8 szabadsági fokot kapjuk).

A geometria leírásához szükséges 5 szabadsági fokot többféleképpen megválaszthatjuk, mi az alábbi két, egymással ekvivalens leírást ismertetjük (Randle, 1993: 2. fejezet). A *határsík-séma* („interface-plane scheme”) szerint két-két adattal megadjuk a szomszédos szemcsék kristálytani koordinátarendszerében a határsík kristálytani indexeit (normált indexelés esetén 3 index két független paraméterrel megadható, így a két index-hármas összesen 4 adatot jelent). Ez köbös rendszerekben azt jelenti, hogy megadjuk a határsík normálisát az egyik és a másik, egymással szomszédos szemcsék kristálytani koordinátarendszereiben. A fennmaradó egy szabadsági fok a szemcséknek a határ síkjában való (arra merőleges tengely körüli) egymáshoz viszonyított elfordulását jellemzi (2.1 ábra). Megjegyzendő, hogy e leírás nem adja meg közvetlenül a szomszédos szemcsék egymáshoz viszonyított kristálytani helyzetét (a határsík mentén való elfordulást jellemző szög nem feleltethető meg az egyik szemcsét a másikba átvivő forgatási transzformációnak!), azonban közvetlenül megadja a határsík kristálytani indexeit az egyik és a másik szemcsében.

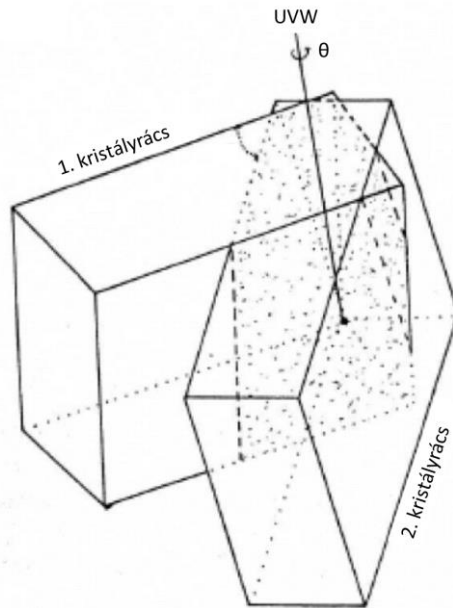
---

<sup>1</sup> Az atomi szintű leképezés feltétele a legmodernebb, gömbi hiba-korrigált elektronmikroszkópia alkalmazása. E disszertációban nagyfeloldás alatt rácsfeloldású leképezést értek, mely a képalkotás szempontjából az előbbinél gyengébb kritériumokat támaszt, ám az általam a későbbiekben bemutatott módszertani fejlesztések szempontjából mégis hasonló.



2.1 ábra. A határsík-séma jellemző adatainak szemléltetése: a határsík (normált) indexei az egyik és másik szemcsében kifejezve ( $N_1, N_2$ ) és a fennmaradó szabadsági fokot, a határsík menti elfordulást jellemző szög ( $\Phi$ ). (A kép forrása: Randle, 1993, „Figure 2.1”)

A miszorientációs-sémának („misorientation-scheme”) megfelelően megadjuk a határsík normálisát az egyik szemcsében, továbbá egy irányt és egy szöget, mely tengely körüli, a megadott szögű forgatással e szemcsé pontosan átforgatható a másik szemcsébe. Látható, hogy e leírás közvetlenül megadja a szomszédos szemcsék kristálytani viszonyát, ennek megfelelően elég csak az egyik szemcsében ismernünk a határsík indexeit. Ha csupán a szemcsék egymáshoz viszonyított orientációjára vagyunk kíváncsiak, akkor az ezt leíró forgatást – a miszorientációt – egy forgástengely és egy szög segítségével adjuk meg. Ehhez elég 3 paraméter (2+1, azaz a forgástengely és a szög) rögzítése, a határ helyzetének megadásához további 2 paraméterre van szükség. Mivel a miszorientációt jellemző forgástengely maga a forgatás során nem fordul el, ezért értelemszerű, hogy ennek iránya és indexei mindkét szemcsében ugyanazok (2.2 ábra). A gyakorlatban legtöbbször egy szabadon választott (laboratóriumi) koordináta-rendszerben fejezzük ki a szomszédos szemcsék orientációit és a határsík normálisát. A határsík normálisának és az orientációs adatoknak az ismeretében a miszorientáció és a határsík indexei (az egyes szemcséknek megfelelően) számolhatóak.



2.2 ábra. A miszorientációs séma jellemző adatainak szemléltetése: az orientáció-különbséget a (normált) UVW indexekkel jellemzett tengely körüli  $\theta$ -szögű forgatás írja le (a határsíkot itt nem jelöljük). (A kép forrása: Randle, 1993, „Figure 2.2”)

Egy szemcsehatár mikroszkopikus jellemzését adó további 3 szabadsági fok megadja, hogy két szomszédos szemcse adott miszorientáció mellett a határsík mentén egymáshoz képest milyen pozícióban találta meg egyensúlyi helyzetét. Két paraméter a szemcsehatár síkjában, egy pedig az arra merőleges transláció mértékét írja le (adott irányú határsík esetén). A rácspériodicitásból következik, hogy e mikroszkopikus jellemzést adó szabadsági fokok a rácsparáméternél nem nagyobb elmozdulás nagyságrendjébe esnek; fizikai jelentőségük akkor nagy, ha a rács elemi celláját több – főként, ha különböző – atom alkotja.

### Kis- és nagyszögű határok

A kis- és nagyszögű határok megkülönböztetése a miszorientációs séma szerinti, a szomszédos szemcsék viszonyát leíró (rácsszimmetriát figyelembe véve legkisebb) forgatási szög alapján történik. Általánosan elfogadott konvenció szerint (Randle, 1993, 3.2.3 fejezet) kisszögű határnak minősül az a szemcsehatár, mely esetén a szomszédos szemcsék közti miszorientációs viszony legfeljebb  $10\text{-}15^\circ$ -os forgatással leírható. E definíciónak tekinthető állítás alapja, hogy egy kisszögű határ modellezhető a szemcsehatáron sorakozó diszlokációk által okozott rácstorzulással: minél sűrűbben sorakoznak a diszlokációk, annál nagyobb a

szemcsehatárhoz rendelt miszorientáció szöge ( $\delta$ ). Ezt fejezi ki a 2.1 egyenlet, mellyel a speciális nagyszögű határok kapcsán is foglalkozunk. Ebben „ $\mathbf{b}$ ” a felsorakozó diszlokációk Burgers-vektora, „ $d$ ” pedig ezek távolsága a határ mentén. Tekintettel arra, hogy a diszlokációk Burgers-vektorai cellaparaméter nagyságrendűek (vagy annál kisebbek), továbbá a szomszédos, de még elkülöníthető diszlokációk legkisebb távolsága a 2-3 cellaparaméternyi nagyságrendbe esik, a diszlokációk hatásának tulajdonítható miszorientációs szög fokban kifejezve a 2.1 egyenlet alapján 10-15°-körüli. A nagyszögű határok nem jellemezhetők egyedileg elkülönülő diszlokációk összegével.

2.1 egyenlet

$$\delta = \nu_m = \frac{|\mathbf{b}|}{d}$$

Speciális nagyszögű szemcsehatároknak a szomszédos szemcsék miszorientációja szerinti jellemzésének régóta alapjául szolgál a CSL-elmélet (Coincidence Site Lattice – egybeeső rácspontok elmélete, Grimmer, 1974). Ennek alapja, hogy szomszédos szemcsék Bravais-rácsait elméletben, térben kiterjesztve találhatunk olyan periodikusan elhelyezkedő rácspontokat, melyeken mindkét szemcse Bravais-rácspontjai egybeesnek. Aszerint, hogy az egyik rács hány (n db.) rácspontjára jut egyetlen átfedő rácspont, nevezik az adott geometriát „ $\Sigma n$ ”-határnak. Természetesen az efféle jellemzés csupán a szemcsék relatív orientációjával van összefüggésben. A szemcsehatárok szempontjából a fizikai tartalmat az adja, hogy annak fizikai tulajdonságai összefüggésben vannak a szemcsehatárra illeszkedő CSL-rácspontok számával. Más szavakkal: egy szemcsehatáron a szomszédos szemcsék rácspontjai annál „zavartalanabban” illeszkednek egymáshoz, minél több egybeeső rácspontot érint a határsík. Természetesen egy szemcsehatár mentén, a határon és az annak közelében, a rácsperiódus megszűnése a rács torzulását eredményezheti, amely következtében atomi szintű átrendeződés következhet be (relaxáció). Így e folyamat is hatással lehet a határ menti egybeeső rácspontok sűrűségére. Különösen kedvező, ha egy szemcsehatáron kizárólag egybeeső rácspontok találhatók. (Erre jó példa az ikresedés, mely a szomszédos szemcsék közötti tükörsíkkal vagy adott tengely körüli 180°-os forgatással rendelkező orientációs viszonyt jelent: az ikerhatár gyakran párhuzamos e tükörsíkkal vagy merőleges e forgástengelyre. Ebből következik, hogy egy ilyen speciális ikerhatáron mindig egybeeső rácspontok találhatók, továbbá e határsík mindkét szomszédos szemcsében ugyanolyan típusú

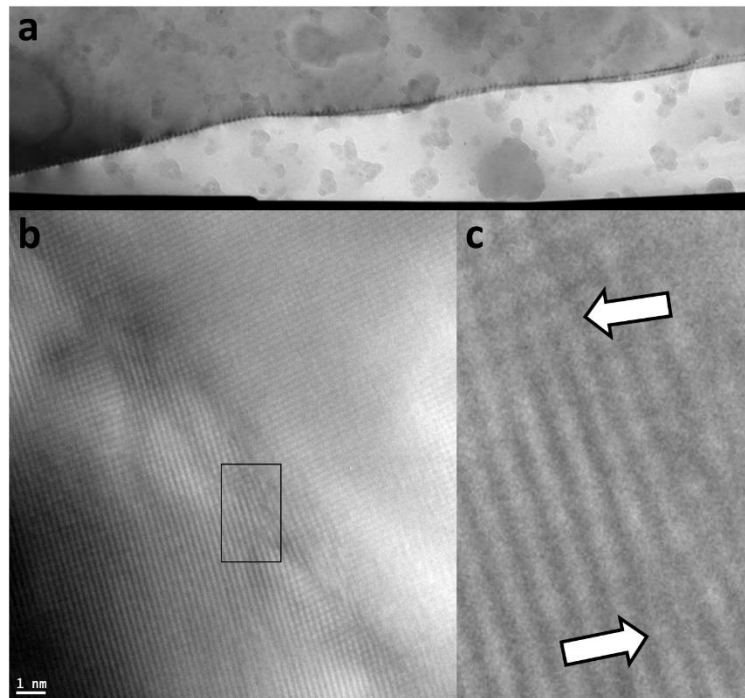
indexekkel rendelkeznek.) A CSL-elmélet sajátja, hogy a  $\Sigma$ -értékek csupán páratlan számok lehetnek ( $\Sigma 1$  esetén a miszorientáció nulla, így ez identitás transzformációnak felel meg). Továbbá, az egyes  $\Sigma$ -értékek jól meghatározott forgatási transzformációkkal egyenértékűek, azaz speciális nagyszögű miszorientációt definiálnak. A 2.1 táblázat példaként megadja, hogy egyes  $\Sigma$ -értékek köbös kristálytani rendszerekben milyen forgatási transzformációval egyenértékűek és ezek esetén melyek a lehetséges ikerhatár típusok (az ekvivalens transzformációk közül nincs az összes föltüntetve). Megfelelő, pl. köbös kristályszimmetria esetén egy adott  $\Sigma$ -értékhez tartozhat több különböző transzformáció is, melyek a rácsra nézve nem ekvivalensek, azaz ténylegesen más-más kristálytani viszonyt határoznak meg. Erre példa a 2.1 táblázat  $\Sigma 25a$  és  $\Sigma 25b$  sora. Ennek a fordítottja is igaz lehet: a szimmetriából adódóan ugyanazt a relatív kristálytani helyzetet több különböző forgatási transzformáció is leírhatja. Erre a 2.1 táblázat  $\Sigma 3$  sorában látunk példát.

2.1 táblázat. Egyes  $\Sigma$ -értékek által meghatározott forgatások köbös rendszerben, az adott miszorientációhoz tartozó lehetséges ikerhatár-síkok és a Brandon-féle maximális szögeltérés értéke. (A táblázat forrása: Randle, 1993, „Table 3.1” és „Table 3.3”)

$\Sigma$	$\Theta(^{\circ})/[U\ V\ W]$	Lehetséges ikerhatár-síkok	$v_m(^{\circ})$
3	60/[1 1 1] 70,5/[110]	{1 1 1}, {2 1 1}	8,67
25a	16,25/[1 0 0]	{4 3 0}, {7 1 0}	3
25b	51,68/[331]	{543}	3
27	1,58/[1 1 0]	{5 1 1}, {5 5 2}	2,89

A táblázat utolsó oszlopában az adott  $\Sigma$ -értékhez tartozó, az alábbiakban definiált, Brandon-féle maximális szögeltérés található. Polikristályos rendszerekben a szemcsék ritkán állnak tökéletes pontossággal valamely  $\Sigma$ -értékű helyzetben, ám az ehhez közeli pozíciók esetén is a szemcsehatárok az egzakt esetéhez hasonló tulajdonságokat mutatnak. Két szemcse relatív orientációja egy adott  $\Sigma$ -hoz közelinek tekinthető, ha az ettől való eltérés nem nagyobb a megadott szögnél. Ahogyan kis szögű ( $\delta$ ) határok modellezhetők a határ mentén sorakozó diszlokációkkal, úgy egy nagy szögű határ kis szögű ( $v_m$ ) deviációi is ugyanúgy tulajdoníthatók

diszlokációk hatásának (2.1 egyenlet). A diszlokációk közötti legkisebb távolságot (ezáltal a maximális  $v_m$  szögeltérést) az határozza meg, hogy az adott határsík és miszorientáció által meghatározott geometriában milyen sűrűn „férnek el” a (**b** Burgers-vektorral rendelkező) diszlokációk úgy, hogy azok még egymástól független kristályhibáknak legyenek tekinthetők. Az 2.3 ábrán megfigyelhetők a határon sorakozó diszlokációk, melyek valóban a határ enyhe irányváltoztatását eredményezik.



2.3 ábra. Szemcsehatáron ülő diszlokációk deformálják a szemcsehatárt. Az „a” ábrán szilícium vékonyrétegben lévő görbült szemcsehatár mentén sorakozó diszlokációk adnak jól kivehető kontrasztot a világos látóterű képen. A „b” és „c” ábrákon TiN-ben található szemcsehatár nagyfeloldású képe látható mindkét oldalon (200) típusú síkok leképzésével. A szemcsehatár „b” ábrán kijelölt részletét mutatja a „c” ábra – ezen a nyilak egy-egy szemcsehatáron ülő diszlokáció helyét mutatják.

### Orientáció, miszorientáció és diszorientáció

Az orientációt és annak mérését e disszertáció összes tézisében felhasználok, ennek megfelelően ezt és az ehhez kapcsolódó fogalmakat ismertetem ebben a fejezetben. Kristálytani terminológia szerint az orientáció megadja a matematikai viszonyt a szabadon választott derékszögű (Descartes) koordinátarendszer és a vizsgálat tárgyát képező kristály

elemi cellájához rendelt derékszögű koordináta-rendszer között. Előbbit a továbbiakban laboratóriumi rendszernek, utóbbit „kristályhoz rögzített Descartes-rendszernek” fogjuk hívni. Köbös kristály esetén a kristályhoz rögzített Descartes-rendszer megegyezik a rácsvektorok által kifeszített derékszögű koordináta-rendszerrel – orientáció alatt gyakorlatilag egy forgatási transzformációt értünk, mely a laboratóriumi rendszer és a kristályhoz rögzített Descartes-rendszer kapcsolatát írja le. Segítségével intuitív módon könnyen megjelenhet képzeletünkben az, hogy a vizsgált kristály milyen „forgatási pozícióban” áll a mintatartóban. Ennek megfelelően a kristály orientációjának megadását, mint forgatási transzformációt, leggyakrabban Euler-szögekkel vagy orientációs-mátrixsal reprezentáljuk. Kísérleteim és kiértékeléseim során a Bunge-féle „ZXZ” konvenciót és a 3x3-as mátrix-reprezentációt használtam úgy, hogy a  $(\varphi, \vartheta, \psi)$  Euler-szögek segítségével az orientációs-mátrix ( $\mathbf{O}$ ) az 2.2 egyenlet segítségével fejezhető ki. Ekkor bármely szabadon választott irány laboratóriumi-rendszerben ( $\mathbf{r}_{Lab}$ ) és kristályhoz rögzített Descartes-rendszerben ( $\mathbf{r}_{cr-Descartes}$ ) kifejezett indexei között az imént felírt orientációs mátrix az 2.3 egyenlet szerint teremt kapcsolatot.

2.2 egyenlet

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_{0,0} &= \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi \cos \theta \\ \mathbf{O}_{0,1} &= \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi \cos \theta \\ \mathbf{O}_{0,2} &= \sin \psi \sin \theta \\ \mathbf{O}_{1,0} &= -\cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \psi \cos \theta \\ \mathbf{O}_{1,1} &= -\sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi \cos \theta \\ \mathbf{O}_{1,2} &= \cos \psi \sin \theta \\ \mathbf{O}_{2,0} &= \sin \varphi \sin \theta \\ \mathbf{O}_{2,1} &= -\cos \varphi \sin \theta \\ \mathbf{O}_{2,2} &= \cos \theta \end{aligned}$$

2.3 egyenlet

$$\mathbf{O} \cdot \mathbf{r}_{Lab} = \mathbf{r}_{cr-Descartes}$$

Kristálytani rendszernek hívjuk a kristály elemi rácsvektorai által természetes módon kifeszített – a kristálytípusnak megfelelő általános – koordináta-rendszert. A kristálytani rendszerhez jól meghatározott konvenció szerint rendeljük a kristályhoz rögzített Descartes-



rendszer (Diamond, 2001): ha a rácsvektorok  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  (ezek hossza rendre  $a$ ,  $b$  és  $c$ ), az elemi cella szögei  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , akkor a kristálybeli Descartes-rendszer  $x$ ,  $y$ ,  $z$  tengelyeire fennáll, hogy

$$x \parallel \mathbf{a};$$

$y \perp x$  és  $y$  az  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  által meghatározott síkban fekszik;

$$z \parallel \mathbf{c}^*$$

A fenti kapcsolatot szemlélteti az 2.4 ábra. Egyazon irány indexeit kifejezhetjük a kristálytani ( $\mathbf{r}_{cr}$ ) és a kristálybeli Descartes-rendszerben ( $\mathbf{r}_{cr-Descartes}$ ), ezen indexek közötti kapcsolatot adja meg az  $\mathbf{M}$  mátrix az 2.4 egyenletben – az  $\mathbf{M}$  mátrix elemeit az 2.5 egyenlet mutatja.

2.4 egyenlet

$$\mathbf{r}_{cr-Descartes} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{r}_{cr}$$

2.5 egyenlet

$$\mathbf{M}_{0,0} = a$$

$$\mathbf{M}_{1,0} = 0$$

$$\mathbf{M}_{2,0} = 0$$

$$\mathbf{M}_{0,1} = b \cdot \cos \gamma$$

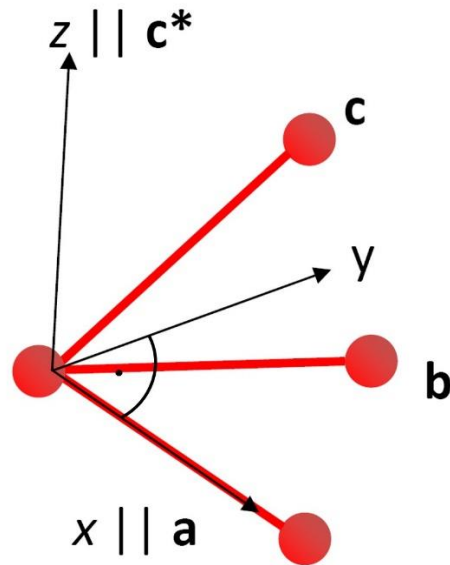
$$\mathbf{M}_{1,1} = b \cdot \sin \gamma$$

$$\mathbf{M}_{2,1} = 0$$

$$\mathbf{M}_{0,2} = c \cdot \cos \beta$$

$$\mathbf{M}_{1,2} = c \cdot \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \gamma}$$

$$\mathbf{M}_{2,2} = c \cdot \frac{\sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}}{\sin \gamma}$$



2.4 ábra A kristálytani ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ) és a kristálybeli Descartes-rendszer ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) kapcsolata.

A kristályrács szimmetriáiból adódhat, hogy a kristálytani és ezáltal a kristálybeli Descartes-rendszer meghatározása nem egyértelmű. Ez akkor lehetséges, ha egy kristályrács esetén létezik olyan (kisebb, mint  $360^\circ$ -os) térbeli forgatás, mely a kristályrácsot önmagába viszi. Elég a legegyszerűbb, köbös esetre gondolnunk: az elemi rácsvektorok a kockát meghatározó elemi cella egy csúcsában futnak össze. Csúcsonként háromféleképpen „tehetünk rá” egy kockára egy derékszögű („jobbsodrású”) koordinátarendszert – ez 8 csúcs esetén összesen 24 *különböző* lehetőség, ám a köbös szimmetria okán ezek *kristálytanilag ekvivalensek*. Ennek megfelelően kristályrendszerenként megadhatók az azok szimmetriáit leíró  $\mathbf{S}_i$  szimmetriamátrixok, melyek segítségével egy tetszőleges, kristálytani rendszerben kifejezett  $\mathbf{r}_{cr}$  irányhoz megkonstruálható az összes olyan (szintén kristálytani rendszerben kifejezett)  $\mathbf{r}_{cr}^i$  irány, melyek avval kristálytani értelemben ekvivalensek (2.6 egyenlet). Tekintettel arra, hogy az  $\mathbf{S}_i$  szimmetriamátrixok között szükségszerűen megtalálhatóak egymás inverzei (hiszen egy térbeli szimmetriacsoportot reprezentálnak), kétféleképpen gondolhatunk ezekre. Egyrészt úgy, hogy *egyazon irányt* a kristálytani koordinátarendszer többféle megválasztási lehetősége miatt *különböző* módon indexelhetünk. Másrészt úgy, hogy a kristálytani koordinátarendszer egy adott megválasztása esetén generálhatjuk azokat a *különböző irányokat*, melyek kristálytani szempontból ekvivalensek. Az 2.2/a és 2.2/b táblázatokban megadtuk a köbös és a hexagonális rácsra vonatkozó szimmetriamátrixokat – jóllehet e szimmetriák jóval kevesebb adattal is egyértelműen jellemezhetők (Hammond, 2009: Table 3.1), az alkalmazás

szempontjából e mátrixos leírás a hatékony. Itt hívom fel az olvasó figyelmét, hogy a (Randle, 1993: „Table 2.1”) táblázata tévesen sorolja föl a köbös szimmetriára vonatkozó mátrixokat: feltűnő, hogy -1 determinánsú mátrixot is megad, jóllehet pusztán forgatást leíró mátrix determinánusa +1 kell legyen.

2.6 egyenlet

$$r_{cr}^i = S_i \cdot r_{cr}$$

2.2/a táblázat. Köbös rendszer szimmetriamátrixai.

1 0 0	0 1 0	0 0 1	-1 0 0	0 -1 0	0 0 -1
0 1 0	0 0 1	1 0 0	0 0 1	1 0 0	0 1 0
0 0 1	1 0 0	0 1 0	0 1 0	0 0 1	1 0 0
0 0 -1	-1 0 0	0 -1 0	1 0 0	0 1 0	0 0 1
-1 0 0	0 -1 0	0 0 -1	0 0 -1	-1 0 0	0 -1 0
0 1 0	0 0 1	1 0 0	0 1 0	0 0 1	1 0 0
0 0 1	1 0 0	0 1 0	-1 0 0	0 -1 0	0 0 -1
0 1 0	0 0 1	1 0 0	0 1 0	0 0 1	1 0 0
-1 0 0	0 -1 0	0 0 -1	0 0 -1	-1 0 0	0 -1 0
0 -1 0	0 0 -1	-1 0 0	1 0 0	0 1 0	0 0 1
-1 0 0	0 -1 0	0 0 -1	0 -1 0	0 0 -1	-1 0 0
0 0 -1	-1 0 0	0 -1 0	0 0 -1	-1 0 0	0 -1 0

2.2/b táblázat. Hexagonális rendszer szimmetriamátrixai.

1 0 0	1 -1 0	0 -1 0	-1 0 0	-1 1 0	0 1 0
0 1 0	1 0 0	1 -1 0	0 -1 0	-1 0 0	-1 1 0
0 0 1	0 0 1	0 0 1	0 0 1	0 0 1	0 0 1
0 1 0	-1 1 0	-1 0 0	0 -1 0	1 -1 0	1 0 0
1 0 0	0 1 0	-1 1 0	-1 0 0	0 -1 0	1 -1 0
0 0 -1	0 0 -1	0 0 -1	0 0 -1	0 0 -1	0 0 -1

Mindezeknek akkor van jelentősége, amint nem pusztán egy kristály orientációját vizsgáljuk, hanem két szemcse egymáshoz viszonyított kristálytani helyzetét – ezt nevezzük miszorientációnak. A miszorientáció, mely szintén egy forgatási transzformációt takar, megadja, hogy egyik szemcse milyen tengely körüli, mekkora szögű forgatással hozható fedésbe (azonos orientációba) a másik szemcsével. Ugyan e megfogalmazás csak azonos fázisú kristályszemcsék esetén pontos, a gyakorlatban az orientáció-különbség meghatározása során mindig a vizsgált szemcsék kristályhoz rögzített Descartes-rendszereit hasonlítjuk egymáshoz

– így határozva meg az egyik rendszert a másikba vivő forgatási transzformációt. Ugyan kísérleti munkám során csupán szemcsehatárokat vizsgáltam, e megközelítés elvben ezeken túl fázishatárok jellemzésére is lehetőséget nyújt.

Tekintettel arra, hogy gyakran szimmetriai okokból a kristálybeli Descartes-rendszereket többféleképpen megválaszthatjuk, a miszorientációt leíró tengely és szög adatok is többfélék lehetnek egyazon fizikai szemcsehatár esetén (lásd az 2.2 táblázatot: egyazon  $\Sigma 3$  kristálytani viszonyhoz többféle forgatási transzformációt is feltüntettünk). Az ekvivalens forgatásokat reprezentáló miszorientációs adatok közül a legkisebb szöggel megadható diszorientációnak nevezzük. Egységes konvenció alapján így egy szemcsehatár szöge alatt a diszorientáció szögét értjük. Egy 3x3-as ( $\mathbf{R}$ ) mátrixszal reprezentálható forgatás esetén a forgatás szöge számolható a mátrixelemek segítségével. A forgatás  $\theta$  szöge az 2.7/a egyenlet alapján, a forgatáshoz tartozó tengely  $[u \ v \ w]$  indexei az 2.7/b egyenlet alapján számolhatóak (Randle, 1993) A 2.3, 2.4 és 2.6 egyenletek összevetéséből a diszorientáció szögét ( $\theta_d$ ) a 2.8/a és 2.8/b egyenletek segítségével kapjuk.

2.7/a egyenlet

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{R}_{00} + \mathbf{R}_{11} + \mathbf{R}_{22} - 1}{2}$$

2.7/b egyenlet

$$u: v: w = (\mathbf{R}_{32} - \mathbf{R}_{23}): (\mathbf{R}_{13} - \mathbf{R}_{31}): (\mathbf{R}_{21} - \mathbf{R}_{12})$$

2.8/a egyenlet

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{O}_1 \cdot \mathbf{O}_2^{-1} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{S}_i$$

2.8/b egyenlet

$$\theta_d = \min_i \theta_i$$

Itt  $\mathbf{O}_1$  és  $\mathbf{O}_2$  a két vizsgált (azonos fázisú) kristályszemcse orientációs mátrixa,  $\theta_i$  az  $\mathbf{R}_i$  miszorientációs mátrixok 2.7/a egyenlet alapján számolt miszorientáció szöge.

## Az orientáció mérése

Az orientáció mérése minden esetben azon alapszik, hogy egy kristály és az azt érő sugárzás – legyen az elektron-, neutron- vagy röntgennyaláb – kölcsönhatásának mérhető eredménye függ a kristályrács orientációjától. A nyaláb (annak hullámtermészete okán) diffraktál a

kristályrácson, majd megfelelő detektorral a diffraktált intenzitásokat és ezek irány szerinti eloszlását mérjük. A direkt nyaláb irányának, továbbá a minta és a detektor geometriájának ismeretében a vizsgált kristály orientációja számolható. Jól elkülönülnek egymástól azon technikák, melyek polikristályos anyagok orientáció-eloszlását mérik, így arról globális információt adnak, és amelyek lokális orientációs információval szolgálnak. Lokális orientációmérés esetén a nyaláb mérete sokkal kisebb, mint az átlagos szemcseméret, így az orientáció valós helyfüggéséről is képet kaphatunk, akár az egyes szemcséken belüli finom orientációváltozás is mérhetővé válhat.

Elektronsugaras vizsgálatok közül a pásztázó elektronmikroszkópokban az EBSD technika alkalmazása hatékony lokális orientációtérképezést tesz lehetővé, TEM-ben ezt konvergens sugaras elektron diffrakció (CBED – „convergent beam electron diffraction”) vagy „nanobeam” diffrakció (Cowley, 2004) segítségével valósítjuk meg. Az EBSD és a CBED alkalmazása során kapott diffrakciós mintázatok tökéletesen párhuzamba állíthatók: előbbi, azaz a visszaszórt esetben „pseudo-Kikuchi” térképről, utóbbi, tehát transzmissziós esetben Kikuchi-térképről beszélünk. Ezek fizikai háttere és kiértékelési procedúrái is igen hasonlóak. Tekintettel arra, hogy a 4. fejezetben leírt mérések során az orientációt CBED segítségével mértük, a többi fejezetben (5-7.) pedig „nanobeam” technikával, e kettőt ismertetjük részletesen.

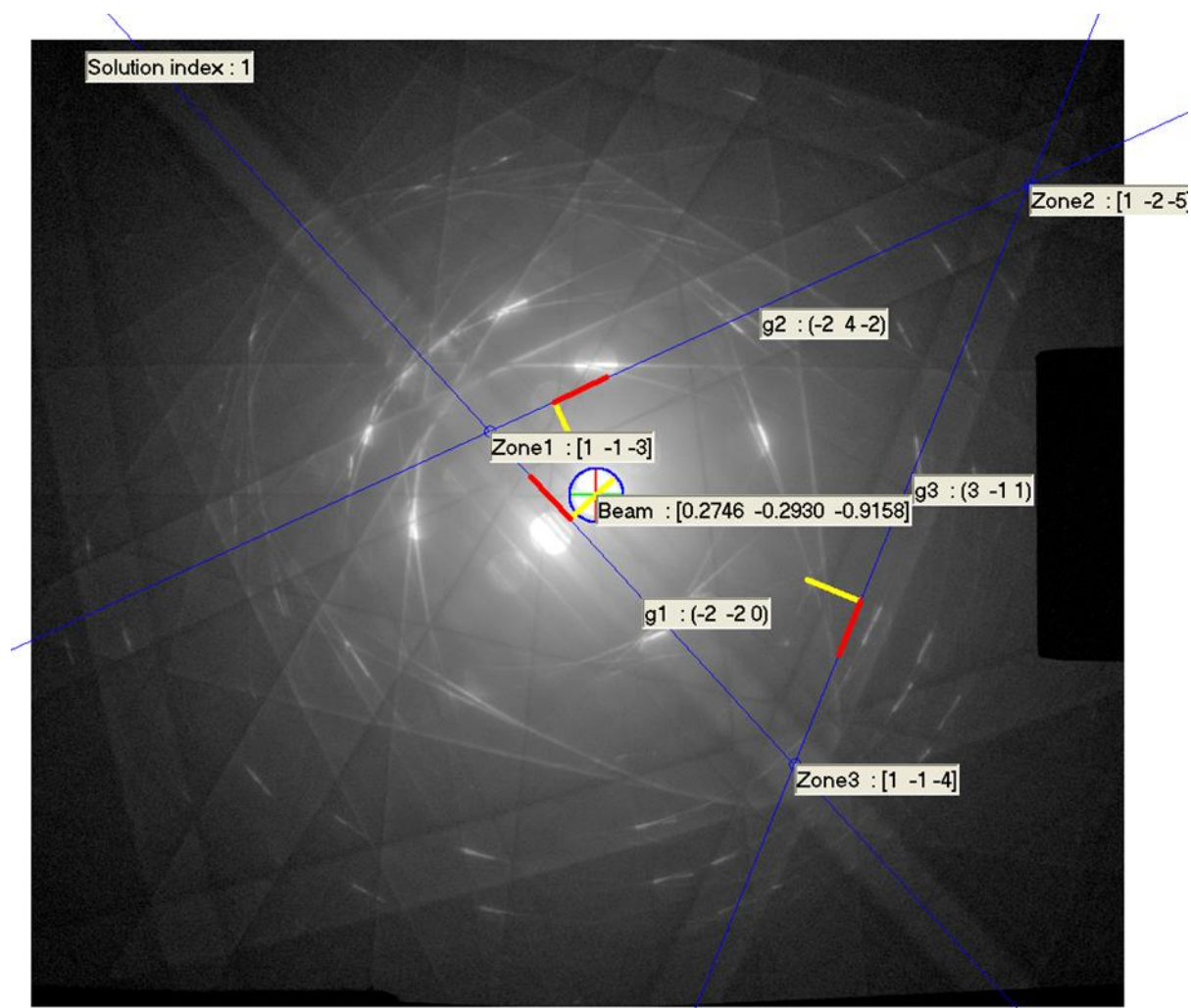
### Orientáció mérése CBED alapján a ProcessDiffraction programmal

A ProcessDiffraction szoftver (Lábár, 2005) CBED felvételek kiértékelését segíti. Működésének alapja, hogy a CBED felvétel segítségével három lineárisan független kristálytani irányt azonosítunk, melyeket a képhez rögzített koordinátatengelyekhez viszonyítunk – így az orientáció a diffrakciós kép által definiált (laboratóriumi) rendszerhez képest könnyen számolható. A képhez rögzített koordinátarendszer általános „mikroszkópos konvenció” szerint az alábbi (ezt alkalmaztam e disszertációban leírt összes orientációmérés során):

- x-tengely: a képsíkban vízszintesen jobbra mutató irány
- y-tengely: a képsíkban függőlegesen fölfelé mutató irány
- z-tengely: a képsíkra merőlegesen, a szemlélővel szembe mutató irány (az x- és y-irányokkal összhangban jobbsodrású rendszert alkotva).

Megjegyzendő, hogy e „mikroszkópos konvenció” a legtöbb esetben eltér a digitális képfeldolgozás során alkalmazott konvenciótól, hiszen több képfórmátum szerint az  $y$ -tengely a képsíkban függőlegesen lefelé mutat.

Egy CBED felvétel sikeresen kiértékelhető a ProcessDiffraction programmal, ha a felvételen a program számára egyértelműen ki tudjuk jelölni a direkt nyaláb helyét (ez csak igen ritka esetben okozhat nehézséget, pl. ha egy közeli diffrakciós korong annyira erős, hogy nem egyértelmű, melyik is a direkt nyaláb), továbbá három sötét-világos Kikuchi-vonalpárt (vagy három Kikuchi-sávot), melyek egy háromszöget alkotnak. Miután ezeket kézzel nagy pontosságra törekedve kijelöltük, a felvétel kalibrációi (kamerahossz, pixelméret), továbbá a vizsgált kristály szerkezetét leíró adatfájl segítségével a program megadja, hogy e Kikuchi-vonalpárok mely kristálytani síksereghez tartoznak és, hogy a kijelölt vonalpárok által alkotott háromszög csúcsai mely zónatengelynek felelnek meg. A direkt nyaláb helyének e csúcsoktól való távolságai alapján – ami a valóságban a sugár e zónairányokkal bezárt szögeinek felelnek meg – a program meghatározza, hogy a direkt nyaláb milyen kristálytani irányt határoz meg. Ezt azonosítja a fotó koordinátarendszerének  $z$ -tengelyével. Ezután a fotó oldal egyenesének irányát –  $x$ - és  $y$ -tengelyek – is hasonló módon kristálytani irányoknak felelteti meg: innen a kristály orientációs mátrixa –megfelelő normálást követően – azonnal adódik. E kiértékelést az 2.5 ábra szemlélteti.



2.5 ábra. Transzmissziós CBED felvétel kiértékelése orientáció meghatározás céljából. A kiértékelés alapjául szolgáló Kikuchi-vonalpárok középvonalát kékkel jelöltük. Föltüntettük  $e$  vonalpárokhoz tartozó reflexiókat (**g1**, **g2**, **g3**), a metszéspontjukhoz tartozó zónairányokat (**Zone1**, **Zone2**, **Zone3**) és a direkt nyalábnak megfelelő kristálytani irányt (**Beam**).

Automatizált orientációmérés az ASTAR pásztázó/precessziós rendszer segítségével

Ugyan a pásztázó elektronmikroszkópos EBSD technika hatékony automatizált orientációtérképezést tesz lehetővé, az egyre növekvő érdeklődés a nanométeres mérettartományba eső kristályszemcsék iránt feltámasztotta az igényt arra, hogy TEM-ben is – annak nanométeres felbontását kihasználva – az EBSD technikákéhoz hasonló automatizált orientációmérési eljárás legyen elérhető (Rauch, 2005, 2008, 2010, 2014). A kereskedelmi forgalomban lévő ASTAR pásztázó/precessziós rendszer a legtöbb transzmissziós

mikroszkópra utólag is főszerelhető, s „nanobeam” diffrakció segítségével a fenti igényt kielégíti.

Működése diffrakciós felvételek gyűjtésén és kiértékelésén alapul. Az adatgyűjtés a TEM „nanobeam” üzemmódjában történik: az elektronnyaláb igen kis pontba fókuszált, mégis annak konvergenciája elhanyagolható, így az párhuzamos nyalábnak tekinthető. Ennek megfelelően a sugár és a minta kölcsönhatásának laterális kiterjedése – melyet tehát a nyaláb keresztmetszete, azaz a foltméret határoz meg – igen kicsi (5-10 nm, vagy még kevesebb), ez pedig az EBSD technikák esetén megszokott felbontáshoz képest majdnem egy nagyságrendi javulást jelent. A nyaláb elhanyagolható konvergencia-szögének köszönhetően pontdiffrakciót kapunk, a rendszer ezek alapján határozza meg az orientációt. Ez a vizsgált kristálystruktúra és a kísérleti körülmények ismeretében szimulált diffrakciókkal való összehasonlítás segítségével valósul meg, nem úgy, mint a CBED-n alapuló módszer esetén, ahol is az egyes diffrakciós felvételek direkt kiértékelése történik. A diffrakciók szimulálása az ismert (lehetséges) kristálystruktúra alapján (és egyéb kísérleti paraméterek ismeretében, mint pl. a gyorsító feszültség, szórási szög, kettős szórás figyelembevétele) történik, jellemzően egy fokos lépésenként minden lehetséges orientáció mellett. Azt, hogy az orientációs tér mekkora részét kell szimulációval lefedni, a vizsgált kristálystruktúra szimmetriái szabják meg: minél nagyobb a minta tércsoport-szimmetriája, annál szűkebb a fizikailag nem-ekvivalens orientációkat tartalmazó halmaz, azaz az aszimmetrikus egység szögtartománya. A kis orientációkülönbségek mellett generált diffrakciók egy diffrakciós adatsort képeznek: az orientációtérképezés során minden egyes mért diffrakció ezen adatsor elemeivel összevetésre kerül: a kiértékelő szoftver egyszerű képi kereszt-korrelációt számol egy adott mért diffrakció és a szimulált diffrakciós sor minden egyes elemével külön-külön. A kereszt-korreláció számítás eredményeképp adódó korrelációs index (2.9 egyenlet) annál nagyobb, minél nagyobb az egyezés mértéke a vizsgált két kép között: egy mért diffrakcióhoz azt az orientációt rendeli a szoftver, amelyhez tartozó szimulált diffrakciós felvétellel számolt korrelációs index a legnagyobb.

2.9 egyenlet

$$c = \frac{\sum_{x,y} \mathbf{M}(x,y) \mathbf{S}(x,y)}{\sqrt{\sum_{x,y} (\mathbf{M}(x,y))^2} \sqrt{\sum_{x,y} (\mathbf{S}(x,y))^2}}$$



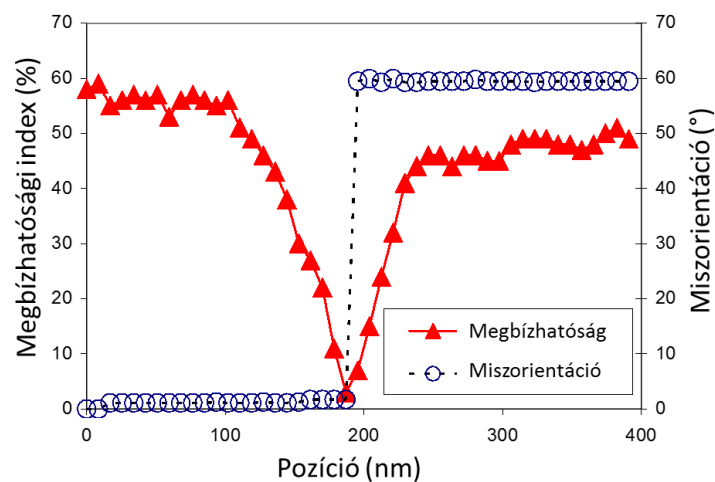
Itt  $c$  a korrelációs index,  $M$  a mért,  $S$  a szimulált diffrakciós mintázat pixelenkénti intenzitásmátrixa, ezek pixel-koordinátái  $x$  és  $y$ .

Az orientáció meghatározása mellett igen fontos kísérleti paraméter a kiértékelés megbízhatóságát jellemző megbízhatósági index. Egy adott mért diffrakcióhoz megbízhatóan rendelhető orientációs adat, ha e megoldás korrelációs indexe nem csupán maximális, de ráadásul a többi szimulált diffrakcióhoz tartozó korrelációs indexértékek sorában az utána következő második legnagyobb index-értéket jelentősen meghaladja. Ha akár csak egy olyan másik orientációhoz tartozó index-érték is van, mely a megoldás index-értékét megközelíti – azaz a mért diffrakció több különböző orientációhoz tartozó szimulált diffrakcióval is hasonlóságot mutat, a megoldás kevésbé megbízható. A megbízhatósági index értéke 0 és 100 közötti (azaz százalékértékekkel jellemezhető), értéke annál nagyobb, minél biztosabbnak minősül az adott megoldás – számítását az 2.10 egyenlet mutatja.

2.10 egyenlet

$$r = 100 \cdot \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right)$$

Itt  $r$  a megoldáshoz tartozó megbízhatósági index – ennek korrelációs indexe  $c_1$ , a szimulált diffrakciók közti második legnagyobb korrelációs index  $c_2$ .



2.6 ábra. A pásztázás során az elektronsugár egy szemcsehatáron áthaladva egyik szemcséből a másikba ért – ennek megfelelően a miszorientáció értéke az első mért pozícióhoz képest a szemcsehatáron ugrásszerűen megváltozik. A szemcsehatár síkja nem párhuzamos az elektronsugárral, sőt, az átfedési tartomány szélessége jelentős a pásztázási lépésközhöz képest: az átfedési tartományon a megbízhatósági indexértékek leesnek. (Az ábra Muriel

*Veron egy a precessziós diffrakciós technikát bemutató előadásából származó ábra alapján készült.)*

A megbízhatósági index a térképezett területen két gyakori okból mutathat lokálisan csökkenést. Egyrészt – kristálystruktúrától függően – egy speciális orientációban álló szemcse esetén a teljes szemcsén, ha az többfogatú szimmetriát mutató diffrakciót ad úgy, hogy a diffrakciós mintázat a kristályszimmetriának köszönhetően megkülönböztethetetlenül eredhet kétféle kristálytanilag különböző orientációból. Másrészt a szemcsehatárok átfedési tartományai is a megbízhatósági index csökkenését eredményezik, hiszen e tartományokon a diffrakció mindkét szomszédos szemcse jelét tartalmazza: ez természetes módon nehezíti meg az egyértelmű orientáció-hozzárendelést (2.6 ábra).

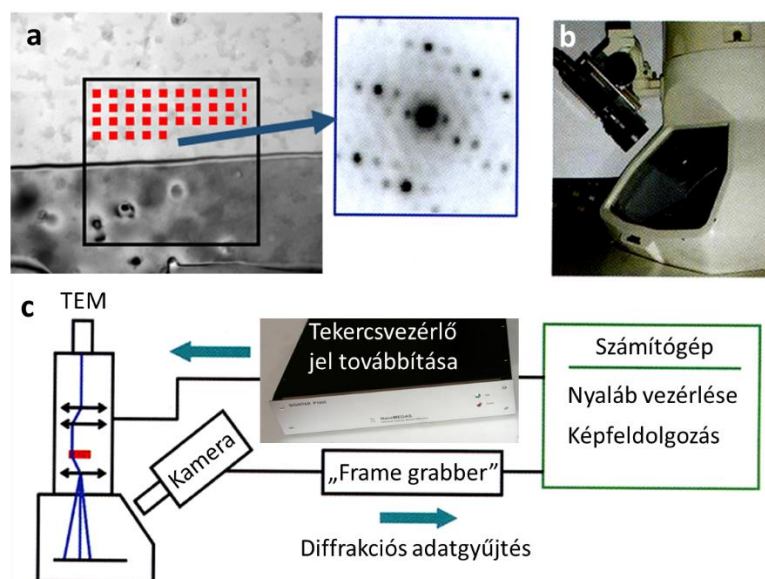
Az ASTAR rendszer az adatgyűjtés során az elektronnyalábot jól kontrollált módon vezérelve valósítja meg a mérendő területen való pásztázást<sup>2</sup>, miközben egy külső, nagysebességű kamera segítségével, meghatározott expozíciós idővel, a pásztázás egyes lépéseiben folyamatosan gyűjti a diffrakciós felvételeket (2.7 ábra). Ennek eredményeképp egy – akár több mint százezer felvételtől álló – diffrakciós adatsort kapunk, melyeket a rendszer egyesével kiértékel. Így megkapjuk a pásztázott területhez rendelhető, korrelációs és megbízhatósági indexeket is hordozó, orientációs térképet. Mindemellett a mintán való tájékozódás végett ún. virtuális világos látóterű képet is kaphatunk. Ez a jól ismert világos látóterű képi leképzéssel analóg módon a diffrakciós adatsorból generálható oly módon, hogy a pásztázott terület egyes pontjaihoz a hozzájuk tartozó diffrakció direkt nyalábja által hordozott intenzitást rendeljük. Azaz, a diffrakciós adatsor minden elemén numerikusan integráljuk a központi nyaláb súlypontja körüli, meghatározott sugáron belüli pixelintenzitásokat: az integrált tartomány az objektív apertúra virtuális megfelelője, a kapott intenzitásérték pedig meghatározza az adott diffrakcióhoz tartozó virtuális világos látóterű képpont intenzitását. (Erre a 7. fejezetben látunk majd példát.)

A nyaláb vezérlése a minta fölötti és alatti két-két nyaláb-irányító tekercspár („*beam shift coils*” és „*beam deflection coils*”, valamint „*image shift coils*” és „*image deflection coils*”) áramának közvetlen szabályozásával valósul meg. Ugyanezen tekercsek vezérlése segítségével

---

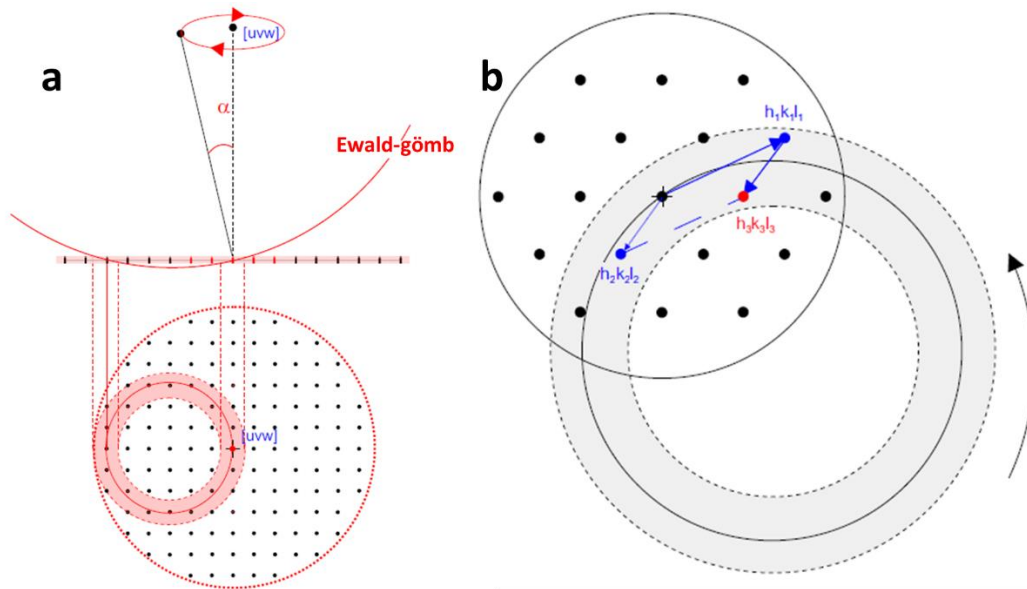
<sup>2</sup> Az ASTAR rendszer önálló pásztázás-vezérlése különösen a pásztázó feltétellel nem rendelkező TEM-ek esetén nagyon hasznos.

a rendszer lehetőséget nyújt az elektronnyaláb precesszálására is – hangsúlyos, hogy ez a pásztázástól független, így a pásztázás történhet precesszióval együtt vagy anélkül is. A precesszió segítségével lehetőség van olyan diffrakciós felvételek gyűjtésére, mely esetén a megvilágított terület fölött (ez lehet határolt területű vagy „nanobeam” diffrakció is) a sugár egy adott szögű kúppalást mentén körbehatalad, és az expozíció során a diffrakciós intenzitások a precesszió teljes periódusára összegződnek. E precessziós elektron diffrakció (PED) előnye, hogy a precessziós kúppalást szögének megfelelően megnő a diffrakciós adatgyűjtés szöge, továbbá a többszörös szórás valószínűsége jelentősen csökken, ezáltal a kapott diffrakciós ábra intenzitásarányai a kinematikus szórási képéhez közelítenek. Ewald-szerkesztés segítségével – jóllehet az első triviális – mindkét hatás könnyedén szemléltethető (2.8 ábra). Az 2.8/a ábrán látható, hogy egy adott zónairány körüli megfelelő precessziós szög mellett az Ewald-gömb csupán egy körgyűrűt metsz ki a nulladrendű Laue-zónából. Persze e körgyűrű a sugár precessziója következtében forog az optikai tengely körül, így – mivel a precesszió periódusa töredéke az expozíciós időnek – a diffrakciós ábrán a körgyűrű átmérőjének megfelelő szögű körlap nagyságú gerjesztett tartomány jelenik meg. Fontos azonban, hogy *egyszerre* sosincs gerjesztve a teljes – a diffrakciós ábrán megjelenő – tartomány, csupán azok az irányok, melyek éppen a körgyűrűre esnek. E körgyűrű esetén így a többszörös szórási utak jelenléte sokkal kevésbé valószínű, mint ha álló nyalábbal egy korong alakú Laue-zóna lenne gerjesztve egyszerre (2.8/b ábra).



2.7 ábra. Az a ábra egy szemcsehatár környezetének térképezését szemlélteti: a fekete téglalappal határolt területen pásztázva minden lépésben (piros jelölők) egy-egy diffrakciós

ábrát rögzít a mikroszkóp fluoreszcens ernyőjét vevő kamera (b ábra). A c ábra az ASTAR rendszer felépítést szemlélteti: számítógép vezérli szimultán a tekercsüket és az adatgyűjtést is. A szinkron igen lényeges, hiszen tudnunk kell, hogy egy adott mért diffrakciós jel a pásztázott terület mely részéről származik. (a kép Rauch, 2008: „Figure 1” ábra alapján készült)



2.8 ábra. A precessziós diffrakció szemléltetése Ewald-szerkesztés segítségével. Adott  $[uvw]$  zónairány körüli  $\alpha$ -szögű precesszióhoz tartozó (pillanatnyi) Ewald-gömböt piros vonal jelzi az a ábrán fölül, a gerjesztett nulladrendű Laue-tartományt piros körgyűrű jelzi az a ábrán alul. A diffrakciós felvétel expozíciója alatt gerjesztett tartományt (melyet a gyűrű jár be a precesszió során) szaggatott piros kör határolja. A b ábra egy gyűrűre eső többszörös szórási utat illusztrál. (a kép a NanoMegas cég egy a precessziós diffrakciós technikát bemutató előadásából származó ábra alapján készült).

A precessziós diffrakció technikája elsősorban az elektron-krisztallográfiai számára hasznos, hiszen lehetővé teszi ismeretlen kristálystruktúrák „megoldását”, azaz az intenzitások alapján a tércsoporton túl az elemi cellán belüli atomi pozíciók felfedését. Ez az „egyszerű” orientációtérképezés során is hasznos lehet (a vezérlés lehetővé teszi a szimultán precessziót és pásztázást). Precesszió segítségével szélesebb szögben nyerünk diffrakciós információt, az intenzitásarányok jobban közelítenek a szimulált intenzitásokhoz, továbbá az esetlegesen jelenlévő Kikuchi-sávok (vastag minta esetén) is „belemosódnak” a háttérbe. Jóllehet mindez az orientáció azonosítását egyszerűsíti és annak megbízhatóságát növeli (Rauch, 2008), e

disszertációban bemutatott kísérletek során (e disszertáció 7. fejezetének egyetlen példájától eltekintve) precessziót nem alkalmaztam. Ennek oka, hogy számunkra kritikus volt az orientáció-térképek felbontása, a precesszió viszont a zavaró hatásokra fölöslegesen érzékennyé tette a mérést: idővel bármely instabilitás vagy a minta egyszerű görbülése oda vezetett, hogy a precesszió kúppalástjának csúcsa nem a mintára volt fókuszálva, hanem kissé alá vagy fölé, aminek hatására a megvilágított terület jelentősen elmosódott ahhoz képest, mint amilyen kis foltméretet precesszió nélkül tudtunk elérni.

### **Szemcsehatár-síkok jellemzése**

Polikristályos minta felületén a szemcsék azonosítása, és ezek orientációjának mérése ma már rutinfeladat. Ez automatizált módon, pásztázó elektronmikroszkópban (SEM) EBSD üzemmódban való vizsgálattal és transzmissziós elektronmikroszkópban (TEM) is lehetséges. Az orientációs térképek ugyan jól kirajzolják a szemcsehatárok mintafelülettel vett metszévonalát, azonban semmit nem mondanak arról, hogy a felszín alatt milyen a határsíkok iránya. A problémát igen körülményes, továbbá jelentős hibafaktorokkal terhelt eljárással fel lehet oldani pásztázó elektronmikroszkópban. Ún. „electron channeling pattern” (ECP) vizsgálatok segítségével következtethetünk a határsík irányára, ám az csak speciális esetekben adható meg pontosan (tisztán „csavar” vagy „dőlt” határok esetén), általános határok síkirányai ECP segítségével nem határozhatók meg (Lloyd, 1997). A szemcseszerkezet általános jellemzése végett SEM-ben lehetőség van 3-dimenziós orientációtérképezésre, melynek segítségével egy polikristályos minta makroszkopikus ( $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ ) térfogatának 3D-s modelljét kaphatjuk a szemcsék orientációadataival, a szemcsék és a szemcsehatár-hálózat térbeli struktúrájával. Ekkor a minta vizsgált térfogataról visszaszórt elektron-diffrakciós (EBSD – „electron backscattering diffraction”) technikával orientációtérkép-sorozat készül úgy, hogy az egyes méréseket követően a térképezett területről FIB vagy más kontrollált rétegeltávolítást lehetővé tevő technika (pl. csiszolás) segítségével jól meghatározott vastagságú mintaszeletet távolítanak el. Ennek megfelelően a térképezési és vékonyítási fázis a kívánt mélységig váltja egymást: az így nyert orientációtérkép-sorozat elemeihez a csiszolás irányába eső mélységi információt rendelve, a vizsgált térfogat 3D-s orientáció-modellje megszerkeszthető, mely a szemcséken túl a szemcsehatár hálózatról is teljes képet ad (Randle, 1995, 2001, Saylor, 2003, 2004). E vizsgálat fókuszált ionsugaras ágyúval (FIB – focused ion beam) felszerelt SEM segítségével automatizálható (Zaefferer, 2008), hiszen megfelelő

stabilitás mellett a FIB-es anyagmegmunkálás – jelen esetben a vizsgált térfogatméréseket követő szeletelése – manapság előre programozható eljárás. E módszer hátránya, hogy térfogati felbontása ( $50 \times 50 \times 50 \text{ nm}^3$ ) a TEM-ben megszokott felbontás méretskáláját nem éri el, továbbá egy átlagos mérés automatizált FIB/EBSD-s eljárással több napot is igénybe vehet (igaz, ez a TEM-ben áttekinthetőnél nagyobb területről ad információt). Szemcsehatárok szoftverrel támogatott TEM-es vizsgálatát S. Zaefferer is leírja egyik cikkében, ám módszerét igen felületesen ismerteti. A kiértékelés háttéréről leírja, hogy a határszakaszok vetületeinek segítségével határozza meg a vizsgált határsíkok irányát oly módon, hogy a megfelelő szemcséket kétsugaras, azaz a szomszédos szemcsék átfedési tartományán vastagsági kontúrokat mutató diffrakciós helyzetbe állítja. Ez egybevágh azzal, amit Edington ír a mintát szelő kristályhibák (szemcsehatárok) jellemzéséről (Edington, 1975: 2.14 fejezet) Az alkalmazott módszerrel a minta lokális vastagsága is mérhető, kihasználva, hogy a vastagsági kontúrok periódusa a kétsugaras reflexióhoz tartozó kioltási hossz és a határsík emelkedésének függvénye, a megfigyelhető kontúrok számát pedig a vastagság határozza meg. A szórási vektor – ezáltal a kioltási hossz ismeretében a vastagság a kontúrok számából adódik. (Zaefferer, 2002). Fontos azonban megjegyezni, hogy a vastagsági kontúrok adta kontraszt nagyon erősen változik igen kis döntés hatására is (Williams & Carter, 2009: 24. fejezet), következésképpen a pontos Bragg-helyzet beállítása lényeges és egyben körülményes feladat. Bármely kívánt orientáció szoftveres beállítási bizonytalanságát meghatározza az azt megelőző orientációmérés hibája és a mintatartó döntési bizonytalansága – ezek a gyakorlatban, jó esetben  $0,5\text{-}1^\circ$  nagyságrendű hibát eredményeznek. Ekkora bizonytalanság nem teszi lehetővé, hogy a számolt döntési helyzet kézi finomhangolásától eltekintsünk és pusztán a szoftveres eredményekre hagyatkozzunk.

### **Mintavastagság mérése, a vastagsági kontúrok megjelenése**

A határsík irányának meghatározásához szükség van a határ vetület szélességének és a minta lokális vastagságának mérésére. TEM-es, kristályos minta lokális vastagságának mérése viszonylag vastag minta esetén (50 – 200 nm) CBED alapján igen nagy pontossággal (ideális esetben kb. 2%-os relatív hibával) mérhető (Kelly, 1975). Vékony (5 – 30 nm), nagyfeloldású vizsgálatokra szánt minták esetén a CBED-n alapuló mérések nem működnek. Ekkor fókuszszorozatból származó HRTEM felvételek szimulált képekkel való összehasonlításából állapíthatjuk meg a minta vastagságát (Stadelmann, 1987), vagy (nanokristályos, illetve amorf

minták esetén) elektronenergia-vesztési spektrum alapján számolhatjuk azt (Egerton, 2011). A pár-tíz nanométer vastagsági tartományba eső minták vastagsága számolható akár az elektronsugár beeső és a mintán átmenő teljes intenzitásának összevetéséből is (Pozsgai, 1997). A 4. fejezetben bemutatott mérések során a vizsgált szilíciumrétegen CBED segítségével határoztam meg lokális vastagságértékeket. Ugyan a fent idézett mérési módszerek a szakirodalomban igen jól dokumentáltak, ezek megbízható véghezvitele gyakorlatot és körültekintést igényelnek. Tekintettel arra, hogy célom a szemcsehatárok mérésére rutinszerűen végezhető, automatizálható módszer felállítása, a továbbiakban szándékosan eltekintettem a vastagság közvetlen mérésétől, arra a határsík-vetületek méréséből következtettem. Ennek megfelelően – a 4. fejezetben alkalmazott mérések okán – itt csupán a CBED-n alapuló eljárást részletezem.

Az elektronszórás dinamikus elmélete szerint, kétsugaras szórás esetén, a mintán való áthaladás után a direkt nyaláb ( $I_0$ ) és a diffraktált nyaláb ( $I_g$ ) intenzitásának a minta vastagságától ( $t$ ) való függését közel kétsugaras helyzetben az alábbi kifejezések határozzák meg:

2.11/a egyenlet

$$I_0(t) = 1 - I_g(t)$$

2.11/b egyenlet

$$I_g(t) = \left(\frac{\pi}{\xi_g}\right)^2 \left(\frac{\sin \pi t s'}{\pi s'}\right)^2$$

2.11/c egyenlet

$$s' = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}}$$

Itt „ $s$ ” az egzakt Bragg-helyzettől való eltérést adja meg, ez más néven gerjesztési hiba (az ismert konvencióknak megfelelően), „ $s'$ ” pedig az ún. effektív gerjesztési hiba.  $\xi_g$  az úgynevezett kioltási hossz, mely az anyagra és a diffrakciós helyzetre (a diffrakcióban részt vevő síksereg reciprok vektorára, „ $g$ ”-re) jellemző, gyorsító feszültségtől függő paraméter. Adott „ $g$ ” reciprok-rácsvektorhoz tartozó egzakt Bragg-helyzetben, ha a minta vastagsága éppen a kioltási hossz egészszámú többszöröse ( $t=n \cdot \xi_g$ , „ $n$ ” egész szám), akkor a diffraktált nyaláb intenzitása nulla – innen az elnevezés.

A diffraktált nyaláb intenzitására vonatkozó 2.11/b egyenletből látszik, hogy az a minta vastagságában ( $t$ ) és az effektív gerjesztési hibában ( $s'$ ) periodikus (azaz a vastagság mellett közvetetten függ az egzakt Bragg-helyzettől való „ $s$ ” eltéréstől is). A vastagságtól való függés eredményezi (állandó gerjesztés mellett is) a vastagsági kontrasztot illetve a vastagsági kontúrvonalakat, a gerjesztési hibától való függésnek pedig a görbületi kontúrokat köszönhetjük (Williams & Carter, 2009: 24. fejezet). A vastagsági kontúrok a térképi szintvonalakkal állíthatók párhuzamba, segítségükkel egyedi szemcsék alakjára következtethetünk. Ahogy arra korábban utaltunk, hasznosak lehetnek szemcsehatár-síkok jellemzésére is, lévén az elektronsugárhoz képest döntött határ esetén sugárirányból nézve az átfedési tartományon az egyik szemcse elvékonyodik, a másik pedig vastagszik. Így ha a szomszédos szemcsék közül bármelyiket kétsugaras helyzetbe állítjuk, a határ vetületét követő éles vastagsági kontúrvonalakat figyelhetünk meg, feltéve, hogy a minta vastagsága az adott reflexióhoz tartozó kioltási hossz többszöröse (pl. 4.3 ábra). Ennek segítségével két szemcse közti átfedési tartomány, azaz a szemcsehatár vetülete jól mérhetővé válik világos és sötét látóterű képeken egyaránt.

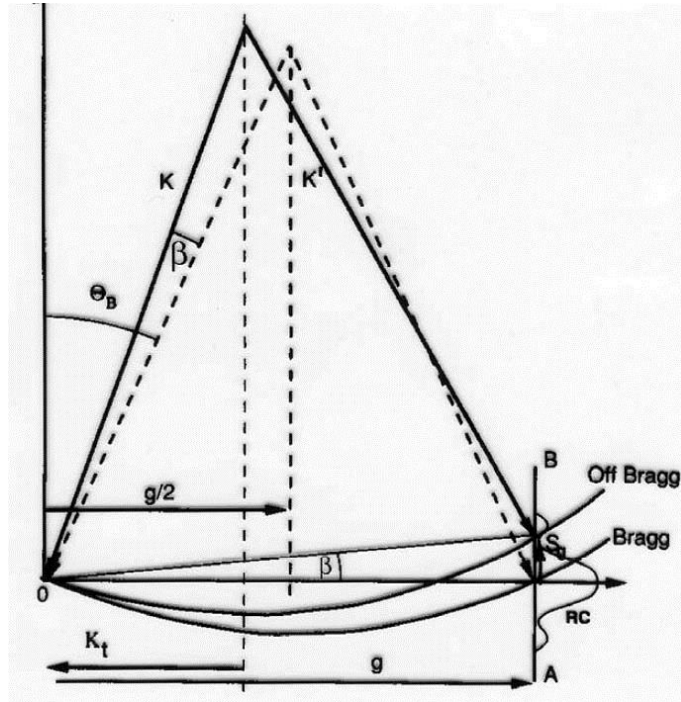
Egy kétsugaras helyzetben CBED felvételt készítve, mivel ilyenkor egy véges szögtartományon belül minden irányból érkezik direkt nyaláb, az egzakt Bragg-helyzeten felül az adott síkseregen a  $[-s_1; +s_2]$  intervallum minden „ $s$ ” értéke mellett történik diffrakció. Ez azt jelenti, hogy elegendően vastag minta esetén a diffraktogramon megjelenő diffraktált korongokban kioltási egyeneseket találunk, melyek a kioltási feltételt kielégítő „ $s$ ” eltérésekhez tartozó irányoknak felelnek meg. Az Ewald-szerkesztésből egyszerű geometriai megfontolások alapján következik, hogy

2.12 egyenlet

$$s_{g,i} = \mathbf{g}^2 \cdot \lambda \cdot \frac{\beta}{2\theta_B} = \mathbf{g}^2 \cdot \lambda \cdot \frac{L_i}{L_0}$$

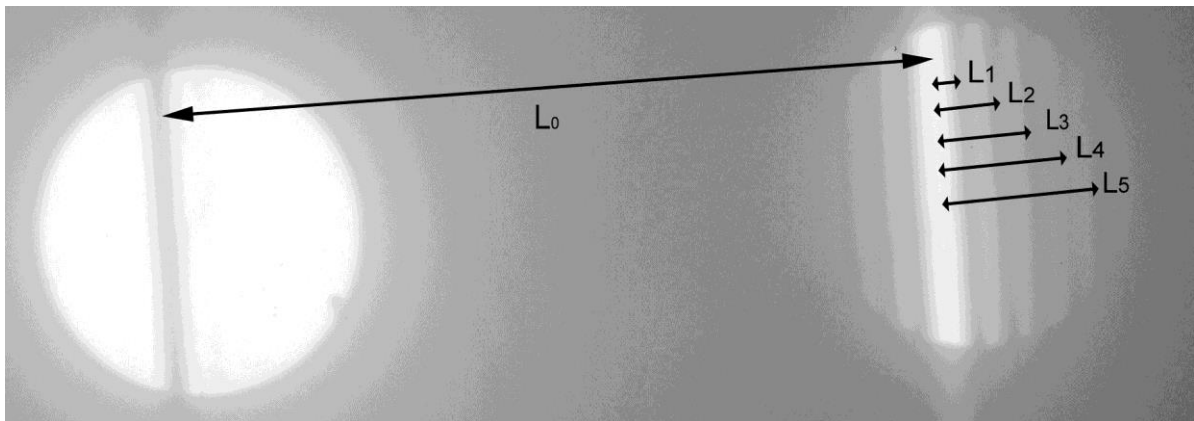
Itt „ $\mathbf{g}$ ” a kétsugaras helyzetben résztvevő síksereg reciprok-rácsvektora,  $\lambda$  a beeső elektronnyaláb hullámhossza,  $\theta_B$  az egzakt Bragg-helyzetet meghatározó szög,  $\beta$  pedig az ettől való eltérés szöge. Az 2.12 egyenlet első egyenlőségének megértését segíti az 2.4 ábra:





2.9 ábra. „s” származtatása (2.12 egyenlet első egyenlősége; az ábra forrása: Spence, 1992: Figure 2.2./a).

A fenti képletben szereplő  $L_i$  és  $L_0$  értékek mérésének módját a következő ábra szemlélteti, melyen egyben kiválóan megfigyelhetjük a kioltási irányokat.



2.10 ábra: A 2.12 egyenletben szereplő  $L_i$  és  $L_0$  mérése kétsugaras CBED felvételen

A diffraktált nyaláb intenzitásának ( $I_g(t)$ ) minimuma van az 2.2/b egyenlet alapján akkor, ha  $t \cdot s'$  mennyiség egy egész számmal egyenlő:

2.13/a egyenlet

$$t \cdot s'_i = n_i$$

Ha az „s' ” értékére az 2.11/c egyenlet alapján behelyettesítést végzünk, átrendezés után kapjuk, hogy:

2.13/b egyenlet

$$\left(\frac{s_i}{n_i}\right)^2 + \left(\frac{1}{\xi_g}\right)^2 \left(\frac{1}{n_i}\right)^2 - \frac{1}{t^2} = 0$$

Ebből látszik, hogy ha koordinátarendszerben ábrázoljuk az  $\left(\left(\frac{1}{n_i}\right)^2; \left(\frac{s_i}{n_i}\right)^2\right)$  pontokat ( $i=1, 2, \dots$ ), akkor az ezekre illesztett egyenes y-tengelymetszetéből meghatározható „t”, azaz a minta vastagsága. Egyetlen probléma csupán, hogy nem tudjuk, hogy az  $n_i$  számsorozatnak mi a kezdőértéke. Ezért a fenti egyenes illesztést először  $n_i=1, 2, 3, \dots$ -ra, majd  $n_i=2, 3, 4, \dots$ -re, és így tovább addig kell elvégezni, míg először tapasztaljuk, hogy a kapott pontok szépen egy egyenesre illeszkednek. Az első jól illeszkedő egyenes egyenletéből kell a vastagságot számolni.

### Mintatartó vezérlése a megfelelő leképzés érdekében

Szemcsehatárok transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) való vizsgálata szükségessé teszi, hogy a vizsgált mintát jól meghatározott kristálytani irányok orientációba állítása érdekében kontrollált módon tudjuk dönteni. Ez lényeges attól függetlenül, hogy éppen diffrakciós vizsgálatot végzünk, konvencionális világos (BF – „bright field”) vagy sötét látóterű (DF – „dark field”), esetleg nagy feloldású (HR – „high resolution”) leképzést alkalmazunk. A kívánt döntési pozíciók számolása megköveteli a vizsgált szemcsék orientációjának és az alkalmazott mintatartó döntési tulajdonságainak ismeretét a laboratóriumi rendszerhez képest – ezt legtöbbször a képi üzemmódban való leképzés képsíkja definiálja. Ez lényeges, hiszen kontrollált döntés akkor lehetséges, ha a mintatartó döntési tengelyeinek irányát és a vizsgált minta kristálytani irányait közös vonatkoztatási rendszerben tudjuk kifejezni. Ennek érdekében ismerni kell a mikroszkóp elektromágneses lencséinek forgatását az egyes nagyítások valamint a képi és diffrakciós üzemmódok között, továbbá kalibrálnunk kell az alkalmazott mintatartó döntési tengelyeinek irányát képi (vagy diffrakciós) üzemmódban. Ez utóbbi igen egyszerűen elvégezhető megfelelően vastag minta esetén konvergens sugaras elektron diffrakció segítségével: adott tengely körüli döntés során egy kiszemelt zónairány képének eltolódása a fluoreszcens ernyőn egyértelműen megadja az adott döntési tengely irányát az ernyőhöz viszonyítva.

Az orientáció meghatározására számos bevett eljárás létezik, ezeknek alapvetően CBED (Edington, 1975) vagy pontdiffrakció az alapja. Napjainkra az automatizált adatgyűjtésnek és kiértékelésnek is több (hasonló) formája született: az erre alkalmas rendszerek TEM-ben az elektronnyaláb helyzetét és irányát meghatározó tekercsokat vezérelve pásztázzák a nyalábot a minta vizsgált területe fölött, miközben meghatározott lépésközönként eltárolják a diffrakciós felvételeket. Automatikus adatgyűjtésre és CBED felvételek automatikus kiértékelésére alkalmas Schwarzer és Sukkau (Schwarzer, 1998) által bemutatott rendszer, ehhez hasonlóan (többek közt) CBED kiértékelésével történő orientáció meghatározásra alkalmas a ProcessDiffraction program is (Lábár, 2005). CBED és pontdiffrakció automatikus kiértékelésére egyaránt alkalmas S. Zaefferer által bemutatott eljárás (Zaefferer, 2000), míg létezik az orientáció-eloszlás meghatározásának képi üzemmódon alapuló módszere is („orientation imaging” – Dingley, 2006, Wu, 2009). E disszertációban bemutatott több kísérleti eredmény a már bemutatott, TEM-re szerelhető, kereskedelmi forgalomban kapható ASTAR pásztázó/precessziós rendszer (Rauch, 2008) segítségével született meg.

Mindezek mellett több eszközt fejlesztettek és publikáltak, melyek a mintatartó döntését szoftveres úton vezérlik, egy adott kísérlethez a minta kívánt döntési pozícióit előre meghatározzák. Ilyen a „K-space Navigator” (Duden, 2011), mely nevéből adódóan reciproktérben való tájékozódást segíti azáltal, hogy a kristálytani orientációkat szoftveresen megjeleníti egy virtuális gömbfelszín segítségével: e gömb forgatása – mely a minta, azaz a vizsgált kristály döntését jelenti – lehetséges egyszerű egér-manipulációk segítségével a mintatartó döntési korlátainak figyelembe vétele mellett. A szoftver a felhasználó által meghatározott forgatást eredményező döntési szögeket kiszámolja, melyek így közvetlenül a mintatartón állítandók be – mindezt kéttengelyű, valamint döntő-forgató mintatartó esetére is megvalósítja. Adott minta esetén a mintatartó és a vizsgált kristály orientációja egyszerűen kalibrálható egyes zónatengelyek manuális sugárirányba állításával, így ezután minden további döntés nagy pontossággal számolható. Ehhez hasonló szoftveres mintatartó-vezérlést valósít meg -felhasználóbarát módon- a SmartTilt és a JECP/SP program (Otten, 1996, Li, 2004) és Wang szabadalma (Wang, 1993).

A nagyfeloldású elektronmikroszkópos vizsgálatok lényeges eleme, hogy a leképezendő kristályszemcsék megfelelő, speciális kis-indexű orientációban álljanak. Így lehetővé válik elegendően nagy rácssík távolságú kristálytani síkok feloldása, ennek megfelelően egy, vagy együttesen több síksereg leképzése esetén síkleképzésről vagy rácsképről beszélhetünk. A

vizsgálendő szemcséknek speciális orientációba állításának igénye a nagyfeloldású fáziskontraszton alapuló (HRTEM) vizsgálatokra és az atomi felbontást célzó pásztázó transzmissziós vizsgálatokra (STEM) is áll. Több eredmény született, mely nanométeres mérettartományba eső kristályszemcsék alakját, ill. atomi elrendeződését tárta fel a minta jól kontrollált döntési sora mellett nagyfeloldású leképzés alkalmazásával (Habas, 2007, Gontard, 2008, Jinschek, 2008, Van Aert, 2011). Kolb csoportja Mainzban (Kolb, 2007, 2008, 2011, Gorelik, 2011) és Hovmöller csoportja Stockholmban (Hovmöller, 2008, Wan, 2013) a számítógépes mintatartó-vezérlés segítségével elektron-tomográfiára alkalmas eszközt és mérési eljárást fejlesztett ki. Megjegyzendő, hogy ez utóbbi eredmények a reciproktér feltérképezésén alapulnak, nem az abban való – egyedi orientációk szerinti – tájékozódást célozzák.

A reciproktérben való tájékozódás, azaz a minta döntésének szoftveres vezérlése azért teszi igen hatékonyvá a kristályos anyagok vizsgálatát, mert amikroszkóp operátora a minta megfelelő pozícióba való állítása közben képi üzemmódban tud maradni, így a minta döntéséből eredő esetleges laterális elmozdulásokat követni és azonnal korrigálni tudja. Ezzel szemben a nanométeres méretskálába (10-100 nm) eső szemcsék manuális, képi és diffrakciós üzemmódok közti váltások során alapuló orientálása gyakorlott operátor számára is akár több-tíz percet igénybe vevő folyamat, míg kezdő operátor számára egy ilyen művelet könnyen a kiválasztott terület elvesztésével is járhat (Otten, 1996). Gyakorlati fontossága miatt lényeges megjegyeznünk, hogy a minta beállításának szoftveres támogatásával a vizsgálat gyorsabbá válik, ezáltal a minta elektronsugár-terhelése csökken. Ez nagyfeloldású vizsgálatok esetén lényeges, hiszen minél kevesebb ideig világítunk meg egy adott területet, annál kevésbé áll fenn a sugárkárosodás és a kontamináció veszélye, melynek köszönhetően a kiválasztott terület a további vizsgálatokra teljesen alkalmatlanná válhat (Egerton, 2004).

Szemcsehatárok – különösen nagyfeloldású – vizsgálata esetén a helyzet különösen összetett, hiszen a mérés sikerességét három összetevő, a szemcsehatár síkjának és a két szomszédos szemcsének az orientációja határozza meg. E disszertációban bemutatott módszerek a szemcsehatárok vizsgálatának mind konvencionális (CTEM), mind nagyfeloldású elektronmikroszkópos (HRTEM) változatát megkönnyítik.

## Nagy mennyiségű mért adat feldolgozása statisztikai módszerrel: a nem-negatív mátrix faktorizációról röviden

Statisztikai módszereket, mint pl. a főkomponens analízist (PCA, „principal component analysis”) vagy a vele rokon nem-negatív mátrix faktorizációt (NMF) a legkülönbözőbb tudományterületeken alkalmazzák. Lee és Seung egyik legtöbbször idézett cikkükben (Lee, 1999) igen szemléletesen mutatják be a leggyakrabban használt statisztikai módszereket („vector quantization”, PCA, NMF), ill. az ezek közti különbséget. Az NMF módszer mátrix-szorzáttá alakítás segítségével fedi föl az adatmátrixok „építőkockáit”. Itt a nem-negativitás a szorzattá alakítás szempontjából igen erős feltétel, ám ez mégis nagyon hasznos kritérium pozitív mérési adatsor (pl. CCD kamerák pixelein tárolt intenzitások, spektrumok) feldolgozásakor az eredmény fizikai interpretálása szempontjából. A fenti technikák minden esetben nagy mennyiségű (mért) adat feldolgozását célozzák az adathalmaz alapvető építőkockáinak feltárásával. Lee és Seung cikkükben nagy mennyiségű szócikk jelentéstani vizsgálatán és képi arcfelismerésen mutatta be az NMF alkalmazhatóságát. Devarajan a biológia területén alkalmazza ezt a DNS-ben tárolt adathalmaz analízisére, de egyben több-tíz cikket idéző bevezetést ad arról, hogy e matematikai módszer alkalmazható a beszéd felismeréstől kezdve a hálózat kutatáson át számtalan területen (Devarajan, 2008). Az anyagtudományban Eggeman, Krakow és Midgley értek el kiváló eredményeket NMF alkalmazásával: Ni-alapú szuperötívózet három dimenziós mikrostruktúráját vizsgálták és modellezték elektron tomográfia, precessziós elektron diffrakció és NMF segítségével (Eggeman, 2015). Ezzel rokon módon e disszertációban én is az NMF diffrakciós adatsoron való alkalmazását mutatom be. Berry és társainak cikke igen jó összefoglalását adja bevett NMF-algoritmusoknak, kiemelve Paatero témában való úttörő munkásságát (Berry, 2006; Paatero, 1994).

**V** nem-negatív mátrixon NMF felbontást alkalmazva **W** és **H** nem-negatív mátrixokat kapjuk, melyekre fennáll:

2.14 egyenlet

$$\mathbf{V} \approx \mathbf{W} \cdot \mathbf{H}$$

Fontos megjegyezni, hogy e felbontás nem egyértelmű, hiszen ha adott **D** invertálható, nem-negatív mátrix,  $\mathbf{D}^{-1}$  is nem-negatív, így  $\mathbf{V} \approx \mathbf{W} \cdot \mathbf{H} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{H} = \mathbf{W}' \cdot \mathbf{H}'$ .

Feltesszük, hogy  $m$  mérésünk van, minden egyes mérés  $n$  mérési paramétert takar, azaz minden egyes mérés egy  $n$ -dimenziós oszlopvektorral reprezentálható. Az  $n \times m$ -es **V**

adatmátrix így oszlopaiban hordozza az egyes mérések eredményét. Legyenek  $\mathbf{W}$  és  $\mathbf{H}$   $n \times k$  és  $k \times m$  méretű szorzótényező mátrixok. Ekkor  $\mathbf{V}$  és  $\mathbf{H}$  mátrix megfelelő oszlopaire ( $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{h}$ ) fennáll, hogy:

2.15 egyenlet

$$\mathbf{v} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{h}$$

Ez sugallja, hogy  $\mathbf{V}$  adatmátrix minden oszlopa (minden mérési eredmény) előáll  $\mathbf{W}$  oszlopaiban tárolt adatsorok lineáris kombinációjaként, melyek súlyfaktorait  $\mathbf{H}$  mátrix elemei adják meg. Más szavakkal:  $\mathbf{V}$  adatmátrixban tárolt minden egyes mérés kifejezhető  $k$  db. nem-negatív báziskomponens segítségével, melyeket  $\mathbf{W}$  mátrix oszlopai hordoznak.

Az 2.14 egyenletnek megfelelő egzakt matematikai probléma többféleképpen megfogalmazható annak függvényében, hogyan definiáljuk két mátrix különbségét („távolságát”). (Lee, 2001) Minden algoritmus minimumkeresést valósít meg, mely  $\mathbf{V}$  és  $\mathbf{W} \cdot \mathbf{H}$  mátrixok közti (előre definiált értelemben vett) különbség minimumát keresi. Ebben a fejezetben leírt kiértékelések során egy ún. vetített gradiens módszert („projected gradient method”) megvalósító algoritmust használunk; az NMF módszer efféle megvalósítása Chih-Jen Lintól származik (Lin, 2007). Ennek konvergenciája igen jó, jelentősen gyorsabb mint a sokat hivatkozott, Lee és Seung által bemutatott multiplikatív módszer (Lee & Seung 2001).

## Kísérleti és fejlesztési eszközök

E disszertációban ismertetett eredményeket az MTA EK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet Vékonyréteg-fizika Osztályán értem el.

A kézi kiértékelésen alapuló kísérleteimet Philips CM20 típusú 200 kV-os konvencionális TEM segítségével végeztem, minden más mérés a 300 kV-on működő JEOL 3010 típusú nagyfeloldású TEM mikroszkópon történt. Az orientációs térképek diffrakciós adatsorát az ASTAR pásztázó/precessziós rendszer segítségével mértem. Mivel a JEOL mikroszkóp volt felszerelve az ASTAR rendszerrel, ezért ez egyszerre alkalmas volt diffrakciós adatsor gyűjtésére (orientációtérképezésre) és nagyfeloldású mikroszkópos vizsgálatokra. Ez olyan nagyfeloldást igénylő mérések esetén volt igazán előnyös, melyeket orientációtérképezés kellett megelőzzön.

Az általam fejlesztett (és e disszertációban bemutatott) kiértékelő szoftverek asztali Windows-PC-n futnak. A fejlesztések Visual Basic.NET és Visual C++ környezetben történtek, az NMF-en

alapuló kiértékeléseket MATLAB környezetben futtattam, így a kiértékelés kódolása és az eredmények megjelenítése igen hatékonyan történhetett. A későbbi fejezetek során bemutatott minden egyes eredmény, mely számítógépes kiértékelés segítségével született, egyenként legfeljebb 5 és 10 perc közötti futásidőt igényelt Intel Core i7-6030QM (2 GHz) processzorral, 8 Gb RAM memóriával rendelkező asztali számítógépen.

## 4. Célkitűzések

E disszertációban foglaltak célja, hogy olyan kísérleti módszereket fektessünk le, melyeket követve tetszőleges szemcse- vagy fázishatár rutinszerűen vizsgálható makroszkopikus és mikroszkopikus szinten egyaránt. Ennek megfelelően szakirodalmi kontextusba helyezhető példán keresztül kívánom megmutatni, hogy polikristályos minta jellemzése a szemcsehatár-síkok irányeloszlása szempontjából releváns, ám pusztán „kézi” módszerekkel statisztika felállításához elegendő adat gyűjtése ésszerű időn belül lehetetlen. Céлом olyan szoftveres kiértékelő program fejlesztése és ezzel támogatott kísérleti eljárás rögzítése, mellyel adott szemcsehatár-sík irányának (ezáltal a szomszédos szemcsékben kifejezett kristálytani indexeinek) meghatározása az adatgyűjtés és a kiértékelés minden lényeges lépésében automatizált módon lehetséges. Egyben azt a követelményt is támasztom, hogy e disszertációban leírtak az alapját képezhessék egy később célzottan továbbfejlesztett, igen sok (statisztika felállítására alkalmas számú) szemcsehatár kiértékelését automatizált módon végző, terjesztésre alkalmas szoftvernek (vagy kiegészítő programnak). Mindezek mellett céлом, hogy tetszőleges orientáció-eloszlás mellett lehetséges legyen szemcsehatárok vizsgálata nagyfeloldású technikákkal. Ennek érdekében olyan kiértékelő program fejlesztését tűztem ki, mely a vizsgált terület orientációs térképe segítségével a szomszédos szemcsék orientációit egyszerre veszi figyelembe. Az adott kísérleti körülmények mellett megadja azokat a minta-döntési pozíciókat, melyek mellett a vizsgálandó szemcsehatár-szakaszon a szomszédos szemcsékről egyidejűleg kapunk rács- vagy rácssík-leképzésű képet.

Az alábbiakban részletezem, hogy várakozásunk szerint a disszertációban leírtak – amellett, hogy nagyban megkönnyítik szemcsehatárok vizsgálatát transzmissziós elektronmikroszkóppal – mely ponton nyújtanak teljesítménybeli javulást más mérési eljárásokhoz képest.

Szemcsehatárok rutinszerű TEM-es vizsgálati módszereinek fejlesztése kézenfekvő célkitűzés: Ugyan pásztázó elektronmikroszkópban FIB és EBSD segítségével automatizált 3D-s szemcse-ill. orientációtérképezés valósítható meg (Zaefferer, 2008), ennek felbontása a TEM-ben megszokott nagyságrendet nem éri el. Ezen felül egy átlagos mérés több napot is igénybe vehet, hiszen a 3D-s orientációtérképezés során több száz orientáció-térkép gyűjtése történik, melyeket hosszas FIB-es megmunkálás szakít meg. Ezzel szemben az általam bemutatandó



módszerek néhány orientáció-térképezést feltételeznek csupán, melyeket legfeljebb a minta döntési pozíciójának az átállítása szakít csak meg.

Rá kívánok mutatni, hogy a polikristályos anyagok efféle vizsgálatával releváns eredményekre jutunk, melyek összhangban vannak más anyagrendszerek esetén kapott eredményekkel (Randle, 1997). Eleinte én is Zaeffereréhez hasonló (Edington, 1975, Zaefferer, 2002), manuális kiértékeléssel dolgoztam, azonban e kiértékelések minden kísérleti eleme célzott kézi beállítást igénylő mérést igényelt – ez az út nagyszámú mérés esetén járhatatlan. Hangsúlyos, hogy szemcsehatárok vizsgálatát úgy kívánom rutinszerűvé tenni, hogy az az orientáció mérését lehetővé tevő berendezésen kívül (mint a jól ismert, kereskedelmi forgalomban kapható ASTAR pásztázó/precessziós rendszer) ne igényeljen speciális kísérleti kiegészítőt, hanem a gyakori mikroszkópos konfigurációk alkalmasak legyenek elvégzésére. Ez a gyakori, kis döntési tartománnyal rendelkező ( $\pm 15^\circ$ ) kéttengelyű mintatartók alkalmazhatósága szempontjából fontos.

Egyik szempont, hogy e mintatartók döntési pontatlansága megközelíti az  $1^\circ$ -ot, s célom, hogy ekkora bizonytalanság mellett is használható pontosságú eredményeket kaphassunk. Zaefferer (Zaefferer, 2002) a kiértékelés során kihasználja a szemcsehatár vetületén megjelenő vastagsági kontúrokat, ezek azonban igen érzékenyek az orientációra: a minta kis ( $< 1^\circ$ ) döntése a vastagsági kontúrok kontrasztjának oly mértékű változását okozhatja, hogy az ezen alapuló mérés körültekintő kézi finomhangolást tesz szükségessé. Ezzel szemben a határsíkok geometriai jellemzése esetén az általam meghatározott mérés során kézi finomhangolásra nincs szükség. (Ott ahol a szemcsehatáron megjelenő vastagsági kontúrokra kívánok támaszkodni, csupán azok kontrasztját használom ki a vetület szélességének mérése érdekében, azok bármiféle számszerűsítése nem szükséges.)

Másrészt lényeges szempont mind a nagyfeloldású vizsgálatok során, mind az NMF módszerek alkalmazása során, hogy kis döntési tartománnyal rendelkező kéttengelyű mintatartó használata is eredményre vezethessen. Ez a kritérium az elektron-tomográfiára alkalmas berendezéseken kapott eredményekhez képest érdemel említést (Kolb, 2007, 2008, 2011, Gontard, 2008, Jinschek, 2008, Gorelik, 2011, Eggeman, 2015).

Meg kívánom mutatni, hogy a lokális vastagság számolása a több irányból felvett szemcsehatár-vetületek szélességének mérésére visszavezethető. Ugyan általában a minta vastagságának célzott mérése adja a legpontosabb eredményt, azonban ennek közvetett

származtatása az automatizálhatósága tekintetében igen előnyös lehet. Fontos, hogy mindazt, ami határsíkok irányának meghatározásában nehézséget okoz, sikerüljön egyetlen paraméter, azaz a határsíkok vetületének mérésére visszavezetnem.

Mint ahogy célul tűztem ki egy olyan saját fejlesztésű szoftvert megírását, mely orientációs térkép segítségével kristálystruktúrától és orientáció-eloszlástól függetlenül lehetővé teszi szomszédos szemcsék szimultán nagyfeloldású leképését, azaz szemcsehatárok nagyfeloldású vizsgálatát, a lokális vastagság határsíkok alapján való becslése igen hasznos lehet. Ugyanis pár tíz nanométer vastag minták esetén a lokális vastagságmérés körülményes, szimuláción alapuló kiértékelést (Stadelman, 1987), vagy EELS mérést igényel. Ez utóbbi során is a relatív hiba jó esetben 10% körüli, mindamelllett a kiértékeléshez szükséges mérési paraméterek kontrollálásához különös körültekintés és nagy gyakorlat szükséges (Egerton, 2011).

A határsík-vetületének mérését az eredetileg az orientációtérképezés számára gyűjtött diffrakciós adatsor alapján kívánom véghezvinni és szoftveresen kiértékelhetővé tenni. *Általános törekvésem, hogy különböző matematikai eljárások segítségével, többletmérés igénye nélkül, csupán az orientációs térképek bemenetétől szolgáló diffrakciós adatsor további feldolgozásával, nyerjek a vizsgált mintáról többletinformációt.*

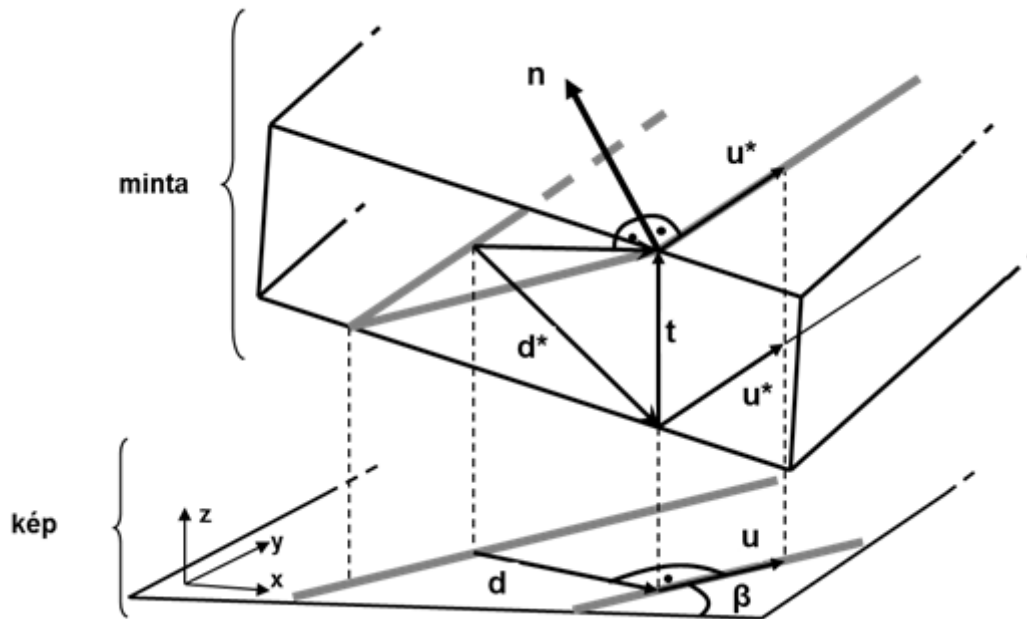
E disszertáció a célkitűzéseinkkel összhangban elért eredményeket négy fejezetben (4-7.) tárgyalja az egyes bemutatott kiértékelési eljárások automatizálhatóságának sorrendjében.

## 5. Szemcsehatár-síkok irányeloszlásának vizsgálata amorf szilícium lézeres kristályosításával előállított Si vékonyrétegben

Elsőként azt mutatom be, hogy a korábban létező, konvencionális transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével is jellemezhetőek egyedi szemcsehatárok, a mérés-sorozat időigénye azonban indokolja későbbi fejlesztéseimet. A határsík-normális meghatározása világos látóterű képeken, a határok vetületének vizsgálata alapján történik a minta vastagságának ismeretében. A szemcsék orientációja CBED felvételeken kirajzolódó Kikuchi-sávok/vonalak segítségével történik. E kettő ismeretében a határsík könnyedén indexelhető a szomszédos szemcsék kristálytani rendszerének megfelelően. A bemutatott mérések szilícium vékonyrétegen történtek – ugyan statisztika felállításához önmagában elegendő nagyszámú mérés így nem születhetett, ám megállapítható, hogy a szilícium-vékonyrétegben (közel száz határon) kapott eredmények összhangban vannak *fcc* fém mintákról publikált eredményekkel (Randle, 1997), azaz szakirodalmi adatokkal összevethető, releváns információhoz jutottunk.

### Szemcsehatár normálisának meghatározása

A szemcsehatárok normálisa számolható azok vetületének – azaz a vetület szélességének és irányának – mérésével, ha ismert a vizsgált minta vastagsága és a minta döntési helyzete, melyhez az adott vetület tartozik. Konvencionális TEM technikák alkalmazása során a vetületet világos látóterű képeken mérjük, lehetőség szerint olyan döntés mellett, melyben az éles kontrasztot ad. Kézenfekvő olyan helyzetet választani, hogy a szomszédos szemcsék egyike kétsugaras diffrakciós helyzetben legyen, így a szemcsehatár vetületét jól felismerhetően kitöltik a vastagsági kontúrok. Ez értelemszerű, hiszen az elektronsugárhoz képest döntött szemcsehatár esetén az egyik szemcséből a másikba haladva sugárirány szerint az egyik szemcse (látszólag) elvékonyodik, míg a másik vastagszik. Az itt bemutatott mérés során alkalmazott számolás elemeit szemlélteti az 4.1 ábra.



4.1. ábra. Szemcsehatár és annak vetülete sematikusán. A szemcsehatárt és annak vetületét vastag szürke vonal jelzi. A számolás során használt (vektor-) mennyiségeket jelöltük.

A képhez rendelt koordinátarendszer tengelyei az alábbiak, mely az orientáció számolása során egyben a laboratóriumi vonatkoztatási rendszer is: a képsíkban vízszintesen jobbra – x-tengely, a képsíkban függőlegesen fölfelé – y-tengely, valamint képsíkra merőlegesen a szemlélővel szemben – z-tengely.

$\beta$  – a szemcsehatár vetületének azimutszöge, a képen vízszintesen jobbra mutató iránytól pozitív irányban mérve (x-tengely).

$d$  – a kép síkjában fekvő, a szemcsehatár vetületére merőleges vektor. Hossza a vetület szélességével egyenlő ( $d$ ). Ennek komponensei a laboratóriumi rendszerben:

$$(d_1; d_2; d_3) = (d \cdot \cos(\beta + 90^\circ); d \cdot \sin(\beta + 90^\circ); 0)$$

$u$  – egységvektor, mely a képsíkban fekszik a szemcsehatár vetületével párhuzamosan. Ennek komponensei a laboratóriumi rendszerben:

$$(u_1; u_2; u_3) = (\cos(\beta); \sin(\beta); 0)$$

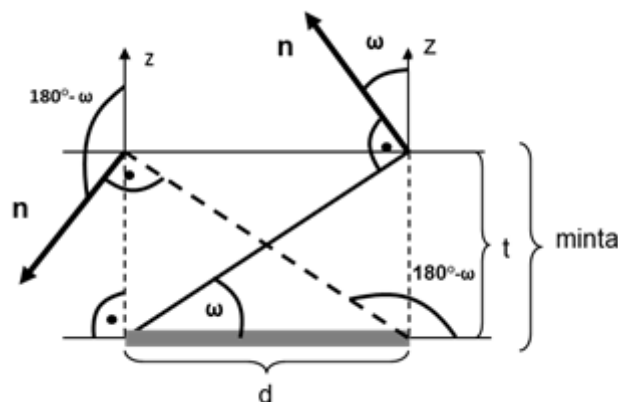
$k$  – egységvektor, mely merőleges a minta felületére (az 4.1. ábrán nem jelöltük). Ezek komponensei legyenek  $(k_1; k_2; k_3)$ , melyeket a  $(0; 0; 1)$  vektor forgatásával számolhatunk a mintatartó goniométerének aktuális döntési helyzete alapján.

$\mathbf{d}^*, \mathbf{u}^*$  – a minta felületével párhuzamos vektorok úgy, hogy azok elektronsugárral párhuzamos (merőleges) vetületei  $\mathbf{d}$  és  $\mathbf{u}$ . Így ezek komponensei:

$$(d_1^*; d_2^*; d_3^*) = \left( u_1; u_2; -\frac{k_1 d_1 + k_2 d_2}{k_3} \right), (u_1^*; u_2^*; u_3^*) = \left( u_1; u_2; -\frac{k_1 u_1 + k_2 u_2}{k_3} \right)$$

$\mathbf{t}$  – “sugárirányba eső” vastagságot jellemző vektor. Merőleges a képsíkra (egyedül z-komponense nem-nulla) és hossza megegyezik a minta felületei által a kép-merőlegesből kimetszett szakaszával. Ennek z-komponense  $t/k_3$ , ahol  $t$  a minta “valós” vastagsága ( $\mathbf{k}$  egységvektor!).

Figyelembe kell vennünk, hogy egy adott szemcsehatár-vetület származhat „jobb-dőlésű” és „bal-dőlésű” határsíktól is (4.2. ábra).



4.2. ábra Szemcsehatárt tartalmazó minta sematikus metszete. Egyazon vastag szürke vonallal jelzett vetülethez két megoldás, azaz szemcsehatárok két lehetséges szöge tartozik, ezeket vastag folytonos és szaggatott vonalak jelölik.

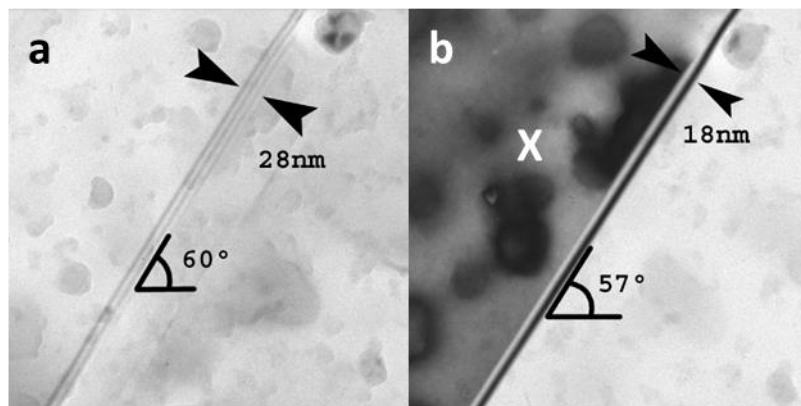
Figyelembe véve az 4.2. ábrán jelzett bizonytalanságot, egyetlen mérés alapján a szemcsehatár lehetséges normálisai:

$$\mathbf{n}_1 = \mathbf{u}^* \times (\mathbf{d}^* + \mathbf{t})$$

$$\mathbf{n}_2 = \mathbf{u}^* \times (\mathbf{d}^* - \mathbf{t})$$

Annak érdekében, hogy e bizonytalanságot feloldjuk, szemcsehatáronként két mérést végeztünk két (jelentősen) különböző döntési pozíció mellett. Kihhasználva azt, hogy egy szemcsehatár kristálytani indexei nem függenek a mérési körülményektől – így a döntési helyzettől sem, a két független mérésből adódó megoldás-párok közül az azonosak kijelölnek

számunkra a fizikailag releváns eredményt. Az 4.3. ábrán egyazon szemcsehatár-szakasz látható szilíciumban különböző döntési helyzetek mellett. A vetület szélessége és iránya jól kivehető, valamint jól látható a kétsugaras helyzet kontrasztjavító hatása az 4.3/b ábrán.



4.3. ábra. Különböző döntési pozíciókban (a, b) fölvetett világos látóterű képek egyazon határszakaszról szilícium vékonyrétegben. A határszakasz vetületének azimuttszögeit és mért szélességeit jelöltük; a mért szélességértékek jelentősen eltérnek. Minthogy a b ábrán az X-szel jelölt szemcse kétsugaras helyzetben van, éles vastagsági kontúrok figyelhetők meg a határ vetületén.

#### Kísérleti körülmények

Méréseimet 200 kV-on működtetett Philips CM-20 transzmissziós elektronmikroszkóppal végeztem; a vetületek méréséhez szükséges világos látóterű képeket és az orientáció méréséhez szükséges diffrakciókat ún. „imaging plate”-ekre vettem föl. A CBED felvételek kiértékelése, az orientáció és a miszorientáció meghatározása a ProcessDiffraction szoftver segítségével történt. A mérések kiértékelése előtt a mikroszkóp több paraméterén kalibráló mérést kellett végezni. Meg kellett mérni az alkalmazott kéttengelyű mintatartó döntési tengelyeinek irányát a világos látóterű képek koordinátarendszeréhez viszonyítva, hogy a döntési szögek ismeretében a minta dőlése számolható legyen. Továbbá a mikroszkóp elektromágneses tekercseinek forgatását is kalibrálnom kellett: a képek forgatása egymáshoz képest a nagyítás függvényében, ill. a diffrakcióhoz képest (figyelembe véve az esetleges 180°-os forgatást is) ismert kellett legyen, tekintettel arra, hogy a szemcsehatár-vetületek mérése és a döntési tengelyek kalibrációja képi üzemmódban készült képek, az orientációs mátrix meghatározása pedig diffrakciós felvételek alapján történik. A mért forgatások ismeretében ez utóbbiak azonos laboratóriumi rendszerbe transzformálhatók.

Az itt bemutatott módon szilícium vékonyrétegekben található szemcsehatárokat vizsgáltam. Szilícium-nitrid diffúziós-gát réteggel bevont üveg hordozóra amorf szilíciumot párologtattak, majd ezt az amorf réteget pásztázó lézeres eljárással átkristályosították. Az így előállt kristályos szilícium-vékonyréteg csíraréteggént szolgált vékonyréteg-napelemek fotovoltikus rétegeinek növesztéséhez napelemek hatásfokának növelését célzó kutatások során (HIGH-EF projekt<sup>3</sup>). Az amorf szilíciumot kristályosító lézeres eljárás azt célozta, hogy a kialakuló kristályos csírarétegben (s ezáltal a reá epitaxiálisan növesztett fotovoltikus rétegben) minimalizálják a szabad töltéshordozók mozgását korlátozó kristályhibák sűrűségét. Ezt az eljárás paramétereinek olyan megválasztásával kívánták elérni, melyek mellett a kialakult átlagos szemcseméret a lehető legnagyobb, továbbá a szemcsehatárok közt a koherens ikerhatárok dominálnak – ez utóbbiak ugyanis nem jelentenek gátat a szabad töltéshordozók számára. Valóban, a vizsgált mintáinkban a kialakult szemcsék jellemző laterális kiterjedése 400-600 nm, a koherens ikerhatárok és egyéb kis- $\Sigma$  értékű CSL határok igen gyakoriak. Vizsgált mintáink vastagsága 130 nm ( $\pm 10\%$ ) és 210 nm ( $\pm 10\%$ ), az adott vastagságértékeket CBED felvételek segítségével mértem.

A mintapreparálás során az üveg hordozó és a SiN diffúziós-gát réteg kémiai maratással lett eltávolítva, a visszamaradt szilícium film TEM-rostélyra lett átúsztatva, melyen ez közel állandó vastagságú önhordó réteget képezett. Az így előállt TEM minta ideális konvencionális elektronmikroszkópos vizsgálatok alkalmazásához, azaz világos látóterű képek és CBED felvételek készítésére. A minták vastagságából eredően a szemcsehatárok mintafelülettel bezárt dőlési szöge pár fok pontossággal mérhető, hiszen ezek csupán 5°-os dőlése is 10-20 nm szélességű vetületet eredményez, ami 20-40 pixeles távolságnak felel meg az „imaging plate”-eken 30.000-szeres nagyítás mellett.

### Kísérleti eredmények

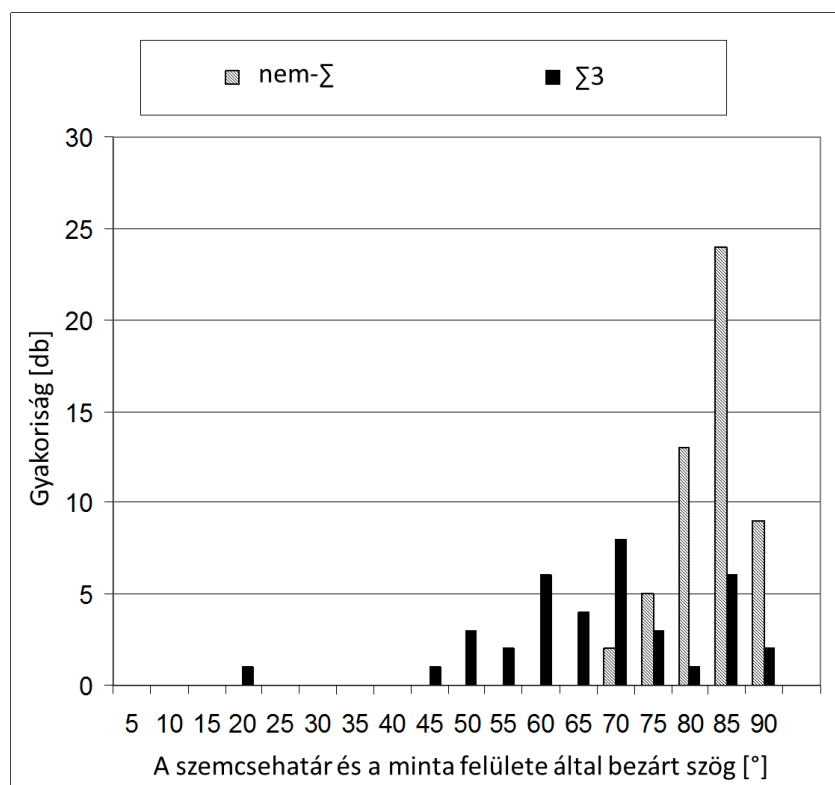
90 db szemcsehatárt vizsgáltunk és értékeltünk a fent ismertetett módszerrel. Ebből a miszororientációt tekintve 37 db  $\Sigma 3$  határnak, további 14 db egyéb speciális nagyszögű határnak adódott. Ez utóbbiak igen közel olyan  $\Sigma n$  miszororientációt mutattak, ahol  $n=5, 9, 19, 25, 27$ . A fennmaradó 39 db határ 24 db általános nagyszögű és 15 db kisszögű határból állt. Jóllehet ez a mért mennyiség nem elég nagy ahhoz, hogy releváns statisztikát készítsünk a vizsgált minták szemcsehatár-eloszlásáról, ám mégis elegendő ahhoz, hogy megalapozott következtetéssel

---

<sup>3</sup> <http://www.high-ef.eu/index.php?id=132>

éljük arra vonatkozóan, hogy a vizsgált vékonyrétegekben a kialakult szemcsehatárok a kristályosodás során két alapvetően eltérő úton törekednek energiájukat minimalizálni. Tömbi mintában való kristályosodás során általában alacsony energia-sűrűségű ikerhatárok alakulnak ki (ilyenek a 2.1 táblázatban megadott ikerhatárok). Az eleve vékonyréteggént kristályosodott minták esetén, a szemcsehatárokon tárolt energia egy ettől eltérő úton, egyszerűen a határ teljes felületének mérséklésével is törekedhet a minimumra: ekkor a létrejövő szemcsehatárok a minta szabad felületére közel merőlegesek. Vizsgált mintáinkban mindkét esetre találtunk példát, ráadásul úgy, hogy ezek a miszorientáció tekintetében is egymástól jól elkülönülnek.

Eredményeim alapján levonható az a következtetés, hogy a vizsgált Si vékonyrétegek esetén szignifikáns különbséget mutatnak az energiaminimumra való *törekvés módjában* a  $\Sigma 3$  határok az összes többi típussal szemben. (Tehát következtetésem nem az energiaminimumok különbségére vonatkozik, hanem arra, hogy *hogyan* érik el azt az egyes szemcsehatárok.) Ezt kiválóan szemlélteti a  $\Sigma 3$  és nem- $\Sigma 3$  miszorientációval rendelkező nagyszögű határoknak a minta felületével bezárt szögük függvényében felvett darabszám-eloszlása (4.4. ábra).



4.4. ábra.  $\Sigma 3$  (fekete oszlopok) és nem- $\Sigma 3$  (szürke oszlopok) nagyszögű határok darabszám-eloszlása a minta felületével bezárt szögük függvényében.



Az igen nagy pontossággal  $\Sigma 3$  miszorientációval rendelkező határok esetén a szögeloszlás (ez alatt a továbbiakban a határ és a minta felülete által bezárt szöget értjük) igen széles. A harminchétből 35 db határ  $\{111\}$  típusú koherens ikerhatár-síkkal rendelkezett, egy határnál találtunk  $\{211\}$  típusú inkoherens határsíkot és egy esetén pedig általános indexű határsíkot. A 4.4. ábra arra utal, hogy e  $\Sigma 3$  határok szögeloszlása – ennek igen széles volta miatt – véletlenszerűnek tekinthető.

Az összes többi határ esetén általános indexű határsíkokat találtunk. Még a többi speciális,  $\Sigma n$  ( $n > 3$ ) miszorientációjú nagyszögű határok sem formáltak ikerhatárokat. Ezek szögeloszlása határozottan szűkebb, mint a  $\Sigma 3$  határoké, a szögeloszlás csúcsa  $90^\circ$ -hoz közeli. E határozott különbség a szemcsehatár-síkok szögeloszlásában arra utal, hogy minden olyan határ, ami nem  $\Sigma 3$  miszorientációval rendelkezik, a határ teljes felületének csökkentésével – azaz a mintafelületre merőleges síkorientáció választásával – törekszik az tárolt energia minimumára. Ezt egyes irodalmakban a szemcsehatárra gyakorolt forgatónyomaték hatásával írják le (Randle, 1997). Ez a speciális  $\Sigma n$ ,  $n > 3$  határok esetén különösen érdekes, hiszen még ilyen kitüntetett miszorientáció esetén sem vált mintáinkban domináns hajtóerővé kis energiasűrűségű határok kialakítása a kis felületre való törekvéssel szemben. A határnak a mintafelülettel bezárt szöge egyedül akkor irreleváns, amikor eléggé kis energiasűrűségű határsík kialakítása vált lehetségessé, azaz  $\Sigma 3$  miszorientációval koherens (ill. inkoherens) határsík-típus alakulhat ki (ekkor a határok szögeloszlásának véletlenszerű volta evidens, hiszen a szemcsék orientációeloszlása, tehát az egyes síkseregek irányeloszlása is véletlenszerű).

## 6. Szemcsehatárok nagyfeloldású elektronmikroszkópos vizsgálatát elősegítő szoftver fejlesztése

Az előző fejezetben szemcsehatárok geometriai jellemzését mutattam be, minden lépésben lassú, manuális módszerekkel. Az első lépést a számítógépes kiértékelés felé az orientáció automatizált mérésével és a mintatartó ideális döntésének szoftveres számolásával teszem meg. E fejezetben ismertetem egy Windows PC környezetben implementált szoftveremet, mely hatékony segítséget nyújt polikristályos anyagokban található szemcsehatár szakaszok nagyfeloldású elektronmikroszkópos vizsgálatához. E módszer kristályrendszer-től függetlenül szemcse- és fázishatárok vizsgálatára tetszőleges orientáció-eloszlás esetén is hatékonyan alkalmazható (sőt: véletlenszerű orientáció-eloszlás esetén hasonló szoftver hiányában a nagyfeloldású vizsgálatok esélytelenek). Amellett, hogy szoftverem segítséget nyújt szemcsehatárok atomi szintű struktúrájának feltárásában, a vizsgált minta lokális vastagsága és a határsík iránya is mérhetővé válik. Az itt ismertetett technika azon igen vékony minták esetén válik előnyössé, melyeken nagyfeloldású leképzés lehetséges: a szomszédos szemcsékben leképzett síkok által az átfedési tartományon eredményezett Moiré-mintázat jó pontossággal mérhetővé teszi a szemcsehatár vetületét, ezáltal a lokális vastagság és a határsík is hatékonyan jellemezhető. E fejezet újdonsága tehát egyrészt abban áll, hogy szomszédos szemcsék egyidejű nagyfeloldású leképzésére adok általánosan alkalmazható kísérleti eljárást, másrészt hogy minden határsíkra vonatkozó számítást a vetület szélességének mérésére vezetek vissza. Igaz ugyan, hogy a célzott vastagságmérés mellőzése növelheti a kiértékelés hibáját, ám a következő fejezetekben rá fogok mutatni, hogy mégis ez az út vezet a mérés automatizálhatósága felé. Az ASTAR pásztázó/precessziós rendszer használatával lehetővé vált, hogy a vizsgált minta egy sok szemcsét tartalmazó területéről rövid időn belül – automatizált eljárás eredményeképpen – kapjunk orientációs információt. Az így nyert orientációs térkép feldolgozásának egyik lényeges eleme a szemcsék és szemcsehatárok azonosítása. Amint jól kezelhető módon, programozható kiértékelés

eredményeképp azonosítottam az egyes szemcséket és a szemcsehatár hálózatot az orientációs térképen, két út áll előttünk a szemcsehatárok tulajdonságainak feltárásában:

1. Az orientációs térképen azonosított egyes szemcsehatár-szakaszokhoz azok irányát és vetületüknek szélességét jellemző értéket rendelünk.
2. Nagyszámú szemcse orientációs adatait feldolgozva azonosítjuk azokat a szemcsehatárokat, melyek az adott kísérleti körülmények mellett nagyfeloldású elektronmikroszkópos leképzésre alkalmasak (figyelembe véve a mikroszkóp feloldási határait, a mintatartó döntési lehetőségeit, stb.).

Jelen fejezet tehát ez utóbbi kérdéskört tárgyalja, míg a disszertáció további fejezeteiben az első pontban felvázolt problémára keresem a választ.

A minta kontrollált, jól meghatározott kristálytani irányoknak megfelelő döntése attól függetlenül lényeges, hogy épp világos- vagy sötét látóterű leképzést alkalmazunk, avagy nagyfeloldású (HRTEM) vizsgálatokat végzünk. Ez egyrészt megköveteli a vizsgált területről való orientációs információ kigyűjtését – ez az, amiben az ASTAR rendszer igazán hatékony segítséget nyújt –, másrészt a döntési tengelyek irányainak kalibrálását az orientáció-meghatározás során definiált laboratóriumi rendszerben.

Szemcsehatárok vizsgálata mindezek fényében igen összetett, lévén az ideális döntési helyzet megtalálásához három dolgot kell egyszerre figyelembe venni: a két szomszédos szemcse orientációját és a szemcsehatár-sík irányát. A disszertáció 4. fejezete rámutat, hogy ez utóbbi figyelembevétele igen körülményes. Itt a nagyfeloldású mikroszkópia alkalmazhatóságára koncentrálna csupán az első két komponenst, azaz a szomszédos szemcsék orientációját veszem szimultán figyelembe, míg a szemcsehatár-sík iránya az eredmények közt, mint számolt adat jelenik meg. Ennek megfelelően e fejezet bemutatja, mily módon szűrhetők ki nagyszámú szemcsehatár-sereg közül szoftveres segítséggel azok a határszakaszok, melyek az adott kísérleti körülmények között nagyfeloldású mikroszkópos vizsgálatokra alkalmasak, továbbá bemutatunk egy, az előző fejezetben ismerttetthez képest módosított (általánosított) utat szemcsehatár-síkok irányának számolására. A határsíkok irányának számolásában bevezetett módosítás, hogy itt a mintavastagságot *nem, mint bemenő paramétert*, hanem mint meghatározandó ismeretlent kezelem: szemcsehatár síkok több (speciális esetben minimum két, gyakorlatban legalább három vagy négy) különböző döntési helyzetben mért vetülete segítségével határozom meg a minta lokális vastagságát. Ez igen

nagy gyakorlati jelentőséggel bír, hiszen nagyfeloldású vizsgálatok céljából preparált minták esetén (főként vékonyított mintáknál) nem mindig várható el az egyenletes mintavastagság. Ahogy a szemcsehatár-síkok irányának meghatározása továbbra is ezek vetületének mérésén alapul, úgy a lokális vastagságadat is ezekből ered: tehát fontos sajátja ennek a módszernek, hogy csupán a kristályos fázis kiterjedését veszi figyelembe. Ennek vékony, amorf hordozóra felvitt minták esetében lehet jelentősége annak fényében, hogy más módszerek (pl. EELS-vastagságmérés) az amorf hordozó vastagságának járulékát is a mérendő kristályos fáziséhoz adják.

Nagyfeloldású elektronmikroszkópos leképzés eléréséhez több kísérleti kritériumnak kell teljesülnie:

1. A vizsgálandó minta preparálása különös körültekintést igényel, nagy tisztaságú, kontaminációtól mentes kell, hogy legyen.
2. A minta vastagsága nem haladhatja meg a pár-tíz nanométeres nagyságrendet.
3. Kristályos szerkezetek leképzése csak akkor lehetséges, ha legalább egy, a mikroszkóp feloldási határain belüli, tehát elég nagy rácssík-távolsággal rendelkező, síksereg leképezhető orientációba kerül. Ez azt jelenti, hogy megfelelően kis indexű síksereg vagy zónairány az elektronsugárral párhuzamosan kell, hogy álljon.

Az utolsó kritérium szemcsehatárok vizsgálata során kritikus, hiszen ahhoz, hogy egy szemcsehatár nagyfeloldással legyen leképezhető, ahhoz mindkét szomszédos szemcsében teljesülnie kell a nagyfeloldás feltételeinek. Annak az esélye tehát, hogy e speciális orientációs feltételek szomszédos szemcsékben egyszerre teljesülnek, igen kicsi, ám egyszerre sok kristályszemcsét vizsgálva már esélyes olyan szomszédos párt találni, melyek a mintatartó döntési határain belül kölcsönösen nagyfeloldásra alkalmas orientációba hozhatók. Világos azonban, hogy ezek manuális felkutatása és orientációba állítása gyakorlatilag lehetetlen, azaz a megfelelő számítógépes kiértékelés elkerülhetetlen. Egy további praktikus szempontból is fontos a kívánt orientációhoz tartozó döntési pozíció automatizált számolása: a minta döntése során a vizsgált terület jó eséllyel „kimászik” a megvilágított területről, ha az nem a mintatartó eucentrikus pontján van, vagy egyéb mechanikai pontatlanságok játszanak közre. Ezért a diffrakciós és képi üzemmódok közt váltogató manuális, iteratív orientálás nehézkes a kiválasztott kristályszemcse elvesztése nélkül. Előre számolt döntési pozíció segítségével azonban a minta úgy hozható megfelelő orientációs helyzetbe, hogy a mikroszkóp operátora

végig a vizsgálandó részt figyelő képi üzemmódban. Emellett a kontamináció elkerülése érdekében is ajánlott keveset időzni a megfelelő döntési helyzet megtalálásával.

Mindezeknek megfelelően az itt részletezendő vizsgálati eljárás az alábbi lépésekből áll. Elsőként orientációs térképet gyűjtök a minta számunkra érdekes részén az ASTAR pásztázó berendezés segítségével. A pásztázó nyaláb méretének lehetséges csökkentését, így a legkisebb térképezhető szemcse méretét a koherens sugárnyaláb átmérője korlátozza (ez többek közt a katód fényességétől is függ). Tekintettel arra, hogy minden vizsgálható szemcse legalább 5-10 pixel kiterjedésű kell, hogy legyen, a 20 nm-nél nagyobb laterális kiterjedéssel bíró szemcsék térképezhetőek jól az általunk használt  $\text{LaB}_6$  katódos JEOL 3010 elektronmikroszkóppal. Egy tipikus orientációs térkép gyűjtése során  $0,25\text{-}1\ \mu\text{m}^2$ -es területet pásztázunk, így ez igen sok szemcsét tartalmazhat. Ezután az általam írt szoftver azonosítja az orientációs térképen a szemcséket és szemcsehatár szakaszokat. Az egyes szomszédos szemcsepárok automatikus kiértékelése után programom kijelöli azokat a szemcsehatár szakaszokat, melyek a mintatartó döntési korlátain belül nagyfeloldásra alkalmas orientációba állíthatók. A program megadja az adott mintatartón beállítandó döntési szögértékeket és azt, hogy az így előálló orientációban mely zóna felőli rács, vagy milyen síksereg leképezését várjuk a szomszédos szemcséken. Végül az operátor finomhangolja a döntési pozíciót, hiszen a mintatartó döntésének és az orientáció-meghatározásnak is van  $0,5\text{-}1^\circ$ -os hibája. A határsík azonosítása kézenfekvő, ha olyan döntési helyzet állt elő, melyben a határsík ráadásul párhuzamos az elektronnyalábbal (ez ikerhatárok esetén jó eséllyel előfordul). Ha a határ döntött helyzetű a nyalábhoz képest, az átfedési tartomány, azaz a határ vetülete könnyedén azonosítható nagyfeloldást mutató képeken. Az előző fejezetben ismertetett módszerrel összhangban több döntési pozícióban elvégzett mérés vezet a határsík pontos azonosításához és jelen esetben egyben a lokális vastagsághoz.

### **A szemcsehatár-sík irányának meghatározása annak vetülete segítségével és a lokális vastagság számolása**

A döntési helyzetek megfelelő számolása, továbbá a laboratóriumi koordinátarendszer definiálása az itt ismertetett kísérleti módszer alkalmazása során is megköveteli a mikroszkóp döntési tengelyeinek és az elektromágneses lencsék forgatásának kalibrálását az előző fejezetben leírtakhoz hasonlóan.

Egy szemcsehatár-sík orientációját annak laboratóriumi koordinátarendszerben kifejezett normálvektorával adjuk meg. E normál vektor, továbbá a lokális vastagság vastag minták esetén világos látóterű, míg vékony minták esetén nagyfeloldású képek segítségével számolható. Az előző fejezetben ismertetett módszerhez hasonlóan most is (mérendő) bemeneti paraméterként kezeljük a szemcsehatár vetületének irányát, szélességét továbbá az adott mikroszkópos kép esetén a minta döntési helyzetét. Újdonság, hogy most a minta vastagságát meghatározandó ismeretlenként kezeljük, továbbá kitérünk arra is, miként kaphatunk vékony minták esetén jól kiértékelhető nagyfeloldású képeket szemcsehatárokról. Az 5.1 és 5.2 egyenletek a határsík dőlési szögét (ennek kotangensét) és a minta lokális vastagságát adják meg:

5.1 egyenlet

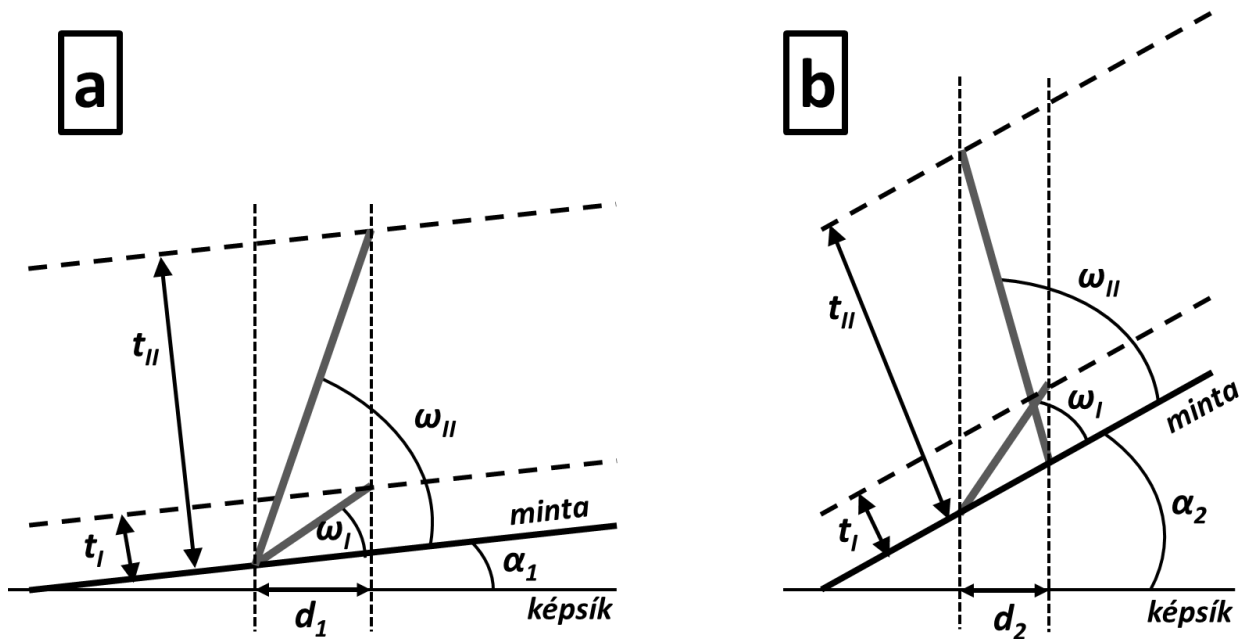
$$\operatorname{ctg}(\omega) = \frac{d_1 \sin(\alpha_2) - d_2 \sin(\alpha_1)}{d_1 \cos(\alpha_2) - d_2 \cos(\alpha_1)}$$

5.2 egyenlet

$$t = \frac{d_{1|2}}{\operatorname{ctg}(\omega) \cdot \cos(\alpha_{1|2}) - \sin(\alpha_{1|2})}$$

Mint ahogy ehhez a számoláshoz legalább két különböző döntési pozícióban való mérés szükséges, az 1 és 2 indexek az egyik, ill. a másik döntési pozícióból származó mért értékekre utalnak (Az 5.2 egyenlet vagy csak az 1 vagy csak a 2 index segítségével egyaránt fölírható).  $\omega$  a határsík és a minta felülete közt bezárt szög, ennek lehetséges értékei:  $\omega = 0^\circ, \dots, 180^\circ$ .  $t$  a minta lokális (tényleges, azaz nem feltétlenül elektronnyaláb irányú) vastagsága.  $d$  a határsík vetületének szélessége – ez előjeles mennyiség:  $d$  előjele reprezentálja, hogy az adott vetület „jobbra dőlt” avagy „balra dőlt” határsík eredménye.  $\alpha$  a minta döntési szöge az alábbi értelmezésben. Mint ahogy egy határsík vetületének sem iránya, sem szélessége nem változik, ha a mintát egy, a vetületre merőleges és képsíkban fekvő tengely körül döntjük, minden döntési helyzetet ekvivalensnek tekintünk, melyek csupán egy ilyen tengely körüli forgatásban különböznek. Ennek megfelelően minden egyes döntési pozícióra (pontosabban: az abból származó határsík-vetületre) úgy tekintünk, mintha azok egy, a vetülettel párhuzamos tengely körüli döntés eredményeképp születtek volna, míg az előbb leírt, erre merőleges döntési komponens nullának tekintjük. Így  $\alpha$  a mintának a határsík-vetülettel párhuzamos tengely körüli döntési komponensének értékét adja meg.

Ha nem egyértelmű (márpedig általában nem az), hogy a határsík-vetület melyik éle tartozik a minta aljához és melyik a tetejéhez (mivel a „jobbra dőlt” és a „balra dőlt” határsík is képes ugyanazt a vetületet eredményezni), a mért szélesség ( $d$ ) értékeket tesztelni kell pozitív és negatív előjelekkel is. Ennek megfelelően 5.1 és 5.2 egyenletekbe döntési pozícióként mindkét előjellel be kell helyettesítenünk a szélességértékeket, így a keresett vastagság és dőlési értékekre négy megoldást kapunk. Az adódó vastagságértékek közül kettő lesz pozitív<sup>4</sup>, melyek fizikai relevanciával bírnak. E megoldásokat szemlélteti az 5.1 ábra.



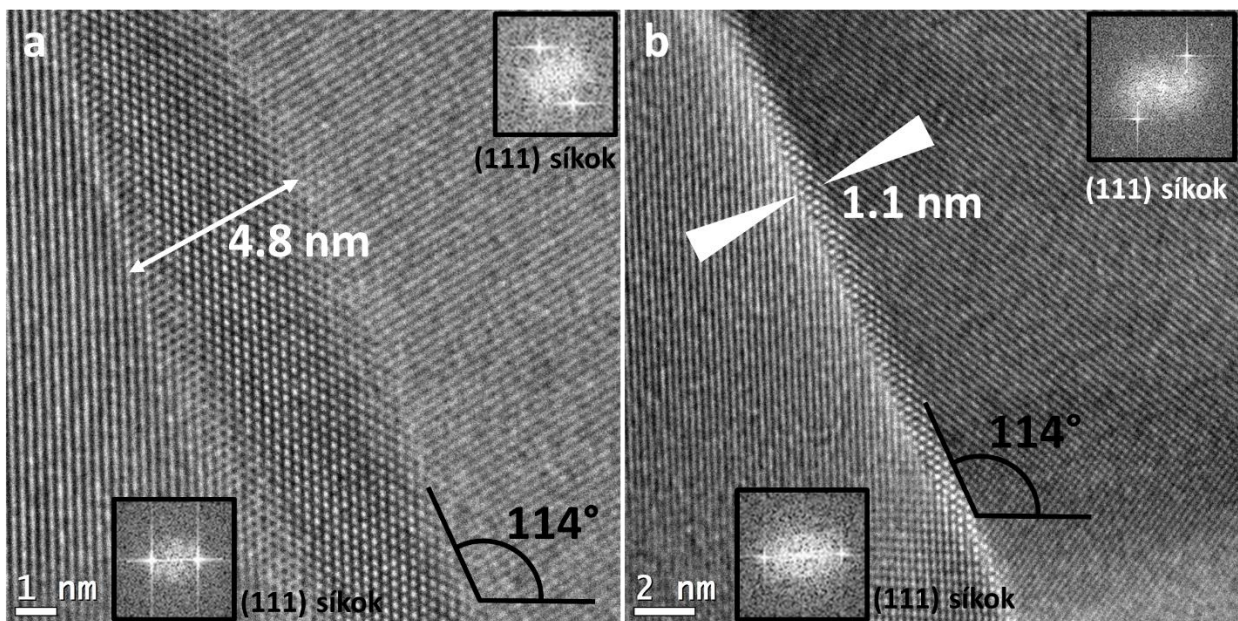
5.1. ábra. A szemcsehatár-sík dőlési bizonytalanságának sematikus ábrázolása. Mindkét minta (egyik, mely  $t_1$ , másik, mely  $t_{11}$  vastagsággal bír) ugyanazt a határsík-vetületet eredményezi az egyes döntési pozíciókban (a, b). Fontos, hogy a szürkével jelölt határsíkoknak a minta felületével bezárt szöge ( $\omega_1$ ,  $\omega_{11}$ ) mindkét döntési helyzetben (a, b) azonos.

A gyakorlatban a fenti számoláshoz szükséges két mérés elegendő lehet, ha az adódó vastagságértékek közül az egyiket előzetes közelítő ismeret alapján vagy más elvi megfontolás alapján elvethetjük (pl. ha az egyik vastagságérték olyan nagy, hogy egy ilyen minta nem is lenne elektronokkal átvilágítható). Ha mindkét pozitív vastagságérték elképzelhető, lehetséges értéket ad meg, további mérés szükséges egy újabb döntési helyzetben. Így a mért adatokat páronként kiértékelve – az előző fejezetben leírtakhoz hasonlóan –, a közös

<sup>4</sup> Az 5.1 és 5.2 egyenleteknek megfelelően, ha  $d_1$  és  $d_2$  egyszerre vált előjelet,  $ctg(\omega)$  előjele nem változik, de  $t$  előjelet vált. Tehát a négy megoldás között  $t$  két pár értéket vesz föl, azonos abszolút értékekkel, de különböző előjelekkel.

megoldás választja ki a ténylegesen megvalósulót. A valóságnak megfelelő vastagságértékhez egyértelműen adódik egyetlen  $\omega$ -érték, mely a határsík dőlését megadja. Ebből a vetület irányának ismeretében a határsík normálisa a laboratóriumi rendszerben számolható. E síkhoz tartozó  $hkl$ -indexek a szomszédos szemcsék orientációs mátrixaikkal vett transzformáció segítségével adódnak.

A vetület irányának és szélességének mérési pontossága szempontjából fontos, hogy a vetület éles kontrasztot adjon a mikroszkópos képen. Ez vastag minták esetén jól megvalósul, ha a vetület mentén vastagsági kontúrok húzódnak, vékony minták esetén pedig, ha a szomszédos szemcsék kölcsönösen nagyfeloldás mutatnak. Ez utóbbi esetben, pl. kölcsönös, kétoldali síkfeloldás esetén (az ehhez szükséges döntési pozíció a leggyakrabban megvalósítható) az átfedési tartomány különösen jól felismerhető és nagy pontossággal mérhető (lásd a 5.2. ábrát).



5.2. ábra. Nagyfeloldású felvételek egyazon szemcsehatárról Al vékonyrétegben, különböző döntési helyzetekben (a, b). Mindkét esetben az  $\{111\}$  síkok lettek mindkét szemcsében nagyfeloldással leképezve. A mindkét szemcsében egyidejűleg megvalósuló síkleképzés jól felismerhető (és mérhető) mintázatot eredményez az átfedési tartományon.



## Mérési hiba a határsík dőlés és a vastagság meghatározásában.

A határsík dőlési szögének és a minta vastagságának hibája ( $\sigma_\omega$ ,  $\sigma_t$ ) a hibaterjedést leíró formula alapján az 5.3 egyenlettel adható meg:

5.3 egyenlet

$$\sigma_{t|\omega} = \sqrt{\left(\frac{\partial t|\omega}{\partial d_1} \sigma_{d_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial t|\omega}{\partial d_2} \sigma_{d_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial t|\omega}{\partial \alpha_1} \sigma_{\alpha_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial t|\omega}{\partial \alpha_2} \sigma_{\alpha_2}\right)^2}$$

Az együttes  $t|\omega$  jelölés azt jelzi, hogy a vastagság és határsík szögének hibája is hasonló összefüggés alapján adódik. Esetünkben a mért (bemeneti) értékek a minta döntése ( $\alpha_i$ ) és a szemcsehatár vetületének szélessége ( $d_i$ ): ezek a mérés szempontjából egymástól független változók, így kovarianciájuk nulla.

Jóllehet az általunk alkalmazott kéttengelyű mintatartó döntési pontatlansága kb. 0,5°, az eredő döntési pozíció hibáját ( $\sigma_\alpha$ ) 1°-nak tekintjük, mivel  $\alpha$  értékét a szemcsehatár vetületének iránya is befolyásolja<sup>5</sup>.

A szemcsehatár-normális hibája ( $\sigma_{GB-normal}$ , mely szögértékként van megadva) a határ emelkedési szögének hibájából ( $\sigma_\omega$ ), a vetület irányának hibájából ( $\sigma_{proj}$ ) és az orientáció meghatározás hibájából ( $\sigma_{ori}$ ) adódik az alábbi módon, figyelembe véve, hogy ezek egymástól független értékek (5.4 egyenlet):

5.4 egyenlet

$$\sigma_{GB-normal} = \sqrt{\sigma_\omega^2 + \sigma_{proj}^2 + \sigma_{ori}^2}$$

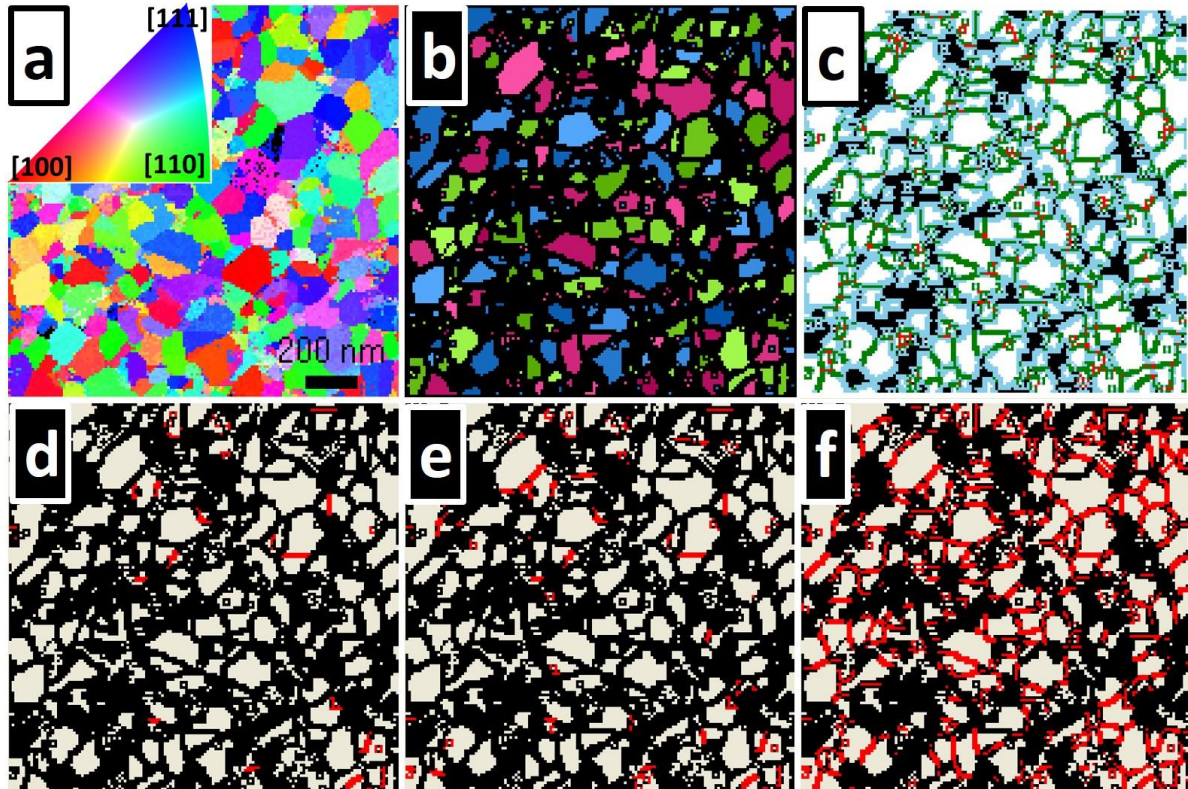
Az utóbbi két járulék ( $\sigma_{proj}$  és  $\sigma_{ori}$ ) 1°-os nagyságrendű, a határsík irányának hibáját az emelkedési szög számolásának pontossága határozza meg elsősorban.

---

<sup>5</sup> A minta felületének érdessége megjelenik a szemcsehatár vetületében, így kb. 1°-os mérési bizonytalanság ( $\sigma_{proj}$ ) jelen van a vetület irányának mérésekor is.

## A szemcsék és szemcsehatárok detektálása

A saját fejlesztésű szoftver elsődleges bemenete a vizsgált területen fölvett orientációs térkép, mely pixelenként tartalmaz orientációs információt (5.3/a ábra).



5.3. ábra. Orientációs térkép (a) kiértékelésének lépései polikristályos Al mintán bemutatva. Az **a** ábrán az ASTAR-szoftverrel kiértékelt orientációs térképet látjuk: a bal felső sarokban látható színek alapján a szemcsék színei megadják, hogy a kép síkjában vízszintesen jobbra mutató irány mely kristálytani iránynak felel meg. A további ábrák (**b-f**) saját kiértékelésem eredményei. Az egyes kristályszemcsék (egymástól különböző, ám szemcsénként azonos színekkel), továbbá a szemcsehatár-hálózathoz tartozó (fekete) pixelek a **b** ábrán láthatók. A szemcsehatár-hálózat azon részei, melyek pontosan két szemcséhez köthetők, így a további kiértékelésben részt vesznek, zöld színnel vannak jelölve a **c** ábrán. (Ugyanezen a három vagy több szemcse találkozásánál található pixelek piros, míg a további, kiértékelésre alkalmatlan tartományok fekete vagy kék színnel jelöltek.) A további ábrákon piros színnel jelöltek azok a határszakaszok, melyek a szomszédos szemcséket tekintve kölcsönös rácsfeloldásra (**d**), rács-vonal feloldásra (**e**) vagy vonal-vonal (**f**) feloldásra alkalmasak.

Ugyan a színekkel kódolt orientáció-térképre való első ránézés alapján képet kapunk a szemcsék kiterjedéséről, ill. eloszlásáról, az esetleges zajok vagy a szemcsehatárok közelében csökkenő

megbízhatóság következtében nem mindig egyértelmű, mettől meddig terjed egy-egy szemcse és mely pixeleket érdemes szemcsehatárhoz tartozónak tekinteni. A szoftverünk először meghatározza, mely pixelek tartoznak össze egy-egy szemcsét alkotva, s melyek az ezek között húzódó szemcsehatár-hálót alkotó pixelek. Enne elve, hogy a pásztázott területével azonos kiterjedésű kétdimenziós tömböt (mátrixot) generálunk, majd ezen a tömbön ú.n. „Sobel” élkereső algoritmust alkalmazunk. A tömbök származtatása eleve olyan, hogy az elemeken tárolt értékek egyik szemcséről a másikra lényegesen megváltoznak, de szemcsén belül nem, vagy csak kevésbé térnek el egymástól. Mivel az élkereső algoritmusok az értékek ugrására érzékenyek, segítségükkel megkaphatjuk a szemcsehatár hálózatot, mely elválasztja egymástól a szemcséket, mint diszjunkt összefüggő pixelhalmazokat.

Élkeresésre alkalmas három különböző tömb állhat elő úgy, hogy azokon az orientációs térkép pixeleiből származó egy-egy Euler szöveget tároljuk. Kihasználva, hogy szemcsehatáron legalább az egyik Euler-szögnek változása van, mindhárom tömbön alkalmazva az élkeresést, majd az eredményeket összegezve megkaphatjuk a szemcsehatár hálózatot. Ha az orientációs térképen megadott Euler-szögek nem csupán a vizsgált kristályszimmetriához tartozó redukált Euler-térből származnak (azaz szimmetriai okokból az orientációnak az Euler-szögekre való leképzése nem kölcsönösen egyértelmű), előfordulhat, hogy az Euler-szögeknek szemcsén belül is van (szimmetria-ekvivalens) ugrása. Ennek figyelembe vétele végett az élkeresés számára olyan tömböket generálunk, melyek elemein tárolt értékek egy-egy előre definiált orientáció és az adott pixel közötti diszorientáció szögét jelentik.

Az élkeresés eredményeként előállt különálló szemcsék ezután önállóan indexelődnek és hozzájuk átlagos orientációt rendelünk a pixelein tárolt Euler-szögek elemenkénti átlagolásával (a szimmetriai okokból eredő ugrást természetesen figyelembe vesszük). Jóllehet az Euler-tér nem-euklideszi, tekintettel arra, hogy egy szemcsén belül az Euler-szögek csupán kissé fluktuálnak, az átlagolást megengedjük. Végeredményben minden szemcséhez egy önálló orientációs mátrixot rendelünk. Ezután egy pár pixel kiterjedésű „ablakkal” végighaladunk a szemcsehatár-háló pixelein: minden határ-pixelhez hozzárendeljük, hogy (előre definiált méretű) kis környezetében mely szemcsék pixelei találhatóak. Azon határszakasz-pixelek vesznek részt a további kiértékelésben, melyek környezetében pontosan két szemcse található: azon határ-pixelek halmazát, melyek elemeihez ugyanazt a két szemcse-indexet rendeltük, e két szemcse közti határszakasznak tekintjük. Ezzel egyben kilistáztuk, mely indexű szemcsék határosak egymással: a program ezután sorra veszi az

ezekhez tartozó orientációs-mátrix párokat, kiértékeli, majd megjelöli azon szemcsehatárszakaszokat, melyek nagyfeloldású vizsgálatokra alkalmas szemcsepárokhoz tartoznak. E kiértékelés természetesen szemcse- és fázishatárookra egyaránt működik.

### Szemcsehatárok nagyfeloldású vizsgálata

Egy szemcsehatár nagyfeloldású vizsgálata szempontjából a legelőnyösebb, ha a szomszédos szemcsék rácsfeloldást mutatnak, azaz egy-egy zónatengely a nyalábiránnyal párhuzamos, míg a szemcsehatár szintén párhuzamos az elektron nyalábbal. A nagyfeloldás szempontjából legkevésbé informatív eset, ha a szomszédos szemcsékben csupán egy-egy síksereg képezhető le, és a szemcsehatár is döntött helyzetű a nyalábbhoz képest. Véletlenszerű orientáció-eloszlás esetén az előbbinek megfelelő helyzetek igen kis eséllyel fordulnak elő, míg egyre kevésbé speciális helyzeteket egyre nagyobb valószínűséggel találunk. Azonban még a leggyakoribb, legkevésbé informatív leképzést eredményező helyzetek felkutatása is reménytelen manuálisan, azokhoz a számítógépes kiértékelés elengedhetetlen.

A kiértékelés során a szoftverem generálja az összes olyan  $hkl$  Miller-indexhármast, mely – az adott mikroszkóp pontfeloldását figyelembe véve – a vizsgált anyagrendszeren leképezhető síksereget reprezentál. Ezt követően, figyelembe véve, hogy rácsfeloldás esetén legalább két síksereg egyszerre kell, hogy leképezhető legyen, ezek páronkénti keresztszorzatával az összes, rácsfeloldást eredményező  $uvw$  zóna-indexhármast is kilistázza.

Amidőn egy szemcsehatár esetén a két határos szemcse egyidejű rácsfeloldását lehetővé tevő goniométer pozíciót keresünk, a program a szomszédos szemcsehatárokhoz tartozó orientációs-mátrixok segítségével külön-külön átszámolja a szóba jövő zónairányokat laboratóriumi-koordináta-rendszerbe. A transzformáció után párokat képzünk az adódó irányokból, melyek egyik tagja az egyik, másik tagja a másik szemcse orientációs-mátrixával kapott transzformáció eredménye: ha ezek párhuzamosak, avagy kitérésük egy előre definiált értéken belül van ( $\sim 1^\circ$ ), akkor létezik olyan döntési pozíció, melyben mindkét szomszédos szemcse rácsfeloldást mutat. A program a mérés operátora számára megjelöli az adott szemcsehatárt, ha az így kapott közös zónairány a mintatartó döntési határain belül nyalábirányba dönthető, és megadja az ehhez szükséges döntési szögeket, továbbá a kívánt zónairányok indexeit. Természetesen előfordulhat, hogy éppen létezik szimultán rácsfeloldást eredményező döntési helyzet, ám ez kívül esik az alkalmazott mintatartó döntési határain.

Tehát arra ingen kicsi az esély, hogy szimultán rácsfeloldást mutató szemcsepárt találjunk véletlenszerű orientáció-eloszlás esetén, ráadásul e csekély valószínűséget tovább csökkenti, hogy a mintatartó döntési lehetőségei is korlátosak. A vizsgálati feltételek enyhítésével egyre nagyobb valószínűséggel előforduló esetekhez jutunk: ilyen az a véglet, melyben a szomszédos szemcsékben egy-egy síksereg feloldható csupán. Az ilyen helyzetek megtalálása érdekében a szoftverünk a feloldható síkseregeket reprezentáló összes  $hkl$  Miller-indexhármashoz meghatározza azon  $mnp$  valós-térbeli indexeket, melyek e leképezhető síkseregekre merőleges irányt reprezentálják. Ezek a vizsgált kristály struktúrájához tartozó metrikus tenzor ( $\mathbf{G}$ ) segítségével számolhatók az 5.5 egyenletek segítségével:

5.5/a egyenlet

$$\begin{pmatrix} n \\ m \\ p \end{pmatrix} = \mathbf{G}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

5.5/b egyenlet

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{pmatrix}$$

A program ezek után az adott, szomszédos szemcsepárok orientációs-mátrixainak segítségével ezen  $mnp$  irányokat transzformálja a laboratóriumi rendszerbe, szemcsénként külön-külön. Majd a korábbi esethez hasonlóan most is párokat alkotunk, ám most ezek keresztszorzatát képezzük minden laboratóriumi rendszerbe transzformált  $mnp$ -pár esetén (mivel a laboratóriumi rendszer ortonormált Descartes-rendszer, a reciprok és valós indexek ugyanazon irányt jelölik). E keresztszorzatok eredménye olyan irány, mely párhuzamos az őket eredményező mindkét (az egyik és a másik szemcsében található) síksereggel. A szoftver ezek után azon döntési szögeket számolja ki, melyek segítségével e keresztszorzatokból adódó irányok sugárirányba dönthetők. Tekintettel arra, hogy két nem párhuzamos vektornak mindig létezik keresztszorzata (ahogy két nem párhuzamos síknak létezik metszete), egy adott szemcsehatár esetén a kölcsönös rácssík-leképezés megtalálását csupán a mintatartó döntési határa korlátozza.

Az előbbieken ismertetett elvek alapján köztes eset is megtalálható, amikor a szomszédos szemcsék közül az egyik rácsfeloldást mutat, de a másikon csak egy rácssík képezhető le.

Tekintettel arra, hogy az orientációtérképezés során sok szemcséről, így sok szemcsehatárról gyűjtünk információt, jó eséllyel találunk több olyat, mely az adott kísérleti körülmények mellett nagyfeloldású leképzésre alkalmas. A kiértékelés lépéseit és az egyes esetek előfordulási gyakoriságát jól szemlélteti az 5.3 ábra, mely polikristályos, véletlenszerű orientáció-eloszlású Al vékonyrétegen vett példát mutat be.

Fontos megjegyezni, hogy az orientáció meghatározása és a döntési helyzet beállítása is hibával terhelt: előbbi nagyságrendje tipikusan  $1^\circ$ , az utóbbié kb.  $0,5^\circ$ . Ennek megfelelően a kiértékelések során a párhuzamosság kritériuma hozzávetőleg  $1^\circ$ -os tűréssel értelmezhető, azaz két irányt párhuzamosnak tekintünk, ha azok szöge kisebb, mint ezen előre megadott szög. Ez egyrészt azt eredményezi, hogy a számolt döntési helyzetek beállítását gyakran hasonló nagyságrendű finomhangolás követi. Másrészt egzakt párhuzamosságot igénylő esetek (pl. kölcsönös rács-leképzés) megtalálását és beállítását teszi lehetővé a keresett párhuzamosok kis kitérésének esetén is attól függetlenül, hogy a kicsiny kitérés csupán mérési hibából ered, vagy az fizikailag valós. Ez utóbbi esetben a minta vékonyságának köszönhető (a nyalábirányban kiszélesedő reciprok-rácspontok okán), hogy nem pontosan zónairányú orientáció is rács-leképezést eredményezhet.

### **Alkalmazási példák szemcsehatárok nagyfeloldású leképzésének bemutatásával**

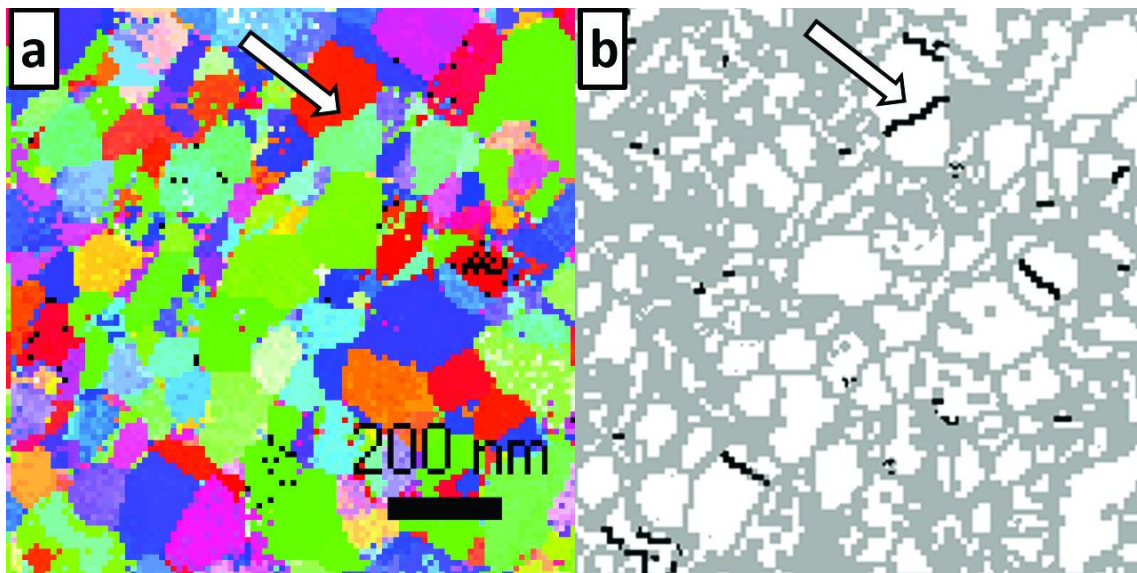
A korábbi fejezetekben ismertetett kiértékelési eljárást, azaz szoftverem eredményeit polikristályos köbös (fcc) Al és hexagonális (hcp) ZnO mintákon mutatom be. Az Al vékonyréteget DC-magnetronos porlasztással TEM-rézrostélyon található amorf szénhártyára növesztettük. (A porlasztó végvákuuma  $1,6 \times 10^{-7}$  mbar, az argon nyomása a porlasztás alatt  $2,5 \times 10^{-3}$  mbar volt. Az alumíniumot 100 W teljesítményen porlasztottuk 5 percen keresztül egy a Kurt J. Lesker által gyártott 99,999%-os tisztaságú Al céltárgyból. Ezt követően a mintát 30 percen keresztül  $1,4 \times 10^{-7}$  mbar nyomáson  $250^\circ\text{C}$ -on hőkezeltük.) Vizsgálataimat ASTAR pásztázó/precessziós rendszerrel felszerelt JEOL 3010 HRTEM nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkóppal végeztem, ennek pontfeloldása  $1,7 \text{ \AA}$ . Az itt megjelölt mintadöntési pozíciók (5.1 és 5.2 táblázatok) az általunk használt kéttengelyű mintatartó fő- és goniométer-tengelyeinek döntési szögére vonatkoznak.

Az alábbiakban négy példát mutatok be. Az első az optimális nagyfeloldású helyzetet demonstrálja, melyben mindkét szomszédos szemcsén rácskép látható, lévén kisindexű zónairányaik pontosan párhuzamosak, továbbá a szemcsehatár-sík is párhuzamos ezekkel. A

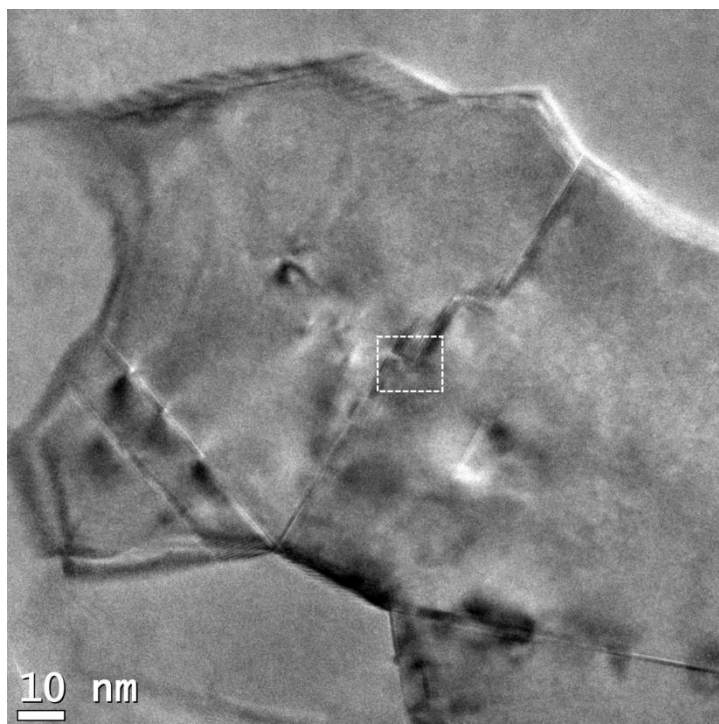
második és harmadik példa a korábbiakban köztes esetnek hívott helyzetet mutatja be: köbös és hexagonális mintákon egy-egy szemcsehatárt látunk, a szomszédos szemcsék egyike rács-, míg a másik síkleképzést mutat. A lokális vastagság számolását és a szemcsehatár-sík meghatározását a negyedik példa mutatja be: megmutatom, hogy kölcsönös síkleképzést mutató szemcsék esetén az átfedési tartományon jelentkező Moiré-mintázat a határ vetületét kiválóan mérhetővé teheti.

### I. példa

Első példában a legegyszerűbb esetet, ikerhatárt ( $\Sigma 3$  miszororientációval) mutatok be köbös alumíniumban. Sok szemcsét tartalmazó orientációs térkép felvétele után szoftverem megjelölte azon határszakaszokat, melyek esetén a szomszédos szemcsék szimultán rácscsúcsokba eshetnek együttes rácsképet mutatva (5.4 és 5.5 ábra).



5.4 ábra. Alumínium vékonyrétegen készült orientációs térkép – a színek az  $x$ -iránynak megfelelő orientáció-eloszlást mutatja (a). A feketén kiemelt határszakaszok szimultán rácscsúcsokba eshetnek együttes rácsképet mutatva (b). A vizsgált határszakaszt nyíl jelöli.



5.5 ábra. A vizsgált szemcsepár kisnagyítású képe. A nagyfeloldással leképzett részt szaggatott téglalap jelöli. Jól látható, hogy az egyenes határszakaszok a szemcsék sarokpontjaiból erednek.

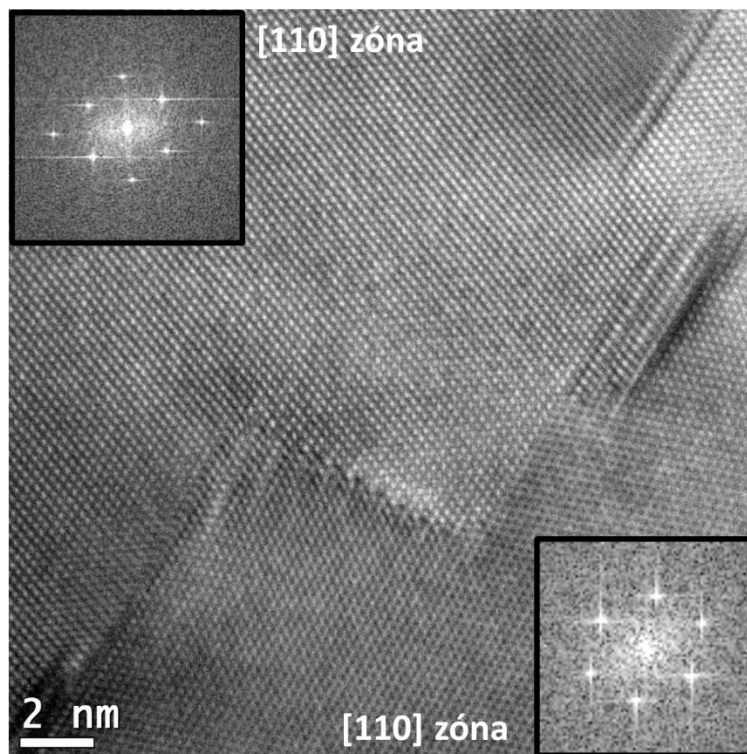
A kísérletben adódó hibák elhanyagolhatóak, lévén az előre számolt szögértékek igen jó egyezést mutatnak a nagyfeloldás során finomhangolás eredményeképp adódó szögértékekkel. A szomszédos szemcsékben az  $[110]$  zónairányok egymáshoz viszonyított szöge a szemcsékhez rendelt átlagos orientáció alapján kb.  $1^\circ$  (5.1 táblázat), jóllehet a  $\Sigma 3$  miszorientációnak következménye, hogy ezek elvben párhuzamosak. E számolt eltérés az orientáció azonosításának hibájából ered. Ez összhangban van azzal, hogy az 5.6 és 5.7 ábrákon látható szimultán rácskép döntési helyzetének beállításához az előre számolt szögértékeket  $1\text{-}2^\circ$ -os manuális finombeállításnak kellett követnie.

A tipikus szemcseméret  $100\text{ nm}$ , az orientációs térkép  $10\text{ nm}$ -es nyalábbal készült. A döntési finomhangolást követően mindkét szomszédos szemcse  $[110]$  zónairányú orientációnak megfelelő rácsképet mutat (5.6 ábra). A szemcsehatár  $\{111\}$  síkú koherens ikerhatár karakterisztikájú, ezt rövid, erre merőleges  $\{211\}$  típusú inkoherens ikerhatár-síkok szakítják meg (5.7 ábra). Megjegyzendő, hogy ugyan a hőkezelés hatására alumíniumban ritka az ikerképződés, ikerhatárok ilyen anyagrendszerben is léteznek és az általunk megfigyelt esetekkel összhangban legtöbbször szemcsék sarokpontjaiból indulnak ki (Murr, 1973).

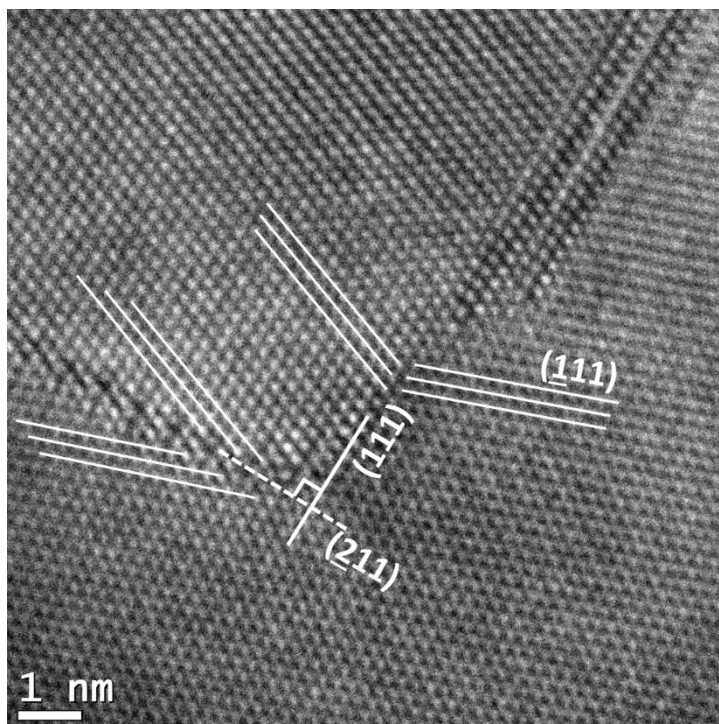


5.1 táblázat. A nagyfeloldású leképzéshez szükséges kísérleti paraméterek

Szemcse	Elért zónairány	Az egyes zónairányok közötti számolt eltérés szöge (itt az orientáció hibájából ered)	Számolt döntési pozíció	A szimultán rácsképnek megfelelő valós döntési helyzet
1	[110]	0.9°	-7.9°/9.6°	-6.4°/8.3°
2	[110]		-7.1°/10°	



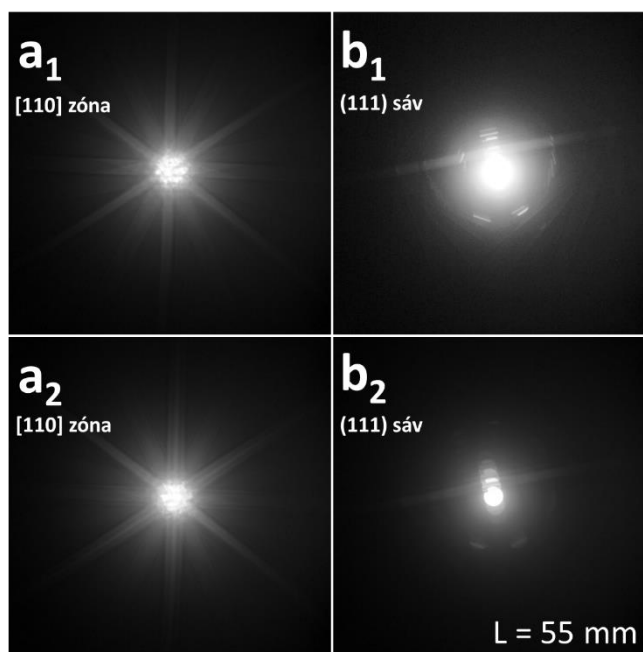
5.6 ábra. A vizsgált ikerhatár nagyfeloldású képe. Az gyors-Fourier transzformáció segítségével kapott mintázatok igazolják a szemcsénkénti egzakt [110] orientációt. A szemcsék – a  $\Sigma 3$  miszorientációnak megfelelően – ezen [110] zónatengelyek körüli forgatás segítségével transzformálhatók egymásba.



5.7 ábra. A vizsgált szemcsehatár nagyfeloldású képe. Az (111) határsíkot (koherens ikerhatár) vastag folytonos szakasz jelöli, a (211) határsíkot (inkoherens ikerhatár) szaggatott vonal jelöli. További {111} típusú síkokat vékony folytonos szakaszok jelölnek, szemléltetvén, hogy a koherens és inkoherens ikerhatár-síkok is tükörsíkként jelennek meg a szomszédos szemcsékre nézve.

## II. példa

Az alumínium minta elég vastag ahhoz, hogy összehúzott elektronnyaláb segítségével a diffrakción (CBED) felismerhetőek legyenek a Kikuchi-sávok, ám mégis elég vékony ahhoz, hogy nagyfeloldású mikroszkópos (HRTEM) technikát alkalmazhassunk. Ez lehetőséget teremt a döntési helyzet számolási pontosságának illusztrálására. Az itt bemutatott, az előbbi példához képest kevésbé speciális esetben, melyben a határos szemcsék nem bírnak kitüntetett miszorientációval, az egyik szemcse [110] zónairánynak megfelelő rácsképet mutat, míg a másik szemcsében csupán egy síksereg, jelesül az (111) síksereg, képezhető le. Az így beállított nagyfeloldású helyzet a szoftveres előrejelzéssel összhangban van.

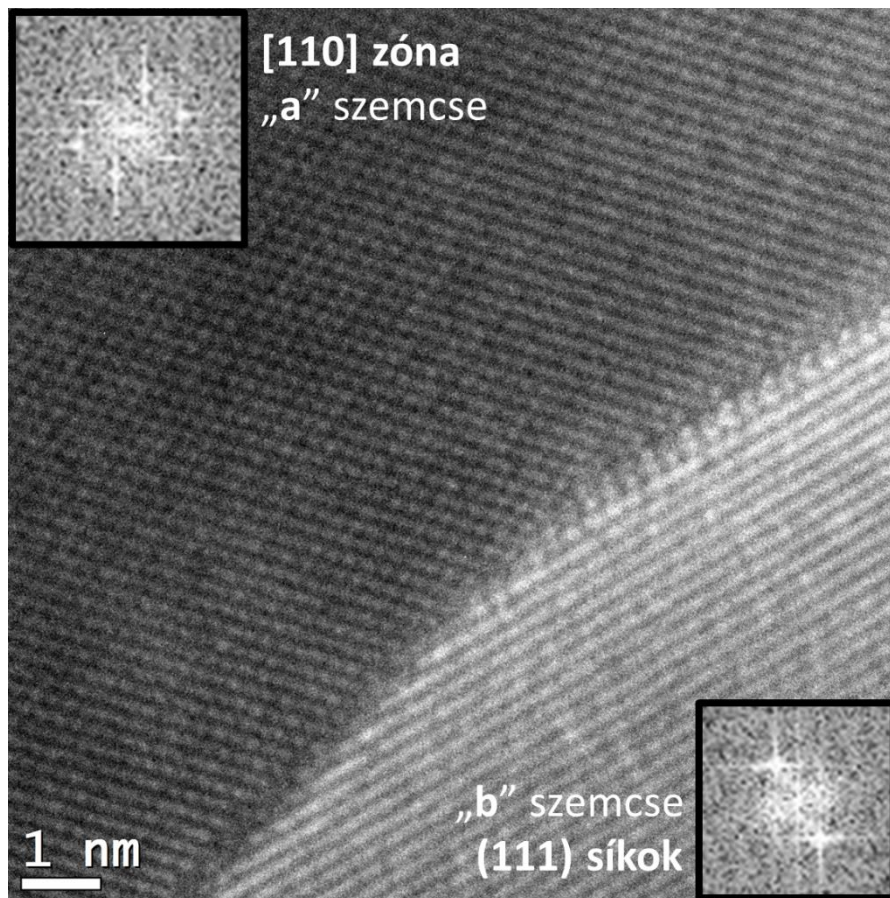


5.8 ábra. A szomszédos szemcséken készült konvergens sugaras elektron-diffrakciós felvételeken (CBED) jól kivehetőek a Kikuchi-sávok (több, megfelelően választott expozíciós idővel készült kép összeolvasztását követően, logaritmikus intenzitás skálán ábrázolva). Az egyik szemcse majdnem pontosan [110] zóna-orientációban áll (**a<sub>1</sub>**), a másik közel kétsugaras helyzetben van az (111)-reflexiók gerjesztésével (**b<sub>1</sub>**). Hasonló diffrakciós felvételek készültek a szemcsékről azok döntésének finomhangolása után is (**a<sub>2</sub>**, **b<sub>2</sub>**).

Kiválóan szemlélteti az orientációs térkép szoftveres kiértékelésének pontosságát a 5.8/a<sub>1</sub> és 5.8/b<sub>1</sub> ábrákon látható Kikuchi-mintázat: ezek a diffrakciós felvételek közvetlenül a számolt döntési pozíció beállítását követően készültek. A jelen kiértékelés során megadott eltérési szög megadja, hogy a jelzett szemcse milyen messze van (mennyire dől ki) a kívánt kétsugaras helyzettől, mikor a másik szemcse pontosan zónairányú orientációban van. E példán látható, hogy kicsiny (<0,5°) kitérési szög esetén a kívánt rács és síksereg leképzése egyszerre elérhető a szemcsék ideális orientációi közti kompromisszumra törekvő döntési finomhangolás után (5.8/a<sub>2</sub> és 5.8/b<sub>2</sub> ábra). A számolt és finomhangolás utáni döntési pozíciókat a fent említett eltérési szöggel együtt az 5.2 táblázat tartalmazza. A vizsgált szemcsehatár finomhangolás utáni döntési pozícióban készült nagyfeloldású képe az 5.9 ábrán látható.

5.2 táblázat. A nagyfeloldású leképzéshez szükséges kísérleti paraméterek

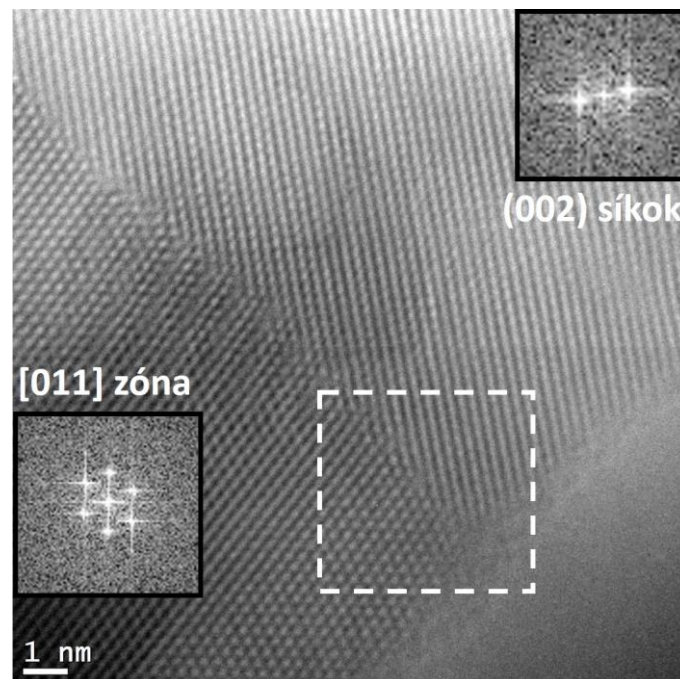
Szemcse	Sugárirányban álló zóna ill. síksereg	A szomszédos szemcsék ideális orientációja közti eltérési szög.	Számolt döntési helyzet (a kívánt zónairánynak megfelelően)	Finomhangolás utáni döntési pozíció az „a” szemcse zónairányú orientációjának megfelelően
<b>a</b>	[110]	0.47°	7.6°/7.1°	8.4°/7.8°
<b>b</b>	(111)			



5.9 ábra. Alumíniumban található szemcsehatár nagyfeloldású képe. Az egyes szomszédos szemcséken gyors-Fourier transzformációval generált képek jelzik, hogy a felső szemcse [110] zóna orientációnak megfelelő rácsképet mutat, míg az alsó szemcsén az (111) síksereg feloldása látható.

### III. példa

Hangsúlyozva, hogy az alkalmazott szoftveres kiértékelésem általános formalizmuson alapul, mely kristályrendszerek struktúrájától függetlenül alkalmazható, következő példát hexagonális ZnO vékonyrétegben található szemcsehatáron mutatom be. E polikristályos réteget szilícium hordozóra növesztették kollégáim, atomi rétegleválasztás (ALD, „Atomic Layer Deposition”) alkalmazásával, a tipikus szemcseméret 20-40 nm. Az 5.10-es ábra a vizsgált szemcsehatár nagyfeloldású képét mutatja. Az előző példához hasonló helyzetnek megfelelően: a szomszédos szemcsék egyike rácsképet mutat a [011], azaz a [-1 2 -1 3] zónának megfelelő orientációval, a másik szemcsében a (002), azaz (0002) síkok képezhetők le<sup>6</sup>. Az 5.10 ábrán szaggatott vonallal jelzett téglalapon belül a szemcsehatáron átfedési tartomány nem látható, következésképpen itt a határsík közel párhuzamos az elektronnyalábbal.



5.10 ábra. A vizsgált szemcsehatárnak a szaggatott vonallal határolt területre eső szakaszán átfedési tartomány nem látható, itt a határsík közel párhuzamos az elektronnyalábbal. A bal szemcse rácsképet mutat [011], azaz [-1 2 -1 3] zónairányból megvilágítva, a jobb szemcsén a (002), azaz (0002) síksereg leképzése látható.

<sup>6</sup> E témában megjelent cikkünkben (KISS, Á. K., RAUCH, E. F., PÉCZ, B., SZÍVÓS, J. & LÁBÁR, J. L. (2015). A tool for local thickness determination and grain boundary characterization by CTEM and HRTEM techniques, *Microsc. Microanal.* 21, 422-435) szerepel az itt bemutatott ZnO-on vett példa. Sajnálatos módon a cikkben a jobboldali szemcsén leképzett síkok téves indexeléssel jelentek meg – e disszertációban a helyes indexelést közlöm.

#### IV. példa

Utolsó példában a korábban már felhasznált *fcc* Al vékonyrétegen mutatom be egy választott szemcsehatár sík irányának meghatározását és egyidejűleg a minta lokális vastagságának számolását. A vizsgált szemcsehatárt szándékoltan, a szoftverem kiértékelése eredményeképpen olyan döntési helyzetbe hoztam, melyben a szomszédos szemcséken csupán egy-egy síksereg képezhető le. Így az átfedési tartományon (a határsík vetületén) jól felismerhető és nagy pontossággal mérhető mintázat jelenik meg, ez pedig a határsík és az Al réteg vastagságának meghatározása szempontjából lényeges (5.2 ábra). Fontos hangsúlyoznunk, hogy efféle sík-sík leképzést eredményező döntési helyzeteket igen gyakran találunk relatíve kis ( $\pm 15^\circ$ ) döntési lehetőségeken belül is. Ezt támasztja alá az 5.3/f ábra is, melyen ugyanezen Al minta tetszőlegesen kijelölt területe szerepel: a felvett orientációs térképen felismert szemcsehatárok túlnyomó többsége meg van jelölve sík-sík leképzést eredményező lehetséges döntési helyzet beállítására. Következésképpen az itt ismertetett módszer határsíkok meghatározására és lokális vastagság mérésére általánosan alkalmazható. Korábban részletesen ismertettem a kiértékelés menetét; ennek megfelelően egy határsík vizsgálatához legalább két független mérést kell végeznünk, feltéve, hogy ennek eredményeül adódó két vastagságérték közül egyértelműen ki tudjuk választani a fizikailag relevánst. Jelen esetben egyazon Al mintán két különböző határszakaszt vizsgáltam („1.” és „2.” határ). (A rétegnövesztés technikájának köszönhetően a minta vastagságának változását elhanyagolhatjuk, így e határszakaszok vizsgálatából eredő vastagságértéket a minta egészére érvényesnek tekintem.) Mindkét határszakasz esetén két mérést végeztem különböző döntési helyzetek mellett. A kísérletek paramétereit és a kiértékelés eredményeit az 5.3 táblázat foglalja össze. Az 5.2 ábra (mely egyben az „A szemcsehatár-sík irányának meghatározása annak vetülete segítségével és a lokális vastagság számolása” alfejezetet illusztrálja) az „1.” határszakasz nagyfelbontású képét mutatja be mindkét döntési helyzetben.

Jóllehet mindkét határszakasz esetén két megoldást kaptam, ám ezek közül a közösek kijelölik számunkra a valós eredményt – az Al vékonyréteg vastagságára 30 nm adódott. Hangsúlyozzuk, hogy a kiértékelés során csupán a kristályos fázist vettük figyelembe és az amorf hordozó nincs befolyással a bemeneti paraméterekre, így közvetlenül a kristályos alumínium réteg vastagságát határoztuk meg. Ez elvitathatatlan előnyt jelent az EELS méréseken alapuló vastagságmérésekkel szemben.

Mindkét vizsgált szemcsehatár nagyszögű, 46° („1.” határ) és 45° („2.” határ) diszorientációkkal. Az „1.” határsík indexei a szomszédos szemcsékben kerekítve (12 9 8)/(5 2 0), a „2.” határsík (8 5 4)/(12 8 5).

5.3 táblázat. Határsíkok irány-meghatározásának és a vastagság mérésének eredményei és kísérleti paraméterei Al vékonyrétegben. Az valós eredményként elfogadott megoldásokat vastag, aláhúzott betűtípus jelöli.

		„1.” határ*		„2.” határ	
Döntési tengelyek vetületi iránya** a felvételeken		-162.5° / -72.5°			
Döntési pozíció		7.3° / -9.3°	-5.3° / -0.3°	-10.9° / 1.2°	11.6° / -14°
Leképzett síkok		(111) / (111)	(111) / (111)	(111) / (111)	(200) / (200)
Határsík vetületének iránya**		114° ± 1°	114° ± 1°	135° ± 1°	126.1° ± 1°
Minta döntési helyzete ( $\alpha$ )		-10.1° ± 1°	0.3° ± 1°	6.1° ± 1°	-16.9° ± 1°
Határsík vetületének szélessége ( $d$ )		4.78 nm ± 0.25 nm	1.12 nm ± 0.2 nm	3.17 nm ± 0.2 nm	8.5 nm ± 0.4 nm
Számolt lokális vastagság ( $t$ ) és a határsík mintafelület el bezárt szöge ( $\omega$ )	1. megoldás	20.4 nm ± 3.3 nm		13.9 nm ± 1.4 nm	
		86.6° ± 1.5°		71.4° ± 2.1°	
	2. megoldás	<b><u>32.7 nm ± 4.8 nm</u></b>		<b><u>29.4 nm ± 2.1 nm</u></b>	
		<b><u>91.7° ± 0.9°</u></b>		<b><u>90.1° ± 0.9°</u></b>	
Határsík indexei a szomszédos szemcsék kristálytani rendszerében megadva		$\begin{pmatrix} 0.706 \\ 0.534 \\ 0.466 \end{pmatrix} / \begin{pmatrix} 0.928 \\ 0.373 \\ 0.013 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 0.784 \\ 0.482 \\ 0.392 \end{pmatrix} / \begin{pmatrix} 0.788 \\ 0.510 \\ 0.344 \end{pmatrix}$	
Határsík normálisának hibája (5.4 egyenlet)		1.7°			

\*Ez a határsík látható az 5.2 ábrán mindkét döntési helyzetben

\*\*a képsíkban jobbra mutató iránytól mérve

## A bemutatott kiértékelés pontossága

A fentiekben ismertetett mérési módszer pontosságát CBED segítségével mért vastagságértékekkel való összehasonlítás segítségével jellemezzük. A 4. fejezetben leírt lézeres kristályosításnak alávetett 130 nm ( $\pm 10\%$ ) átlagos vastagságú szilíciumrétegben  $\Sigma 3$  miszerorientációjú szemcsehatárt vizsgáltunk. Döntési sorozaton fölvetett világos látóterű képeket (5.11 ábra) értékeltünk ki az itt ismertetett technikával, hogy a kapott eredményeket ismert vastagságadattal tudjuk összehasonlítani. Négy különböző döntés mellett készültek felvételek, ennek megfelelően 6 párt alkotva hatféle kiértékelés eredményét vizsgáltuk abból a szempontból, hogy hogyan függ a mérés hibája a kiértékelt képekhez tartozó döntési pozícióktól (azaz a határvetület szélességében adódó különbségtől). Az 5.4 táblázat mutatja a kiértékelések eredményeit, az 5.12 ábra ugyanezt grafikus formában szemlélteti. Fontos, hogy az egyes képpárok kiértékeléseiből származó vastagságértékek alapján csupán a fizikailag valószínű nagyságrendbe eső megoldásokat veszem figyelembe. A határsík dőlési szögének és a minta vastagságának becslését az 5.12 ábra alapján tesszük oly módon, hogy a hibatarományok átfedését keressük (a „0/1” képpár és az „1/2” képpár által adott eredmények hibája oly nagy, hogy hibatarományaik jelölése szükségtelen; a többi, jelölt hibataromány a határsík szöge és a vastagság esetén is az 5.3 egyenlet alapján  $\pm \sigma$  kiterjedésű). Így átlagos 145 nm-es vastagságértéket és 80,5°-os határsík-emelkedési szöget kapunk. Jóllehet e vastagságérték az elvárásainkkal összhangban van, az adódó határsík indexek a várt (111) síktól kissé kitérő síkot adnak. Az 5.5 táblázat összegzi a határsíkot jellemző eredményeket és ennek (111) típusú síkkal bezárt szögeit.

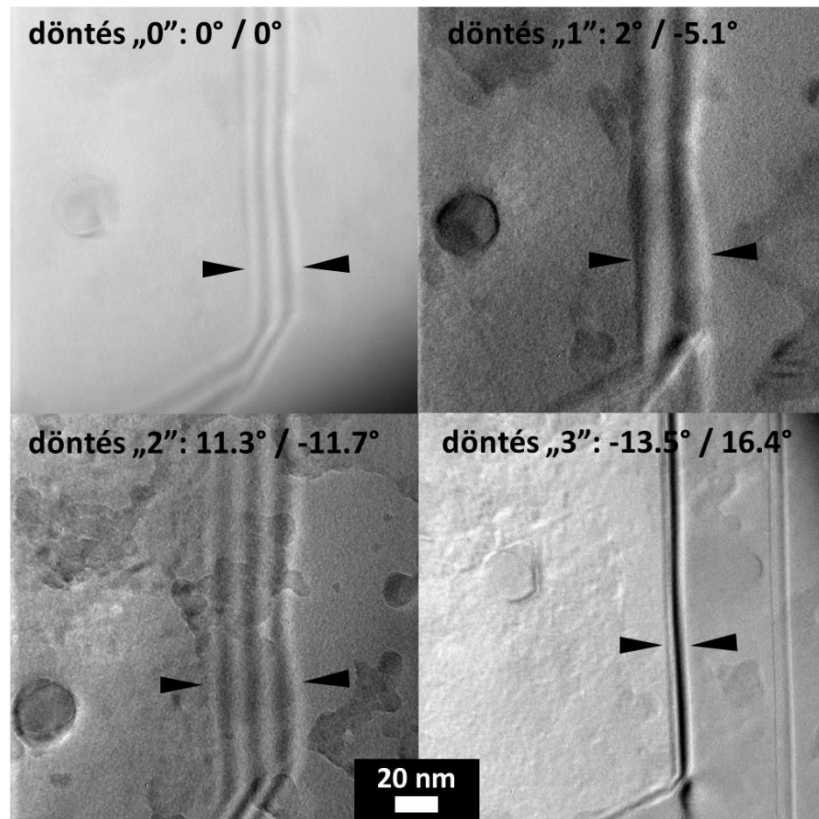
Az 5.13 ábra kiválóan mutatja, hogy a kiértékelés hibái erősen függenek attól, hogy mekkora a kiértékelt képpárhoz tartozó döntési pozíciók különbsége<sup>7</sup>. Jóllehet a vastagságszámítás hibája akkor csökken 10% alá, ha a kiértékelés során a döntési helyzetek különbsége megközelíti a 20°-ot, a határsík emelkedési szögére (és így a határsík indexeire) -hasonló kiértékelési feltételek mellett- igen jó (3-4°-os hibán belüli) becslést adhatunk. (A 3-4°-os hiba megítésélekor vegyük figyelembe, hogy az orientáció meghatározása 1°-os lépésenként történik és a goniométer pontossága további kb. 0,5°-os hibát hoz be.) Az e pontosság

---

<sup>7</sup> Fontos, hogy itt sem a döntési helyzetek különbségéből származó teljes miszerorientáció a mérvadó, hanem csupán a vizsgált határsík vetületével párhuzamos tengely körüli döntésben adódó különbség számít – e döntési helyzeteket  $\alpha$ -val, különbségüket  $\Delta\alpha$ -val jelöljük e fejezetben.



eléréséhez szükséges két, egymástól 20°-ra levő döntési helyzet pedig még a HRTEM-ben megszokott, csak  $\pm 15^\circ$  döntést lehetővé tevő, mintatartóval is megvalósítható.

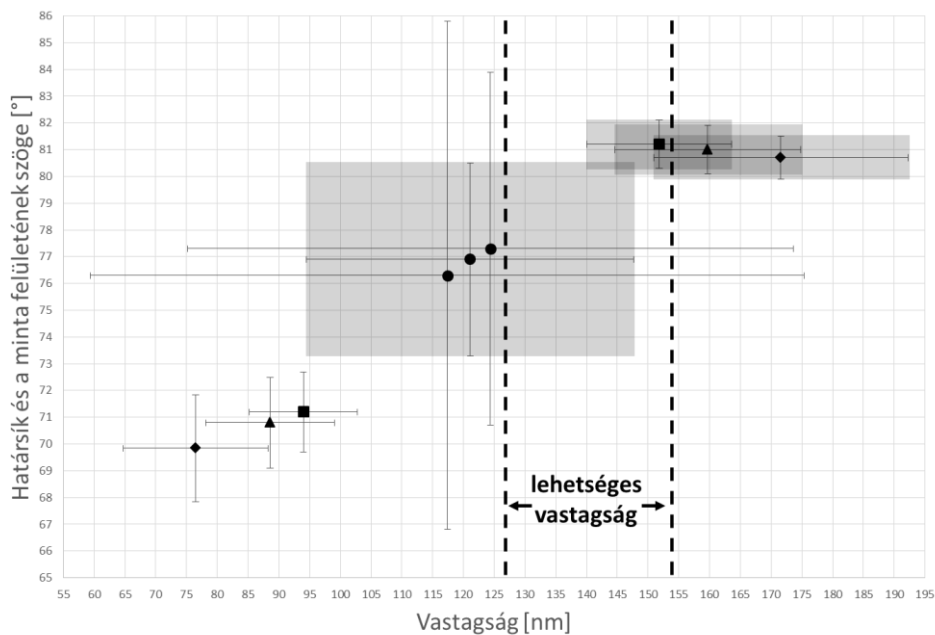


5.11 ábra. Döntési sor alapján készült világos látóterű képek szilíciumban található határszakaszról. A döntési pozíciót és a határszakaszon vett mérések helyét minden képen feltüntettük.

5.4 táblázat. Mintavastagságra és a vizsgált határsík emelkedési szögére az 5.11 ábra kiértékeléséből kapott eredmények szilícium mintában. Az egyes képpárok esetén vastag, aláhúzott betűtípussal jelöltük az elfogadott eredményt.

Kiértékelt képpárok az adott döntési pozíció száma szerint	Döntési helyzetek különbsége	Számolt vastagság [nm]	Határsík számolt emelkedési szöge [°]
„0 / 1”	4.4°	<b><u>124.4 ± 49.2</u></b>	<b><u>77.3 ± 6.6</u></b>
		857.6 ± 281.7	91.9 ± 0.7
„0 / 2”	8.3°	<b><u>121.1 ± 26.6</u></b>	<b><u>76.9 ± 3.6</u></b>

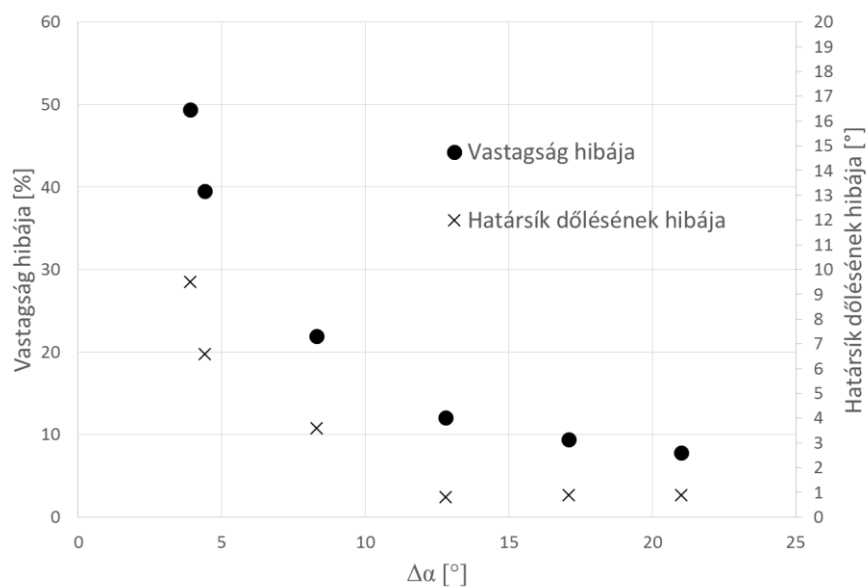
		$506.7 \pm 87.9$	$93.2 \pm 0.7$
„0 / 3”	12.8°	$76.5 \pm 11.8$	$69.8 \pm 2$
		<b><u><math>171.6 \pm 20.7</math></u></b>	<b><u><math>80.7 \pm 0.8</math></u></b>
„1 / 2”	3.9°	<b><u><math>117.4 \pm 58</math></u></b>	<b><u><math>76.3 \pm 9.5</math></u></b>
		$1206.6 \pm 438.4$	$96.2 \pm 0.7$
„1 / 3”	17.1°	$88.6 \pm 10.5$	$70.8 \pm 1.7$
		<b><u><math>159.7 \pm 15.1</math></u></b>	<b><u><math>81 \pm 0.9</math></u></b>
2 / 3	21°	$94 \pm 8.8$	$71.2 \pm 1.5$
		<b><u><math>151.8 \pm 11.8</math></u></b>	<b><u><math>81.2 \pm 0.9</math></u></b>



5.12 ábra. A vastagságra és a határisík emelkedési szögére az 5.11 ábra kiértékeléséből kapott értékek grafikus ábrázolása a kiértékelt képpárok alapján. A számolt hibatarományokat szintén jelöltük. Minden kiértékelés két eredményt szolgáltat a keresett vastagság és szögértékekre. A fizikailag egyértelműen kizárható eredményeket nem ábráztuk (melyek esetén a kapott vastagságérték meghaladta az 500 nm-t), ezért a korongokkal jelölt megoldások párjuk nélkül szerepelnek. A többi, azonos jelölővel (háromszög, négyszög) ellátott megoldások összetartoznak.

5.5 táblázat. Az az 5.11 ábrán vizsgált határsík számolt indexei és az (111) síktól való eltérésük szöge a szomszédos szemcsékben.

	Bal szemcse	Jobb szemcse
Határsík emelkedési szöge	80.5°	
Határsík indexek az egyes szemcsék kristálytani rendszereiben kifejezve	$\begin{pmatrix} 0.671 \\ 0.529 \\ 0.520 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.626 \\ 0.616 \\ 0.479 \end{pmatrix}$
A határsíknak a legközelebbi (111) típusú síkkal bezárt szöge az egyes szemcséken	6.9°	6.7°



5.13 ábra. Az 5.11 ábra kiértékeléséből a vastagságvértékekhez és határsík emelkedési szögekhez tartozó relatív hiba az egyes kiértékelésekhez tartozó döntési helyzetek különbségeinek függvényében (az 5.3 egyenlet alapján). A kiértékelésekből származó megoldáspárok közül csupán a végül elfogadott megoldások hibáit ábrázoltuk.

## 7. Szemcsehatár-vetületek mérése diffrakciós adatsor alapján

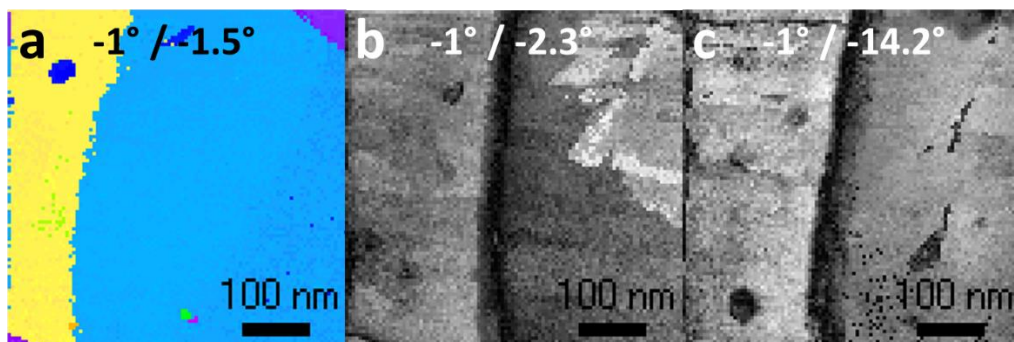
A korábbi fejezetekben mérési módszereket mutattam be, melyek azt célozták, hogy szemcsehatárok síkjának indexeit a szomszédos szemcsék kristálytani rendszereiben kifejezhessem (azaz a határsík irányát meghatározhasam), továbbá szemcsehatár szakaszok nagyfeloldású vizsgálatát megkönnyíthessem. Ez utóbbi vizsgálatoknak részét képezi a szemcsék és a szemcsehatár-hálózat szoftveres felismerése orientációs térkép alapján, ám a szemcsehatárok vetületeinek mérése célzott világos látóterű felvételek készítését és kézi kiértékelését igényelte, azaz a vetületek szélességének megbízható, automatizált kiértékelésen alapuló meghatározására eddig nem mutattam megoldást. A szemcsék átfedési tartományának szoftveres felismerése (azaz a manuális mérés kiküszöbölése) elengedhetetlen eleme egy olyan későbbi automatizált adatgyűjtési és kiértékelési eljárásnak, mely az orientációméréshez hasonlóan nagy területen, sok szemcsehatárt figyelembe véve nagyszámú határszakasz kristálytani meghatározására képes.

Jelen fejezetben olyan új eljárást mutatok be, amellyel csupán orientációs térképek diffrakciós adatsora segítségével (kiegészítő mérés szükségessége nélkül) a szemcsehatárok egy új paraméterét, azaz a vetületük szélességét is meghatározom az eddig megszokott eredmények (orientáció, szemcsehatár-szakaszok iránya, stb.) mellett. Az orientációs térképek diffrakciós adatsorát továbbra is a már megismert ASTAR pásztázó/precessziós rendszer segítségével mérem. Az általam alkalmazott módszer a nem-negatív mátrix faktorizáció („non-negative matrix factorization”, NMF) diffrakciós adatsoron való alkalmazásán alapul, melyet MATLAB környezetben futtattam, így a kiértékelés kódolása és az eredmények megjelenítése igen hatékonyan történhetett. E módszer ugyan közvetlenül a diffrakciós felvételek feldolgozásán alapul, így kristályrendszertől függetlenül, szemcse- és fázishatárok jellemzésére egyaránt alkalmas, ám leghatékonyabban igen erős diffrakciós (pl. kétsugaras) helyzetektől távol működik, ahol a minta vastagságából adódó dinamikus hatások gyengék. Amint e kiértékelés eredményeképpen meghatároztam egy adott minta-döntési helyzetben egy határsík vetületének szélességét (és irányát), ez a síkindexek meghatározására az előző fejezetben ismertetett módszer bemeneti adatául szolgál. Az előző fejezetben ismertetetthez képest

tovább csökkentettem a határsík mért irányának hibáját azzal, hogy több (mint kettő) döntési helyzetben felvett adatsorból görbe-illesztéssel határoztam meg a határsík irányát.

### NMF alkalmazása diffrakciós adatsoron

Az ASTAR pásztázó/precessziós rendszerrel való orientáció térképezés során a térképezett területen pontról pontra haladva több (tíz) ezer diffrakciót veszünk föl. A pásztázó nyalábméret és a lépésköz egymáshoz és a vizsgált minta tulajdonságaihoz is igazítva vannak, ezek együtt határozzák meg a keletkező orientációs térkép pixelméretét, ill. felbontását. Ezek alapján ugyan a szemcséket és a szemcsehatár-hálózatot azonosíthatjuk, az egyes szemcsehatárokon lévő átfedési tartományok kiterjedéséről nincs információnk. Jóllehet az orientációs térkép meghatározása során pixelenként számolt megbízhatósági-index a szemcsehatárokon csökken (ezt korábban a 2.8 ábrán szemléltettük), ám ezek alapján az átfedési tartomány kiterjedésére nézve csak igen pontatlan becslést adhatunk – ha adhatunk egyáltalán (6.1 ábra – az itt bemutatott mintaterület megegyezik e fejezet „II. példája” során később részletesen vizsgált területtel). Következésképpen a megbízhatósági-index a vetületek jellemzésére önmagában alkalmatlan.



6.1 ábra. A „II. példában” bemutatott határszakaszon különböző döntési helyzetekben fölvevett orientációs térkép (a) és „megbízhatósági térképek” (b, c). Ugyan a szemcsehatár világosan megjelenik ezeken, egyik sem alkalmas a vetület szélességének mérésére.

E fejezetben bemutatom, hogy miként lehet (Eggeman eljárásával rokon módon, Eggeman, 2015) diffrakciós adatsoron alkalmazni a nem-negatív mátrix faktorizációt. Az általam ismertetett módszer szemcsehatárok három dimenziós kiterjedését fedi fel speciális tomográfiára alkalmas mintatartó igénye nélkül. Az összes, e disszertációban ismertetett, mérés a szokásos,  $\pm 15^\circ$ -os döntési tartománnyal rendelkező kéttengelyű TEM-mintatartóval készült.

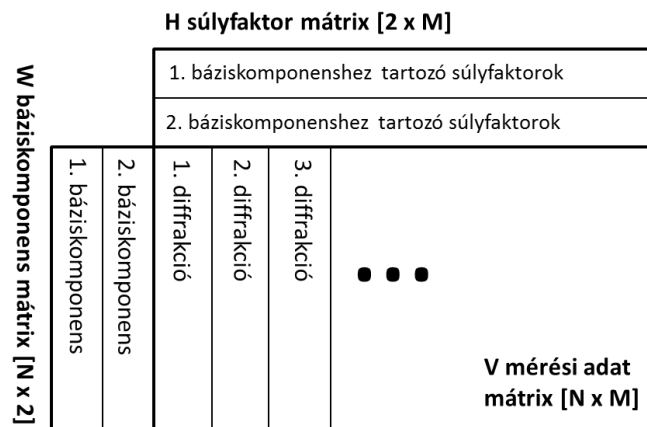
NMF segítségével szemcsehatárok olyan környezetét analizáljuk, ahol csupán két szemcse van jelen: az NMF módszerrel kiértékelendő adatmennyiséget a vizsgált szemcsehatár közvetlen környezetében lévő pixeleken tárolt diffrakciók alkotják. Ennek megfelelően a várt báziskomponensek a két szomszédos szemcséhez tartozó diffrakciós mintázatok: mivel két szomszédos szemcsét vizsgálunk (hármast vagy többes határpontokat nem), az NMF algoritmusában a várt báziskomponensek számát megadó paramétert 2-nek választjuk (ezt  $k$ -val jelöltük a 2. fejezetben). Minthogy a mért értékek, azaz a diffrakciós felvételek pixelein tárolt intenzitás minden esetben nem-negatív, az NMF módszer kiválóan alkalmazható.

Diffrakciós adathalmaz példáján az 2.14 egyenlet elemei az alábbiak:

$V$  – mérési adatmátrix, ennek mérete  $n \times m$ . Minden oszlop egy-egy diffrakciós felvétel intenzitásértékeit hordozza:  $m$  az adott orientációs térképen fölvetett diffrakciók száma (a 6.1/a ábrán látható példán  $m=100 \times 100=10000$ ),  $n$  az egyes diffrakciós felvételek pixelszáma (azaz a diffrakciós képenkénti intenzitásértékek száma). Ez utóbbi a jelen fejezetben bemutatott mérések során  $n=144 \times 144=20736$ ).

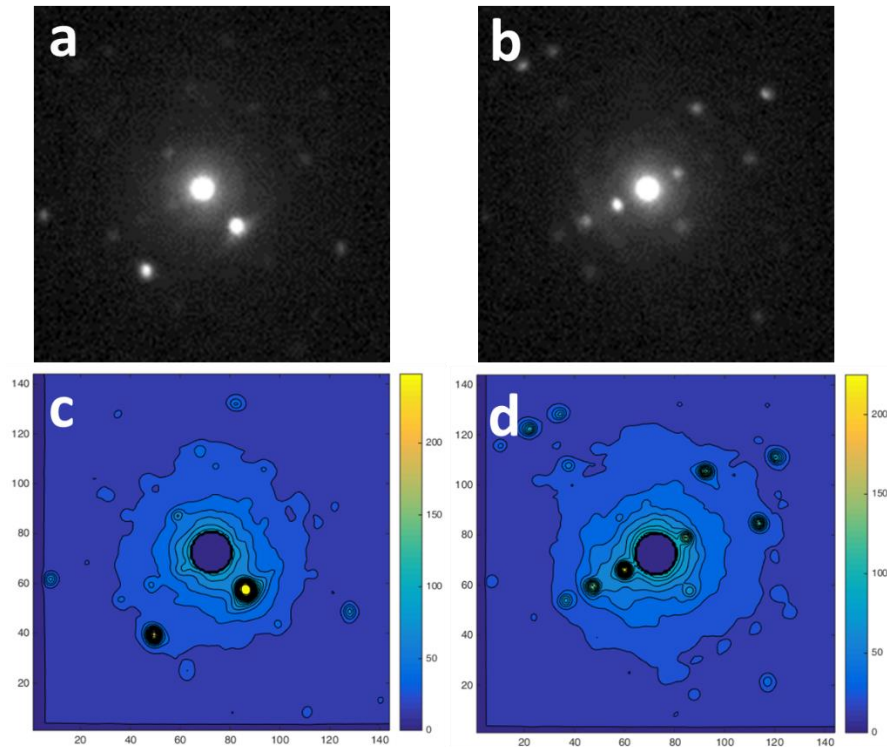
$W$  – báziskomponenseket hordozó mátrix, melynek mérete  $n \times 2$ . Az egyes oszlopok számolt diffrakciós mintázatoknak felelnek meg, melyek külön-külön a szomszédos szemcsékhez tartoznak. Az NMF-kiértékelés elején ezeket a szomszédos szemcsék (kiértékelésben résztvevő részének) súlypontjából származó mért diffrakciókkal inicializáljuk (az orientációs térkép alapján van előzetes közelítő információnk a kiértékelendő szemcsék kiterjedéséről és a szemcsehatár irányáról).

$H$  – súlyfaktor mátrix, ennek mérete  $2 \times m$ .  $H$  sorai az egyes báziskomponensek súlyfaktorait tartalmazzák. Oszloponként az egyes súlyfaktor-párok az adatmátrix azonos oszlopaihoz tartoznak (6.2 ábra). A súlyfaktorokat kezdetben véletlen számokkal inicializáljuk.



6.2 ábra. NMF alkalmazásának illusztrálása diffrakciós adathalmazon.

A következő fejezetben két kísérleti példán keresztül mutatjuk be a szemcsehatár-síkok NMF-módszeren alapuló kiértékelését. A 6.3/a, b ábrákon szomszédos szemcsékhez tartozó mért diffrakciós ábrák láthatók, melyek egy szemcsehatárt és a két szomszédos szemcse nagy hányadát tartalmazó pásztázott területről származnak (e felvételek e fejezet „II. példájában” vizsgált határ  $-1^\circ / -14,2^\circ$  döntési helyzetében fölvelt adatsorhoz tartoznak). E szemcsehatár környezetéből származó diffrakciós adatsor NMF-módszerrel való kiértékelésével számolt báziskomponenseit a 6.3/c, d ábrák mutatják. Elvárásainknak megfelelően ezek nagyfokú egyezést mutatnak a mért diffrakciókkal. (Jól látszik, hogy a számolt báziskomponenseken a direkt nyaláb helye zérus. Ennek okát a „Kiértékelés korlátai” c fejezetben részletezzük.) Fontos megemlítenünk, hogy a báziskomponensek megfelelő inicializálása garantálja számunkra, hogy a módszer a megfelelő báziskomponenseket adja eredményül (hiszen az NMF algoritmus a szélsőérték problémára ad közelítő megoldást). Mégis, maga az NMF-módszer az, ami teret enged a báziskomponensek precíz keresésének („finomhangolásának”), melyet a minta görbülése, vagy műtermék esetleges jelenléte indokolhat.

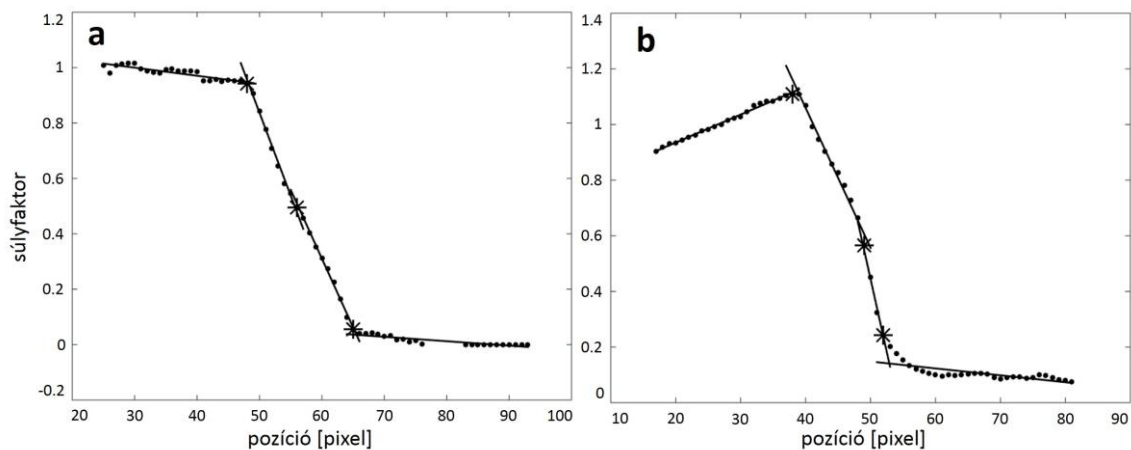


6.3 ábra. E fejezet „II. példájában” vizsgált szemcsehatár  $-1^\circ / -14,2^\circ$  döntési helyzete mellett a szomszédos szemcsékhez tartozó diffrakciók (a, b). Az NMF-kiértékelés során kapott báziskomponensek (c, d) megkérdőjelezhetetlen, nagyfokú egyezést mutatnak ezekkel.

Szemcsehatár vetületének szélessége a súlyfaktorok segítségével

Az NMF segítségével a báziskomponensekkel együtt megkapjuk a térképezett terület minden egyes pixelén az ezekhez tartozó súlyfaktorokat. A 6.4 ábra szemlélteti (az egyik szemcséhez/báziskomponenshez tartozó) súlyfaktorok tipikus görbealakjait a pásztázott pozíció függvényében, amint egy dőlt szemcsehatáron áthaladunk. Miután a súlyfaktorokat megkaptuk, azokat pixelenként ábrázolhatjuk a térképezett területen: ezek laterális eloszlása alapján történik a szemcsék átfedési tartományának azonosítása. Bármelyik szemcséhez (báziskomponenshez) tartozó súlyfaktorok szintvonalas ábrázolása kiválóan szemlélteti az egyik és a másik szemcse kiterjedését a térképezett területen, s a mi a legfontosabb, mérhető módon megjeleníti a szemcsék közti átfedési tartományt, azaz a szemcsehatár vetületét. (Ezt alább két példán keresztül mutatjuk be – 6.7 és 6.8 ábra).





6.4 ábra. Két példa a súlyfaktorok szemcsehatár-vetületre merőleges metszeteire. Az **a** ábrán közel ideális eset látható: az átmeneti tartomány lineáris, míg a szemcsékhez tartozó tartományok is közel nulla meredekségű 0 és 1 értékű szakaszok. A **b** ábrán látható esethez hasonló nem ideális mérések igen gyakoriak, bár a „töréspontokat” kereső algoritmusom ezeket is jól kezeli. A töréspontokat és a szemcsehatár két „oldalát” elválasztó pontot csillag jelöli. A súlyfaktorok (pontok) megfelelő szakaszaira illesztett egyeneseket is jelöltem.

Az NMF analízis azt követően történik, hogy a vizsgálandó szemcsehatár környezetéhez tartozó diffrakciós adatokat kigyűjtöttük és meghatároztuk a szemcsehatár vetületének hozzávetőleges irányát: a szemcsék és a szemcsehatár-hálózat azonosítása az orientációs térkép alapján történik az előző fejezetben leírtaknak megfelelően. Ideális esetben a súlyfaktorok a szemcsehatár vetületére merőleges metszeten egy lineáris, adott (nem végtelen) meredekségű átmenettel rendelkező egységugrás függvényt alkotnak: az átmenet szélességét a vetület szélessége határozza meg. Ezzel együtt vannak olyan speciális diffrakciós helyzetek, melyekben az átmeneti tartomány erős nem-linearitást mutat – ennek eredetét „A kiértékelés korlátai” c. fejezetben tárgyaljuk. Ugyan a gyakorlatban jó eséllyel elkerüljük az efféle, kiértékelést megnehezítő vagy ellehetetlenítő eseteket<sup>8</sup>, ám az átmeneten megjelenő esetleges enyhe nem-linearitást kezelniük kell. Ezért az átmeneti tartományt nem egy, hanem két egyenes szakasszal közelítjük. A súlyfaktorok szemcsehatár-vetületre merőleges metszetét két részre, a határ „bal” és „jobb oldalára” osztjuk: a két oldalt elválasztó pont az átmeneti tartomány közepe, melyet a súlyfaktorok metszetén vett minimum és maximum érték átlaga definiál. Ennek megfelelően mindkét „oldal” két lineáris tartományból áll össze: egy (ideális

<sup>8</sup> Mivel a diffrakciós adatsor egyben az orientáció térképezés alapját is képezi, az orientációs információk alapján az előző fejezetben leírtak segítségével automatikusan feltárhatjuk azon döntési helyzeteket, melyekben a vizsgált határ egyik szomszédos szemcséje sem áll „előnytelen” diffrakciós helyzetben.

esetben nulla meredekségű, 1 vagy 0 értékű) szakaszból, mely az egyes, átfedéstől mentes szemcsékhez tartoznak, és egy véges meredekségű szakaszból, mely az átmeneti tartomány része. Célunk, hogy a súlyfaktorokban a szemcsehatár mindkét „oldalán” megtaláljuk e két lineáris tartomány közti „töréspontot”. A 6.4 ábrán példákat mutattunk a súlyfaktorok lefutására, amint egy szemcsehatáron arra merőlegesen áthaladunk: közel ideálisan esetet mutat a 6.4/a ábra, a 6.4/b ábrán viszont számottevő görbület mutatkozik az átmeneti tartományon. Ez utóbbinak megfelelő esettel igen gyakran találkozunk a mérések során, így az alkalmazott illesztési algoritmusunk ez utóbbinak megfelelő esetet is kezelni tudja.

A vizsgált szemcsehatár vetületére merőlegesen a súlyfaktorok több metszetén megkeressük a „töréspontokat”. Ezek együtt, a határ vetületének mentén meghatározzák a vetület széleit, lehetővé téve, hogy a vetület irányát a korábbinál pontosabban mérjük és megadjuk a vetület szélességét.

Egy adott súlyfaktor-metszet esetén amint meghatároztuk ennek „bal” és „jobb oldalát”, a töréspontokat „brute-force” módon, azaz az összes lehetséges pont egyenkénti vizsgálatával határozzuk meg. Az átmeneti tartomány mindkét „oldalán” sorra vesszük a szóba jövő pontokat és ezeket, mint „töréspontokat” kezelve két-két egyenest illesztünk a megfelelő súlyfaktor-tartományokra (külön a szemcsékhez és külön az átmeneti részhez tartozókra). Végül azokat a „töréspont” helyeket fogadjuk el, melyek esetén a lineáris illesztés maradékértékeinek összege minimális.

A szemcsehatár szélességét egy metszeten a „töréspontok” távolsága adja meg. Mivel az általunk alkalmazott algoritmus e „töréspontokat” úgy definiálja, mint a vetülethez legközelebbi pixelek, melyek a vetületnek nem részei, a vetület szélessége nanométerben kifejezve:  $pásztázó\_lépésköz [nm] * (töréspontok\_indexeinek\_különbsége - 1)$ .

### Kiszóró „töréspontok” szűrése

Ugyan a vizsgált vetület metszeteinek sora nagyrészt ugyanazt a szélességet eredményezi, esetenként előfordulnak kiszóró „töréspontok” (pl. ott, ahol a mintának jelentős görbülete van, avagy ott, ahol esetlegesen valamilyen műtermék, szennyezés zavarta meg a diffrakciós jelet). Az efféle kiszóró pontokat kizárjuk a kiértékelésből. Ezeket (jóllehet „első ránézésre” felismerhetőek) automatizált módon úgy azonosítjuk, hogy a vetület egyik és másik oldalán található „töréspontokra” az orientációs térkép alapján meghatározott, rögzített irányú egyeneseket illesztünk (éppen ez az, amiért szükséges az NMF-kiértékelés előtt közelítő

becslést kapunk a határ vetületének irányáról). Meghatározzuk az egyes „töréspontoknak” az illesztett egyenestől való távolságának szórását ( $\sigma_d$ ): a  $2 \sigma_d$ -nél távolabbi pontokat kiszóró pontoknak tekintjük. Az összes „töréspont”-párt kizárjuk a további kiértékelésből, melyek közül legalább az egyik kiszóró pontnak minősül.

A megmaradt „töréspontok” alapján számoljuk végül a vetület átlagos szélességét, és ezekre való (megszorításoktól mentes) egyenes illesztéssel kapjuk a vetület végleges, finomított irányát. A súlyfaktorok egyes metszetein adódó „töréspontok” egyedi szélességértékeket határoznak meg. Ezek átlagát tekintjük a vetület szélességének, ezek szórását pedig figyelembe vesszük a mérés véletlen hibájának becslése során.

Jóllehet a vetület szélein meghatározott „töréspontokra” való egyenes illesztés és ezen egyenesek távolságán alapuló szélességmérés magától értetődőnek tűnik, figyelembe kell vennünk, hogy a „töréspontok” gyakran nem egy egyenest követnek. A határsík (és vetületének) enyhe görbülete, vagy a minta laterális mechanikus mozgása („driftje”) az adatgyűjtés során nem elhanyagolható hibát eredményezne a vetület szélességének becslésében. Ezért a vetület szélességét egyenesek illesztése helyett az egyes, egymást követő metszeteiken kapott szélességértékek átlagából származtatjuk.

### Határsík indexelése és a minta lokális vastagságának meghatározása

Mivel ugyanaz a vetület „bal dőlésű” és „jobb dőlésű” határsíktól is eredhet, a kiértékelés során kapott szélességértékekről el kell döntenünk, hogy a dőlés irányának megfelelően *pozitív* avagy *negatív* előjellel vegyük-e őket figyelembe. Ezt az 5. fejezetben leírtaknak megfelelően páronkénti előzetes (ám kevésbé pontos) kiértékelés segítségével dönthetjük el. Minthogy mindkét bemutatott példám esetén is több döntési pozícióból származik mérés, az 5. fejezetben bemutatott páronkénti kiértékelés helyett a mért adatokra való görbeillesztést alkalmazok. A határsík vetülete ( $p$ ) kifejezhető a minta döntési helyzetének ( $\alpha$ ) függvényében (6.1 egyenlet):

6.1 egyenlet

$$p_i = d \cdot \cos(\alpha_i + \omega) = d \cdot \cos \omega \cos \alpha_i - d \cdot \sin \omega \sin \alpha_i = A \cdot \cos \alpha_i + B \cdot \sin \alpha_i$$

Itt  $d$  a szemcsehatár síkjának a minta belsejében, a minta felületei között mért szélessége,  $\omega$  a határsík emelkedési szöge, azaz a határsík és a minta felülete közt bezárt szög. Fontos, hogy a minta döntési helyzetét megadó  $\alpha$  értéket az előző fejezetben megismert módon számoljuk. Az egyenletben szereplő „ $i$ ” indexek az egyes döntési helyzetekre utalnak.

$d$  és  $\omega$  meghatározásának legegyszerűbb módja, ha a mért  $\rho_i$  értékekre  $\sin(\alpha_i)$  és  $\cos(\alpha_i)$  függvényében egyenest illesztünk. Ezen illesztést két lépésben hajtottam végre. Elsőként a Microsoft Excel „LINEST” függvénye segítségével becsültem az illesztési paramétereket, majd ezen értékekkel inicializáltam az OriginPro 2015 szoftverrel véghezvitt illesztést – ennek megfelelően a végeredményül kapott értékeket és ezek standard hibáit súlyozott illesztés alapján kaptam (az illesztés súlyfaktorai a mért értékek hibanégyzetének reciprokjai).

### Kísérleti példák NMF segítségével való kiértékelésre

A korábbi fejezetekben megismert lézeres kristályosítással előállított 130 nm ( $\pm 10\%$ ) vastagságú szilícium réteget vizsgáltam. Ahogy kísérleti eszközeink megegyeznek az előző fejezetben használtakéval (JEOL 3010 HRTEM,  $\pm 15^\circ$  döntési tartománnyal rendelkező kéttengelyű mintatartóval, ASTAR pásztázó precessziós rendszerrel), úgy a szemcsehatárok kiértékelését megelőző kalibrációs vizsgálatok is hasonlóképpen szükségesek. A minta vastagsága lehetővé teszi, hogy szemcsehatárok elektronnyalábtól való kis kitérése ( $5-10^\circ$ ) esetén is mérhető szélességű legyen annak vetülete, továbbá a koherens ikerhatárok gyakorisága ideálissá teszi a vizsgált mintát az itt bemutatott kiértékelési módszer tesztelésére.

A korábbiakban a szemcsehatárok síkjának kristálytani meghatározása határonként egyesével történt, így az ilyen jellegű mérések igen időigényesek voltak. A kísérleti körülményeket minden esetben az emberi kiértékelés számára kellett megválasztani, ennek megfelelően e mérések a mikroszkóp operátorától különös körültekintést és türelmet igényeltek. Szemcsehatár-síkok manuális kiértékelése esetén a mintát minden esetben olyan döntési helyzetbe kellett hozni, melyben a határ a képen jól mérhető erős kontrasztot adott. Ezt – ahogy arról a 4. fejezetben is írtam – legtöbbször úgy lehetett megvalósítani, hogy a választott döntési pozícióban az egyik szemcse kétsugaras helyzetben állt, így ez az átfedési tartományon a szemcse sugárirány szerinti vékonyodása következtében vastagsági kontúrokat mutatott (6.5/a-c, 6.6/a-c ábrák).

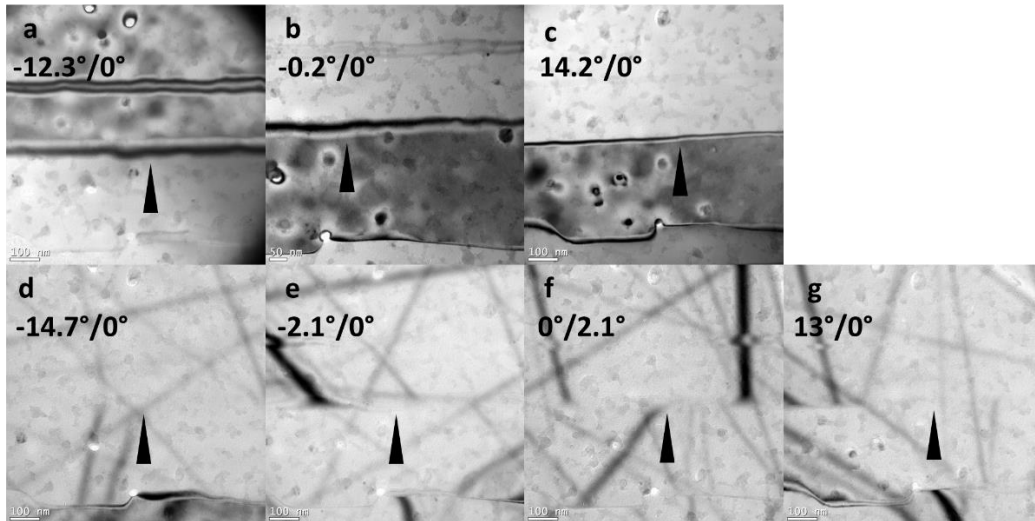
A szemcsehatárok kiértékelésének ilyen körülményes, hosszadalmas volta ébresztette fel az igényt az itt bemutatni kívánt kiértékelési módszer kidolgozására, melynek nem része igényesen beállított világos látóterű képek készítése, csupán a rutinszerű orientációtérképezés adatgyűjtése. Az NMF-módszerrel kapott eredményeket a korábbi fejezetekben bemutatott

manuális kiértékelés eredményeivel összevetve az alábbi példákön láthatjuk, hogy kevesebb és sokkal inkább rutinszerűen gyűjthető bemeneti adat segítségével az NMF-módszer – ugyan nagyobb hibákkal terhelve – a körülményes kézi kiértékeléssel kapott értékekkel jól egyező eredményeket szolgáltat.

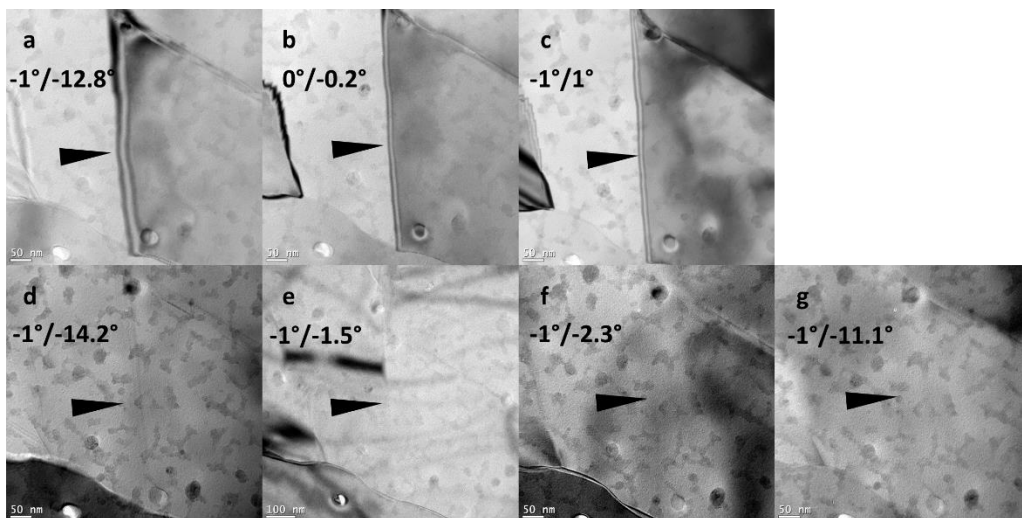
A már megismert szilícium vékonyrétegünkön két példát mutatok be: koherens ikerhatárokat értékelek ki „kézi” és NMF-módszer segítségével. Az új kiértékelési eljárás orientációs térképek gyűjtésével kezdődik különböző döntési helyzetek mellett. Az NMF-módszer minden egyes további lépése számítógépen implementált algoritmusok automatikus kiértékelésével történik anélkül, hogy további képeket készítenénk a vizsgált szemcsehatárról.

### A diffrakciós helyzetnek és a pásztázás irányának hatása a kiértékelés pontosságára

Kísérleteim rámutattak, hogy olyan döntési helyzetben, melyben legalább az egyik szemcse kétsugaras orientációban állt, az NMF-analízis műtermékeket produkált (ezt „A kiértékelés korlátai” című fejezetben részletezem). Következésképpen az NMF-kiértékelés számára gyűjtött orientációs térképek más döntési helyzetekben készültek, mint a „kézi” kiértékelés számára fölvetett világos látóterű képek. 6.5 és 6.6 ábrák mutatják a kétféle kiértékelés számára választott döntési helyzeteket: a „kézi” kiértékelés számára készült képeken a vizsgált határszakaszok éles vastagsági kúntúrokat mutatnak a szándékoltnál erős diffrakciós döntési helyzet miatt (6.5/a- c és 6.6/a- c ábrák). Ezzel szemben az NMF-kiértékelések számára választott általános orientációkban a vizsgált szemcsehatár gyakorlatilag nem látható a világos a látóterű képeken (6.5/d-g és 6.6/d-g ábrák – e felvételek a kiértékelés szempontjából szükségtelenek, csupán a döntési helyzet illusztrálása végett mutatom be őket). Az orientációs térképeket – melyek diffrakciós adatsorain az NMF-módszert alkalmaztuk – ez utóbbi döntési helyzetekben gyűjtöttük a vizsgált szemcsehatár környezetéről: ezek mérete mind  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ , a pásztázó nyalábméret és a lépésköz  $10 \text{ nm}$  és  $5 \text{ nm}$  volt.



6.5 ábra. „I. példa”. Szilícium vékonyrétegben található szemcsehatárról különböző döntési helyzetekben készült világos látóterű képek. A vizsgált határszakaszt nyíl jelöli, az adott döntési pozíciót minden kép esetén feltüntettük. Az **a**, **b** és **c** ábrákon jól láthatók az éles vastagsági kontúrok a határsík vetületén, míg a **d**, **e**, **f** és **g** ábrák esetén általános (erős diffrakciós helyzettől távoli) döntési pozíciót választottunk, így a vizsgált határsík vetülete gyakorlatilag nem ad kontrasztot.



6.6 ábra. „II. példa”. Szilícium vékonyrétegben található szemcsehatárról különböző döntési helyzetekben készült világos látóterű képek. A vizsgált határszakaszt nyíl jelöli, az adott döntési pozíciót minden kép esetén feltüntettük. Az **a**, **b** és **c** ábrákon jól láthatók az éles vastagsági kontúrok a határsík vetületén, míg a **d**, **e**, **f** és **g** ábrák esetén általános (erős diffrakciós helyzettől távoli) döntési pozíciót választottunk, így a vizsgált határsík vetülete gyakorlatilag nem ad kontrasztot.

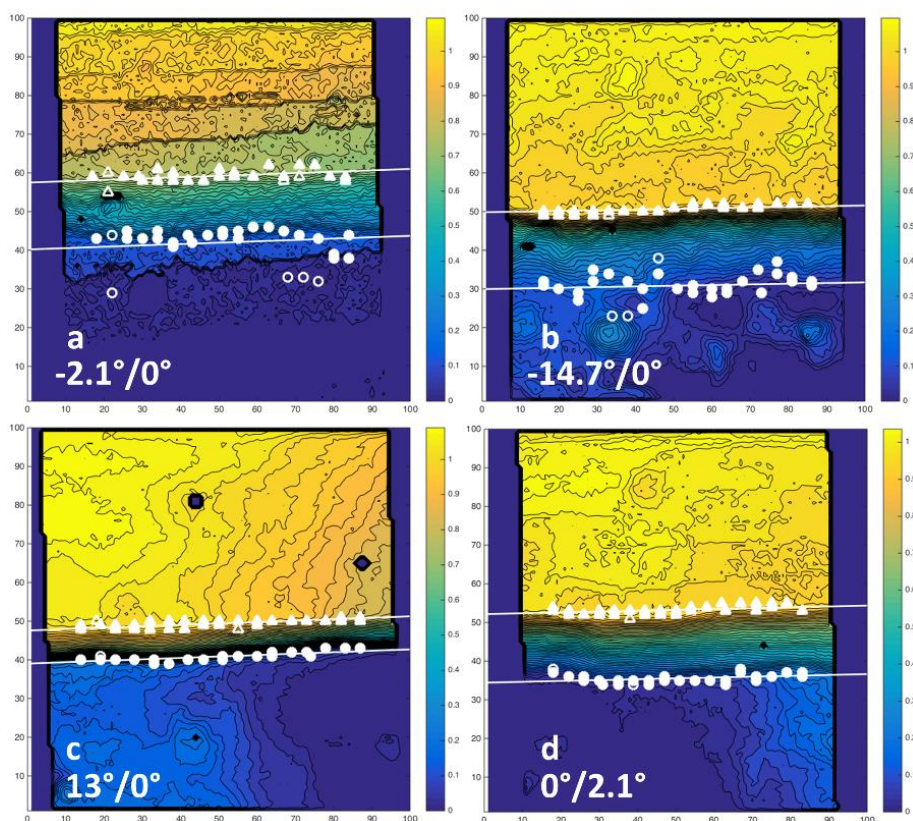
Az egyes példák során számolt súlyfaktorok szintvonalas ábrázolását az 6.7 és 6.8 ábrák szemléltetik (képenként az egyik szemcséhez tartozó súlyfaktorok láthatók). A szomszédos szemcsék közti átfedési tartomány jól felismerhető, hiszen itt a szintvonalak sűrűn, egymással párhuzamosan futnak. A kiértékelés eredményeként kapott „töréspontokat” teli szimbólumok jelölik (más-más szimbólum – kör és háromszög – a határ egyik és másik oldalán), a kiértékelésből kizárt kiszóró pontokat üres szimbólumok jelölik. A szemcsehatárok orientációs térképek alapján előre-számolt irányai szerint illesztett egyeneseket is feltüntettük, mely egyenesek a kiszóró pontok meghatározásában játszanak szerepet.

Az itt bemutatandó példáimban a mért szélességértékeket mind pozitív előjellel vehetjük figyelembe, összhangban azzal a ténnyel, hogy a minta döntései során egyik példában sem billenttem a vizsgált határszakaszt „bal dőlésűből” „jobb dőlésű” pozícióba (vagy fordítva). Erről utólagos ellenőrzéssel könnyedén megbizonyosodhatunk, hiszen a példáinkban a határsík elektronnyalábtól való kidőlése (mely értéket eredményül kaptuk) összhangban van a bemeneti adatokkal, azaz a határ mért vetületeivel és az ezekhez tartozó döntési helyzetekkel.

A hosszas pásztázást igénylő mérések során tipikus hibaforrás a mintatartó mechanikus kúszása (driftje). Az alábbi két példán keresztül bemutatjuk ennek a kiértékelésre gyakorolt hatását úgy, hogy rámutatunk arra, hogy a pásztázás irányának megfelelő megválasztása javíthatja szemcsehatárok meghatározásának pontosságát. Mivel egy kiértékelt területnek csak kis hányadát tölti ki a számunkra érdekes átfedési tartomány, ezért a *vetület szélességének* számításakor a drift hatása elhanyagolható mértékűre csökkenthető a vetületre merőleges metszetek egymást követő, független kiértékelésével. A mintatartó kúszásának a *vetület látszólagos irányára* való hatása azonban függ a vetület irányának és a pásztázás irányának a viszonyától, s ez a kiértékelés során nem kompenzálható. „I. példában” a pásztázás sorainak iránya párhuzamos a vizsgált szemcsehatár-szakasz vetületével, így ebben az esetben az esetleges drift kevésbé befolyásolta a kiértékelést. Ezzel szemben a „II. példában” a pásztázás soronkénti iránya merőleges a határ vetületére, aminek köszönhetően a mintatartó kúszása a lehető legnagyobb hatással lehet a kiértékelés eredményére.

## I. példa – a mintatartó kúszásának hatása csekély

A „kézi” és NMF-kiértékelések eredményeit, továbbá a lényeges kísérleti paramétereket a 6.1 és 6.2 táblázat részletezi azon kísérlet esetén, mikor a pásztázás sorainak iránya párhuzamos volt a vizsgált szemcsehatár vetületével. A 6.7 ábra rámutat, hogy a vetület széleinek detektálási pontossága függ a mintatartó döntési pozíciójától, azaz a szemcsék diffrakciós helyzetétől. Az egyes mérések eredményeire az 6.1 egyenlet szerint illesztett görbét az 6.9/a ábra szemlélteti. Megállapítható, hogy a kétféle kiértékelés alapján kapott értékek átlagban igen jó egyezést mutatnak: a „kézi” és az NMF-módszer is pár fokos pontatlanságon belül {111}-típusú határsíkot eredményezett.



6.7 ábra. Az „I. példának” megfelelő súlyfaktorok több döntési helyzetnek megfelelően. A vizsgált szemcsehatár-szakasz vetülete kiválóan megjelenik a szintvonalas ábrázolás segítségével; a teli körök és háromszögek (a vetület egyik és másik oldalához más-más szimbólum tartozik) jelenítik meg a detektált „töréspontokat”, melyek jól illeszkednek a vetület széleire. Az egyenes vonalak a vetület szélein detektált „töréspontokra” illeszkednek (az orientációs térképek alapján) előre meghatározott iránnyal – az üres szimbólumok az illesztett egyenesek segítségével elvetett „töréspontokat” jelölik.



		Döntési helyzet (pontatlanság: $\pm 0.5^\circ$ )	Vetület szélessége és annak hibája [nm]	Vetület iránya a kép síkjában	Kiértékelés során kizárt „töréspontok” hányada
„Kézi”	1 <sup>st</sup> TILT	$-12.3^\circ / 0^\circ$	74.8 ( $\pm 1.6$ )	$1^\circ$	
	2 <sup>nd</sup> TILT	$-0.2^\circ / 0^\circ$	56.9 ( $\pm 1.9$ )	$1.4^\circ$	
	3 <sup>rd</sup> TILT	$14.2^\circ / 0^\circ$	23.7 ( $\pm 1.3$ )	$2.7^\circ$	
NMF	1 <sup>st</sup> TILT	$-14.7^\circ / 0^\circ$	78.3 ( $\pm 12.6$ )	$2^\circ (\pm 0.5^\circ)$	9%
	2 <sup>nd</sup> TILT	$-2.1^\circ / 0^\circ$	60 ( $\pm 10.7$ )	$-0.1^\circ (\pm 1.2^\circ)$	15%
	3 <sup>rd</sup> TILT	$0^\circ / 2.1^\circ$	68.9 ( $\pm 5.1$ )	$1.6^\circ (\pm 0.5^\circ)$	6%
	4 <sup>th</sup> TILT	$13^\circ / 0^\circ$	22.8 ( $\pm 5$ )	$2.3^\circ (\pm 0.6^\circ)$	6%

6.1 táblázat „I. példa”. A „kézi” és az NMF-kiértékelés során kapott alapvető mérési eredmények és kísérleti paraméterek

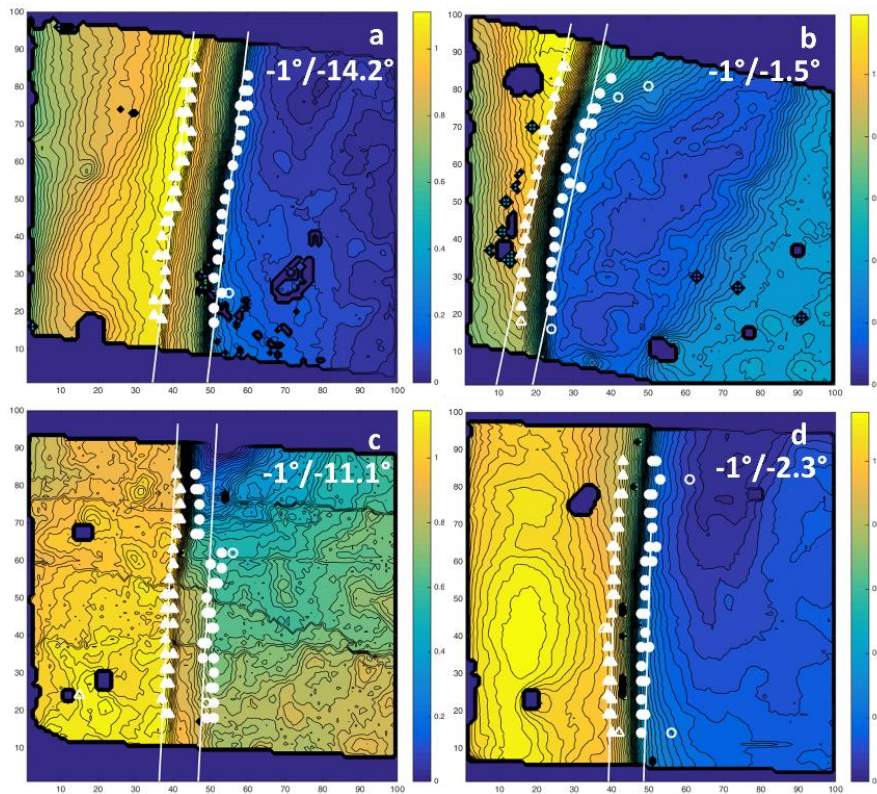
	Vastagság [nm]	Határsík emelkedési szöge	Vetület átlagos iránya a kép síkjában	Határsík indexei a „fölső” szemcsének megfelelően	Határsík indexei a „alsó” szemcsének megfelelően
„Kézi” kiértékelés eredményei	116.2 ( $\pm 8.5$ )	$65.3^\circ (\pm 3.5^\circ)$	$1.7^\circ (\pm 0.7^\circ)$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1.05 \\ 1.02 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.05 \\ 1 \\ 1.07 \end{pmatrix}$
	{111} síkkal bezárt szög			$1.2^\circ$	$1.7^\circ$
NMF-kiértékelés eredményei	151.9 ( $\pm 34.9$ )	$68.3^\circ (\pm 11.4^\circ)$	$1.5^\circ (\pm 1.5^\circ)$	$\begin{pmatrix} 1.1 \\ 1.14 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.17 \\ 1 \\ 1.06 \end{pmatrix}$
	{111} síkkal bezárt szög			$3.2^\circ$	$3.7^\circ$

6.2 táblázat „I. példa”. A vizsgált határsíkot jellemző eredmények.

## II. példa – a mintatartó kúszásának hatása maximális

6.3 és 6.4 táblázat mutatja annak a példának az eredményeit, mely esetén a pásztázás iránya merőleges volt a szemcsehatár vetületére, ráadásul a mintatartó driftjének vetületre merőleges komponense is jelentős volt. Az egyes mérések eredményeire az 6.1 egyenlet szerint illesztett görbét az 6.9/b ábra mutatja. A 6.4 táblázat világosan mutatja, hogy e „2. példán” az egyes módszerek eredményei között relatíve nagy a különbség adódott. E hiba gyökere a mintatartó laterális kúszása, hiszen e példában a vizsgált szemcsehatár vetületének iránya más és más a „kézi” kiértékelés alapjául szolgáló világos látóterű képeken és az és az NMF-módszer számára fölvetett orientációs térképeken (ez megfigyelhető az 6.1 és 6.8 ábrák 6.6/a-c ábrákkal való összevetésével) A vetületek látszólagos irányának szögeltérése megegyezik azzal, amennyivel az eredményül kapott határsíkok iránya eltér egymástól. E jelentős eltérést (kb.  $10^\circ$ ) a mintának a diffrakciós adatok 30-40 perces gyűjtése során fellépő 2-3 nm/perc-es horizontális driftje magyarázza: mivel a pásztázás sorainak iránya és a mintatartó kúszása is merőleges a vetület irányára, a pásztázás egy sorának felvétele alatt végbemenő drift járuléka megjelenik minden egyes pásztázott sort követően. E soronkénti járulékok a kiválasztott terület teljes pásztázása alatt végeredményben jelentősen befolyásolják a vetület irányát.

A határsíkok jellemzése során a vetület iránya és a határsík emelkedési szöge a két releváns adat, ám a minta laterális driftje csupán a vetület irányának mérését befolyásolja. Ez összhangba van azzal, hogy e „II. példában” a kétféle kiértékelés során a vetület irányát jellemző szögértékben találtunk különbséget, de a határsík emelkedési szögére kapott értékek (mindkét példában) jó egyezést mutattak. Ennek alapján hangsúlyozzuk, hogy a minta adatgyűjtés közben fellépő kúszása felelős alapvetően a „kézi” és az NMF-kiértékelésekből származó eredmények közti különbségekért, jóllehet a drift hatása moderálható a pásztázás irányának megfelelő megválasztásával. Ha a pásztázás sorai párhuzamosak a vizsgált határszakasszal („I. példa”), a nyáláb a teljes adatgyűjtési idő kis hányadában pásztázza a számunkra érdekes átfedési tartományt, így a minta esetleges driftjének – bármilyen irányú is – jóval kevesebb ideje van torzító hatását kifejtésére, mint amikor a vetületet merőlegesen pásztázva a mérés teljes időtartama alatt érintjük az átfedési tartományt („II. példa”).



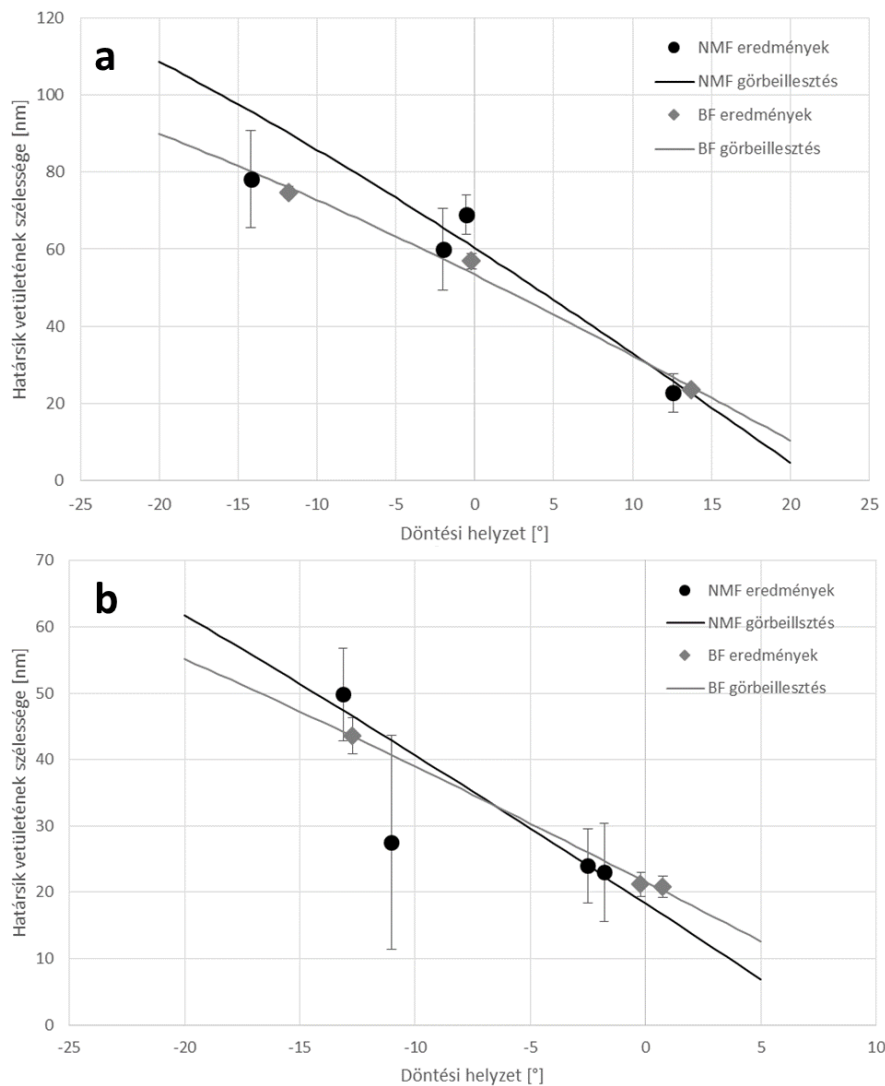
6.8 ábra. Az „II. példának” megfelelő súlyfaktorok több döntési helyzetnek megfelelően. A vizsgált szemcsehatár-szakasz vetülete kiválóan megjelenik a szintvonalas ábrázolás segítségével; a teli körök és háromszögek (a vetület egyik és másik oldalához más-más szimbólum tartozik) jelentik meg a detektált „töréspontokat”, melyek jól illeszkednek a vetület széleihez. Az egyenes vonalak a vetület szélein detektált „töréspontokra” illeszkednek (az orientációs térképek alapján) előre meghatározott iránnyal – az üres szimbólumok az illesztett egyenesek segítségével elvetett „töréspontokat” jelölik.

		Döntési helyzet (pontatlanság: $\pm 0.5^\circ$ )	Vetület szélessége és annak hibája [nm]	Vetület iránya a kép síkjában	Kiértékelés során kizárt „töréspontok” hányada
„Kézi”	1 <sup>st</sup> TILT	$-1^\circ / -12.8^\circ$	43.6 ( $\pm 2.7$ )	$95.2^\circ$	
	2 <sup>nd</sup> TILT	$0^\circ / -0.2^\circ$	21.2 ( $\pm 1.9$ )	$94^\circ$	
	3 <sup>rd</sup> TILT	$-1^\circ / 1^\circ$	20.8 ( $\pm 1.6$ )	$94.5^\circ$	
NMF	1 <sup>st</sup> TILT	$-1^\circ / -14.2^\circ$	49.8 ( $\pm 7$ )	$81.4^\circ (\pm <0.5^\circ)$	3%
	2 <sup>nd</sup> TILT	$-1^\circ / -1.5^\circ$	23 ( $\pm 7.4$ )	$87.2^\circ (\pm 1.6^\circ)$	12%
	3 <sup>rd</sup> TILT	$-1^\circ / -2.3^\circ$	24 ( $\pm 5.6$ )	$86.9^\circ (\pm <0.5^\circ)$	9%
	4 <sup>th</sup> TILT	$-1^\circ / -11.1^\circ$	27.5 ( $\pm 16.1$ )	$88.2^\circ (\pm 3.7^\circ)$	6%

6.3 táblázat „II. példa”. A „kézi” és az NMF-kiértékelés során kapott alapvető mérési eredmények és kísérleti paraméterek

	Vastagság [nm]	Határsík emelkedési szöge	Vetület átlagos iránya a kép síkjában	Határsík indexei a „bal” szemcsének megfelelően	Határsík indexei a „jobb” szemcsének megfelelően
„Kézi” kiértékelés eredményei	102 ( $\pm 6.9$ )	$78.1^\circ (\pm 3.7^\circ)$	$94.6^\circ (\pm 0.5^\circ)$	$\begin{pmatrix} 1.11 \\ 1 \\ 1.1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.01 \\ 1.04 \\ 1 \end{pmatrix}$
	{111} síkkal bezárt szög			$2.5^\circ$	$1^\circ$
NMF- kiértékelés eredményei	130.3 ( $\pm 30.3$ )	$82^\circ (\pm 13.1^\circ)$	$83.7^\circ (\pm 4^\circ)$	$\begin{pmatrix} 1.04 \\ 1.4 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.56 \\ 1 \\ 1.51 \end{pmatrix}$
	{111} síkkal bezárt szög			$9^\circ$	$10.6^\circ$

6.4 táblázat „II. példa”. A vizsgált határsíkot jellemző eredmények.



6.9 ábra. Világos látóterű képeken alapuló „kézi” (BF eredmények) és NMF-kiértékelések (NMF eredmények) eredményeire illesztett trigonometrikus görbék az „I. példa” (a) és a „II. példa” (b) esetén. Jóllehet az NMF-kiértékelések eredményei szemmel láthatóan nagyobb hibával terheltek, ezek ugyanazt a trendet követik, mint a „kézi” kiértékelésből származó eredmények. Így az új módszer alapján megbízhatóan számolhatjuk a vizsgált szemcsehatár emelkedési szögét (azaz az illesztett koszinusz fázisát – lásd: 6.1 egyenlet).

## A kiértékelés korlátai

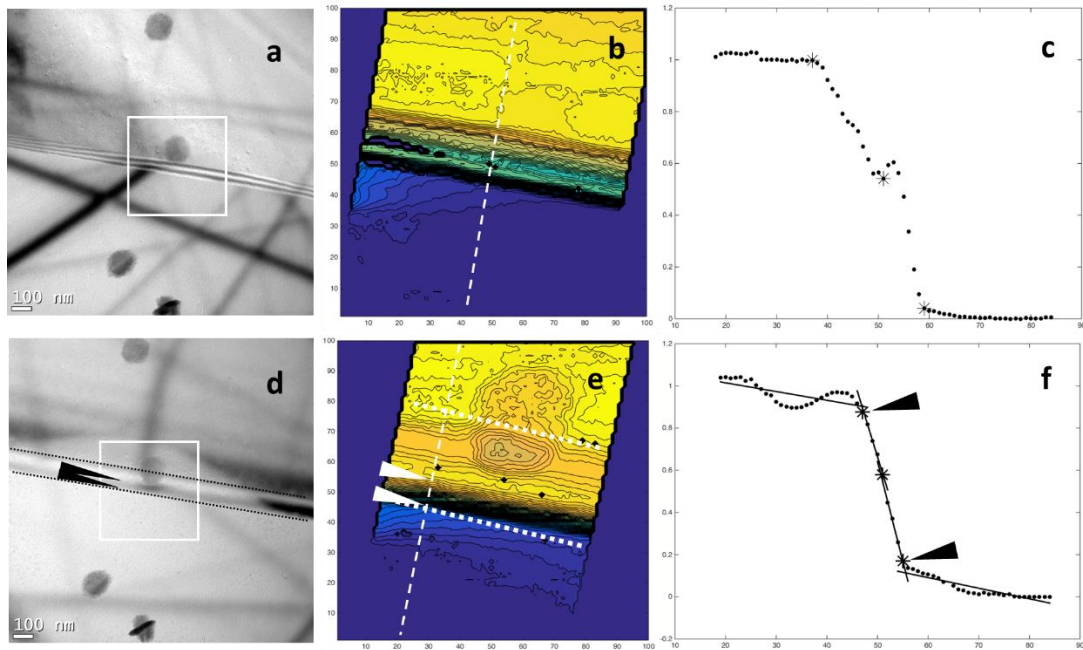
### Diffrakciós és más kísérleti feltételek

Mint ahogy az NMF-kiértékelés segítségével egy adott szemcsehatáron való áthaladás során a diffraktált jel változását kívánjuk jellemezni, alapvető, hogy a kísérleti paramétereket ennek megfelelően válasszuk meg. A legjobb eredmény érdekében az alábbiakat érdemes figyelembe venni:

- A diffrakciós adatok gyűjtése (orientációtérképezés) során a pásztázó nyalábméret és lépésközt a vizsgált mintának megfelelően kell megválasztani: a számunkra érdekes átfedési tartományokra (a határok felületre merőlegestől csupán  $10^\circ$ -os kidőlése esetén is) jó pár mért „képpont” essen. A nyalábméret hozzájárul a mérés szisztematikus hibájához, míg a lépésköz a véletlen hiba minimumát határozza.
- A diffrakciós jel rögzítése során a jel-zaj arány javítására törekszünk a képenkénti lehető legnagyobb mért intenzitás elérésével. Ez utóbbit az korlátozza, hogy a digitálisan rögzített diffrakciós felvételek pixeleinek telítődése kerülendő a nem-linearitás mellőzése érdekében. Mint ahogy a direkt nyaláb mindig telítődik, ezt kívágjuk a diffrakciós felvételekről: a direkt nyalábhoz tartozó pixeleken tárolt intenzitást (előre megadott sugarú körön belül) nullára állítjuk.
- A diffrakciók leképzése stabil kell, hogy legyen, azaz az adatgyűjtés során a mikroszkóp vetítőrendszerében minden olyan váratlan elektromos ingadozást kompenzálnunk kell, mely a diffrakciós mintázat laterális eltolódását okozza. Abból indulunk ki, hogy a rögzített diffrakciókon csupán a direkt nyalábhoz tartozó pixelek mennek telítésbe: minden egyes képen meghatározzuk a telített pixelek súlypontját és ennek pozícióját a kép geometriai középpontjához viszonyítjuk. Ezt követően a diffrakciós felvételeken ennek megfelelő eltolási transzformációt alkalmazunk, azaz ezek pixeleit úgy másoljuk arrébb, hogy végeredményben a direkt nyaláb súlypontja a kép középpontjára essen (az eltolás tipikus mértéke a méréseink során 0-4 pixel között változik a  $144 \times 144$  pixeles felvételen). Ennek megfelelően a vetítőrendszernek az (adatgyűjtés több-tíz perces tartama alatt fellépő) esetleges, azonban folytonos elektromos driftjét diffrakcióról diffrakcióra haladva diszkrét lépésekben kompenzáljuk. Az NMF-módszer érzékenysége jól megragadható ezen a ponton: számottevő műtermék keletkezik a súlyfaktorok meghatározásában, ha e kompenzáció nem elég finom és pontos. Ezért

lényeges, hogy a diffrakciós mintázatok centrálását a valós pixelméretnél nagyobb felbontásban, azaz kisebb lépésközzel végezhesük (a méréseink során 1/5-öd pixelmérettel dolgoztunk). Ennek megfelelően lineáris interpolációt hajtunk végre a mért diffrakciós felvételeken. Miután mesterségesen megnöveltük a felvételek felbontását, elvégezzük a centrálást, majd az eredeti felbontással mintavételezzük a már centrált diffrakciós képet.

Az NMF-kiértékelés előnye, hogy alkalmazása nem igényel speciális diffrakciós helyzetet (azaz előzetes minta-orientálást) az eredmények optimalizálása végett. Ezzel együtt vizsgálataink során azt találtuk, hogy a pontos kétsugaras diffrakciós helyzet mindkét szomszédos szemcsé esetén kerülendő, hiszen ez a vetület szélességét illetően teljesen hibás mérést eredményezhet. Kísérleteim kezdeti szakaszában méréseimet az ellenőrizhetőség (kézi méréssel összevethetőség) végett olyan speciális döntési pozíciókban végeztem, melyekben a vizsgált határsík éles vastagsági kontúrokat mutatott a világos látóterű képeken. Az ilyen esetekben az átmeneti tartományon a súlyfaktorokat elsősorban e vastagsági kontúrokat eredményező dinamikus hatás (oszilláló intenzitás) határozta meg az egyik szemcséből a másikba való áthaladás folytonos „mérlege” helyett. A diffrakciók kiértékelése során a direkt nyalábot figyelmen kívül hagyjuk, következésképpen a súlyfaktorokat a diffraktált nyaláb(ok) határozzák meg. Mivel e fenti esetben a diffraktált nyaláb(ok) intenzitása oszcillál, a súlyfaktorok erős nem-linearitást mutatnak az átmeneti tartományon – ez a vetület szélességének meghatározását (a bemutatott algoritmus számára) igen ponttalanná vagy egyenesen lehetetlenné teszi. Elvileg e hatás az adatgyűjtés során a nyaláb precesszáásával csökkenthető, azonban ezt az orientáció meghatározásának pontatlanabbá válása és a mérés instabilitásokra való érzékenységének megnövekedése okán nem alkalmaztam. A 6.10 ábrán a leginkább előnytelen eseteket mutatjuk be: az itt látható példákban a vastagságból eredő dinamikus hatás olyan erős, hogy az a megfelelő kiértékelést lehetetlenné teszi. Mindezek alapján az NMF-kiértékelések esetén az erős diffrakciós helyzetekben való adatgyűjtés kerülendő.



6.10 ábra. A vastagsági kontúrok hatása a súlyfaktorokra. Egy adott szemcsehatár ugyanazon (a és d ábrán téglalappal jelölt) szakaszát értékeltük ki különböző kétsugaras helyzetekben gyűjtött diffrakciók alapján (a-c az első, d-f a második döntési helyzethez tartozó ábrák). A c és f ábrán látható metszetek helyét vékony szaggatott vonal jelöli b és e ábrán. A szemcsehatár-vetület széleit vastag szaggatott vonal jelöli. A d-f ábrákon az azonos helyeket nyilak jelölik: jól látható, hogy a súlyfaktorokban az átmenet ott jelenik meg, ahol a diffraktált nyaláb erős, azaz a világos látóterű kép sötét kontrasztot ad.

## Hibabecklés

A diffrakciós adatok gyűjtése a minta kijelölt területének képpontonkénti pásztázásával történik adott lépésközzel és sugármérettel. Esetünkben (a fent ismertetett mérések során) a lépésköz a nyalábméret fele. Minthogy egy szemcsehatár vetületének iránya és pozíciója tetszőleges a pásztázott területen, a vetület szélességének pontossága függ a „töréspontok” által definiált szélességértékek szórásától ( $\sigma_{GB}$  – e szórást a kiszóró pontok kiszűrése után határozzuk meg) továbbá a lépésköztől ( $s$ ), melyet a szemcsehatár vetületének irányával együtt veszünk figyelembe ( $\beta=0..180^\circ$ , a képsíkban vízszintesen jobbra mutató iránytól mérve). Az „effektív lépésköz” ( $s_{eff}$ ) a lépésköznek a képsíkban a szemcsehatár vetületére merőleges irányra vett vetülete.



## 6.2 egyenlet

$$\text{ha } \beta \geq 45^\circ : s_{eff} = s \cdot |\sin \beta|$$

$$\text{ha } \beta \leq 45^\circ : s_{eff} = s \cdot |\cos \beta|$$

A vetület szélességmérésének szisztematikus hibája a nyalábmérettel egyenlő ( $b$ ). A tény, hogy a pásztázás nem folytonosan, hanem diszkrét lépésekben történik, járulékkal bír a véletlen hibában, mely 0 és  $2 \cdot s_{eff}$  között változik. E hibát egyenletes eloszlásúnak tekintjük, átlaga  $s_{eff}$ , szórása  $\sigma_s$ . Ennek megfelelően a határsík vetülete ( $d$ ) az átmeneti tartomány mért átlagos szélessége ( $d_t$ ) alapján:

## 6.3 egyenlet

$$d = (d_t - b - s_{eff}) \pm \sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_{GB}^2}$$

A 6.1 és 6.3 táblázatokban föltüntetett NMF-kiértékeléshez tartozó eredmények és ezek hibái a 6.3 egyenletből származnak. A vetület NMF-módszeren alapuló mérési hibájának alsó határt szab a pásztázás lépésköze, továbbá e hiba függ az aktuális diffrakciós helyzettől is (mely  $\sigma_{GB}$  értékét befolyásolja). Ezek alapján megállapítható, hogy csupán két mérésen alapuló határsík-meghatározás akkor lehetséges elfogadható pontossággal, ha a két mérés közt jelentős (legalább  $10^\circ$ - $15^\circ$ ) döntési különbség van és a szemcsék nem esnek közel erős diffrakciós helyzetekhez. Ha e kísérleti feltételek adottak, a határsík dőlésének meghatározása  $\pm 5^\circ$ -os pontossággal lehetségessé válhat. Fontos hangsúlyoznunk, hogy a határsík meghatározásának a határsík emelkedési szöge a lényeges adata, a vastagság nem. Mindez összhangban van az előző fejezetben tárgyaltakkal, ahol foglalkoztam a hibaterjedés és a döntési pozíciók összefüggésével (5.13 ábra). Az NMF-kiértékelés viszonylag nagy mérési pontatlansága kompenzálható több (mint két) döntési helyzeten alapuló méréssel, így ebben az esetben az előző fejezetben tárgyalt összefüggések alkalmazása helyett az itt bemutatott görbeillesztés használható. Hangsúlyozzuk, hogy megfelelő pontosságot eredményező döntési sor beállítását egy korlátozott döntési tartománnyal ( $\pm 15^\circ$ ) rendelkező kéttengelyű mintatartó is lehetővé teszi.

## 8. További szerkezeti jellemzők megjelenítése diffrakciós adatsoron vett kereszt-korrelációs térkép alapján

Az előző fejezetben megadtam a szemcsehatárok teljes gépi kiértékelésének lehetőségét. Most az ott leírtakhoz hasonló úton továbbmenve szintén arra kívánok rámutatni, hogy csupán az eredetileg orientációtérképezés számára gyűjtött diffrakciós adatsor alapján a mintáról további kvalitatív többletinformációt kaphatunk. Az orientációtérképezés kiértékelési fázisa során az egyes mért diffrakciós felvételek és az előre szimulált diffrakciók között kereszt-korreláció számítása történik. Ennek fényében merül föl a kérdés: mire jutunk, ha a szimulált adatsort megkerülve közvetlenül az egyes mért diffrakciós mintázatokat hasonlítjuk egymáshoz és ezek közt számoljuk a kereszt-korrelációs együtthatót? A kereszt-korreláció számítása igen hatékonyan bizonyult diffrakciós felvételek hasonlóságának, ill. különbözőségi fokának jellemzésére. Ha a térképezés során kapott szomszédos diffrakciók kereszt-korrelációs indexét szürkeárnyalatos (korrelációs) térképen ábrázoljuk, a diffrakciós körülmények változását kimutató képet kapunk. Kiderült, hogy e korrelációs térképek kiválóan megjelenítik polikristályos mintán a szemcséket, a szemcsehatárokat és ezek átfedési tartományait, kiemelik az egyes fázisok határát és hatékonyan kiemelik a diszlokációk vonalát is – mindezt a térképezésnek megfelelő nanométeres felbontással, a világos látóterű leképzésnél hatékonyabb módon.

E fejezetben leírtak alapötlete – azaz a *mért* diffrakciók egymáshoz való hasonlítása kereszt-korreláció számítás segítségével, és e korrelációs indexek ábrázolása – saját szellemi eredményem, ám az ehhez kapcsolódó kísérletek kivitelezése és kiértékelése együttműködő partnerünk<sup>9</sup> munkájának köszönhető. E fejezetben szereplő ábrákért (7.1-7.6) köszönet illeti Edgar F. Rauch-t; ezek egyben a témában született közös publikációnknak is részét képezik (9. Tézispontok fejezet, [4]).

---

<sup>9</sup> Edgar F. Rauch, Laboratoire SIMaP, Grenoble INP – CNRS – UJF, Saint Martin D'Hères Cedex, 38402. Franciaország

## Elektron diffrakciós korrelációs térkép számítása

Az orientációtérképezés során gyűjtött diffrakciós felvételek szolgálnak a korrelációs térkép számításnak alapjául: e diffrakciók egy szemcsén belül várhatóan alapvetően egyformák, ezek hirtelen, jelentős változására ott számíthatunk, ahol a térképezés során az elektronnyaláb egy szemcse- vagy fázishatárt keresztezett. A kereszt-korreláció számítás segítségével jellemezzük e diffrakciós felvételek hasonlóságát úgy, hogy a kiértékelés során a térképezés szomszédos lépéseiből származó diffrakciókat hasonlítjuk össze. A hasonlóság mértékét arányosnak tekintjük a keresztkorrelációs index értékével, melyet két, egymást követő diffrakció esetén a 7.1 egyenlet segítségével számolunk:

7.1 egyenlet

$$c_i = \sqrt{\frac{\sum_{x,y} [P^i(x,y) - P^{i+1}(x,y)]^2}{N}}$$

Itt  $P^i$  és  $P^{i+1}$  az orientációtérképezés két egymást követő diffrakciós felvételének intenzitásmátrixa,  $(x,y)$  ezen intenzitásmátrixok elemeinek indexei. Az összegzés e pixeleken (intenzitásmátrix elemein) tárolt intenzitásértékekre vonatkozik,  $N$  az intenzitásmátrixok elemszáma (ez esetünkben  $144 \times 144 = 20736$ ).

Megjegyzendő, hogy a 7.1 egyenlet a hasonlóság jellemzésének legegyszerűbb formája, a 2. fejezetben megadott 2.12 egyenlettel ellentétben ebben nincs jelen az összintenzitásnak megfelelő normálás. Mégis, a 7.1 egyenletben megadott forma alkalmas arra, hogy a minta szomszédos helyeiről származó diffrakciók kis intenzitásváltozásait kimutassa. Egyedül az indokolja e formula módosítását, hogy ha egy adott diffrakciós felvételt csupán a rákövetkező diffrakcióval hasonlítanánk, akkor a diffrakciók sorának (azaz a pásztázásnak az) iránya a kiértékelés során erős anizotrópiát vezetne be: a módszer gyakorlatilag csupán a pásztázás irányába eső változásokra lenne érzékeny (pl. a pásztázási irányra merőleges szemcsehatár megjelenne a korrelációs térképen, egy azzal párhuzamos pedig nem). Ezt egyszerűen úgy kezeljük, hogy minden diffrakciót két szomszédjával, a térképezés során sorban, ill. oszlopban rákövetkezővel hasonlítunk össze (vonalszerű objektumok – mint pl. szemcsehatárok – megjelenítése végett elegendő két független irány figyelembevétele). Az  $i$ -edik diffrakcióhoz

rendelt kereszt-korrelációs index ennek megfelelően a 7.2 egyenlet szerint alakul, feltéve hogy a térképezés során soronként  $m$  db. diffrakciót gyűjtöttünk.

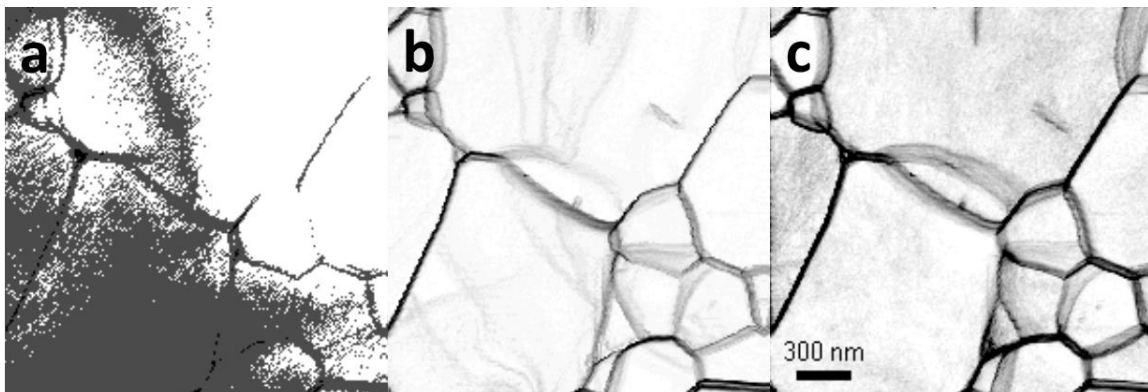
7.2 egyenlet

$$\tilde{c}_i = \sqrt{\frac{\sum_{x,y} [P^i(x,y) - P^{i+1}(x,y)]^2 + \sum_{x,y} [P^i(x,y) - P^{i+m}(x,y)]^2}{2N}}$$

A továbbiakban bemutatott eredmények esetén a 7.2 egyenletben megadott kifejezést használtuk.

### A jel-zaj arány növelése

A 7.1/a ábrán szubmikronos szemcsemérettel rendelkező alumínium-oxid mintán vett korrelációs-térkép látható. Ezen az ábrán bemutatott korrelációs számítás során az egyes diffrakciós felvételeken tárolt összes intenzitásértéket figyelembe vettük (ami esetünkben  $144 \times 144 = 20736$  érték diffrakciónként).



7.1 ábra. Korrelációs térkép polikristályos alumínium-oxid mintán. A kiértékelés eredményeképp a jel-zaj viszony javulásának sorrendjében: a diffrakciók pixelein tárolt összes intenzitásértéket figyelembe vettük (a), csupán a pixelek 6 %-a, azaz a legfényesebbek lettek figyelembe véve (b), háttérlevonást alkalmaztunk a kereszt-korreláció számítása előtt (c). A szemcsehatár-hálózat átfedési tartományai mellett a b és c ábrán egyes diszlokációk vonalai is láthatóvá váltak.

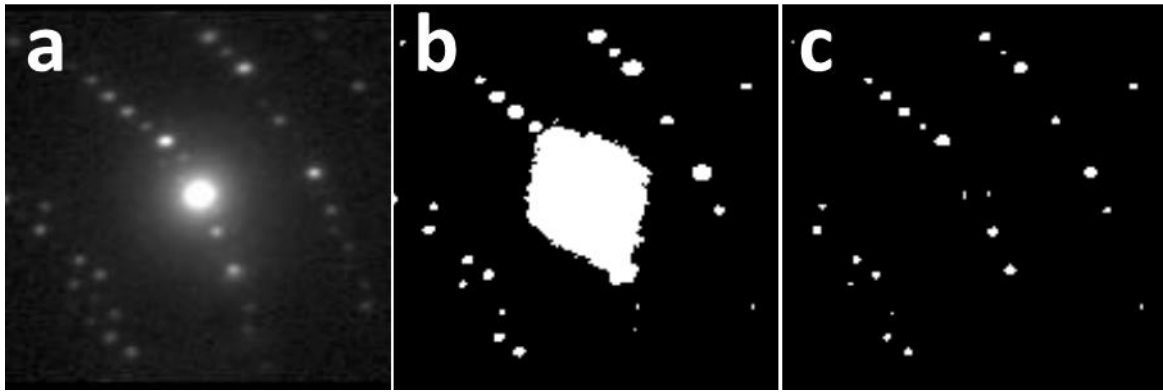
Ahogy az várható, a kapott korrelációs térkép gyakorlatilag használhatatlan. Ennek oka, hogy az egyes diffrakciók pixelein tárolt összes intenzitásérték véletlen zajjal terhelt, a

korrelációs számítás során ezek összesített járuléka pedig igen jelentős – ez a korrelációs index hasonlóságot kifejező információértékét gyakorlatilag teljesen elnyomja. Az egyes diffrakciók pixeleinek csak kis hányada – csupán a legfényesebbek hordoznak valós fizikai információt. Ennek megfelelően a kereszt-korreláció számítás sokkal érzékenyebbé válik a minta szerkezeti változásaira (szemcsehatárok, diszlokációk), ha a diffrakciók intenzitásértékeinek figyelembevétele szempontjából egy küszöbértéket definiálunk. A 7.1/b ábrán ennek hatása látható: diffrakciónként csupán a legfényesebb intenzitásértékeket, az összesnek csupán 6%-át vettük figyelembe<sup>10</sup>. Ez a bemutatott mérés esetén gyakorlatilag azon diffrakciós pixelek figyelembevételét jelenti, melyek fényesebbek a legfényesebb mért intenzitás 25%-ánál.

A kiértékelést tovább optimalizálhatjuk, ha figyelembe vesszük, hogy számunkra csupán a rugalmasan szórt diffrakciós pontok hordoznak lényeges információt, míg a rugalmatlan szórásból eredő háttér – mely a kis Bragg-szögek esetén erősebb – érdemes kiszűrni. A 7.2/b ábra a 7.2/a ábrán látható diffrakciós felvétel legfényesebb intenzitásértékeinek 8%-át mutatja. Jól látható, hogy a direkt nyálábhoz közel sok, a kiértékelés szempontjából irreleváns, pixel képviselteti magát a legfényesebb 8%-ban. A releváns pixelek kiválasztása érdekében az ASTAR rendszer beépített háttérszűrésre alkalmas rutinját alkalmaztuk. Ez az algoritmus minden egyes pixelt az  $\sigma$  – meghatározott sugáron – körülvevő pixelek intenzitásainak átlagához hasonlítja: ha e különbség negatív (azaz az adott pixel intenzitása kisebb a gyűrű átlagánál), az adott pixel intenzitásértékét kinullázza, ha pedig pozitív, akkor e különbségértéket rendeli az adott pixelhez. E definícióból következik, hogy e szűrés az adott háttérre ülő – a gyűrű sugarának megfelelő terjedelmű – konkáv tartományokat (csúcsokat) emeli ki. A következő példák során a gyűrű sugara 3 és 5 pixel között változott. A háttérlevonás hatását a 7.2/c ábra szemlélteti. Jól látható módon a háttérlevonást követően csak a fizikai információ szempontjából legfontosabb, azaz a rugalmas szóráshoz tartozó pixelek maradtak meg és váltak hangsúlyossá. A 7.2/b és 7.2/c ábrák értelmezése szempontjából fontos megjegyeznünk, hogy ezeket az adott szűrés érzékeltetése végett binárisan ábrázoltuk ugyan, de a kiértékelés során a megtartott pixel-tartományokon valós intenzitásokkal számolunk, melyek az alkalmazott küszöbérték és a mért intenzitásmaximum között változnak.

---

<sup>10</sup> Egy, kevés diffrakciós foltot tartalmazó, egykristály diffrakciós ábra pixeleinek csak kis hányada tartozik magukhoz a diffrakciós foltokhoz. A pixelek nagyobb hányada ideálisan zérus lenne, a valóságban zaj.



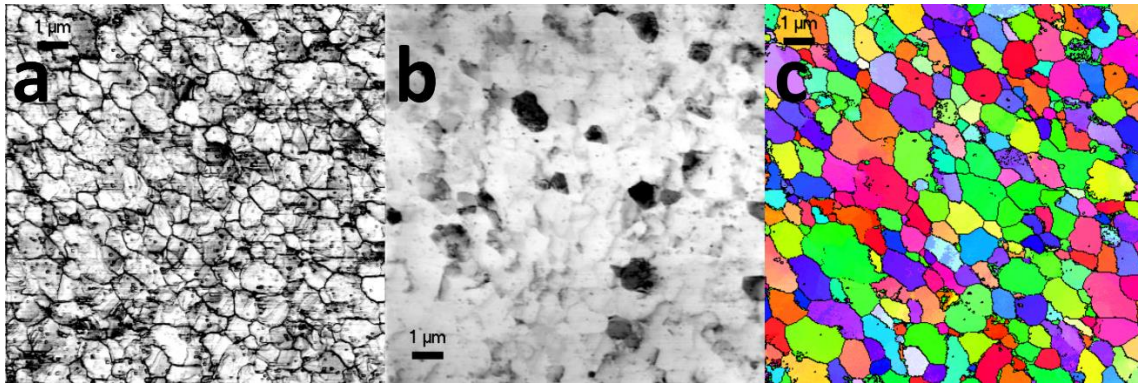
7.2 ábra. Képfeldolgozási algoritmusok alkalmazása mért diffrakciós felvételre (a) a releváns diffrakciós mintázat kiválasztása érdekében: megtartott pixel-tartomány a küszöbérték alkalmazása (b) és a háttérlevonás (c) után.

Látható, hogy küszöbérték meghatározását követő háttérlevonás segítségével emelhetők ki leghatékonyabban egy korrelációs-térképen (7.1/c ábra) a szemcsehatárok, ill. ezek átfedési tartományai, ráadásul így egyes diszlokáció vonalak is hangsúlyosabban jeleníthetők meg az említett 7.1/c ábra felső szemcséjében. A korábbi fejezetekben különös jelentőséggel bírt a szemcsehatár-síkok irányának meghatározása. A korrelációs-térképeken is megfigyelhető, hogy ahol az elektronsugárral közel párhuzamos síkok a pásztázás során a diffrakció hirtelen változását eredményezik, ott keskeny, erős kontraszt figyelhető meg, míg a döntött szemcsehatárok széles, halványabb kontraszttal jelennek meg. Ennek megfelelően a korrelációs-térképek betekintést engednek a minta sugárirányú, azaz 3D-s struktúrájába is.

### Szemcsehatárok, diszlokációk és szennyeződések detektálása korrelációs térképen

A kereszt-korreláción alapuló térképezés alapvető hozadéka a szemcsehatárok hatékony detektálása. Ezt eleddig nem-deformált mintán a 7.1 ábrán mutattuk be. Fontos azonban szem előtt tartani, hogy a korrelációs térkép kontrasztjáért minden olyan tényező felelős, mely a minta diffrakciós jelét akár kis mértékben is befolyásolja. Ennek megfelelően az erősen deformált, nagy diszlokációsűrűségű minták esetén a szemcsehatárok detektálása nehezebb, ugyanis az egyes diszlokációk feszültségterei a diffrakciók (szemcsén belüli) folyamatos változását hozhatják. A 7.3 ábrán nagyfokú képlékeny alakításnak kitett alumínium-ötvözet térképezése (Orozco-Caballero, 2013) látható. Megfigyelhetjük, hogy ugyan a diszlokációk által bevezetett többletkontraszt a szemcsehatárok azonosítását megnehezíti, ezek egy korrelációs-térképen még így is sokkal

szembetűnőbbek, mint egy hagyományos világos látóterű képen (7.3 ábra). A korrelációs-térképről a 7.3/a ábra alapján kivehető szemcsehatár-hálózat jó egyezést mutat az orientációtérképezés szomszédos lépései közt számolt diszorientáción alapuló szemcsehatár detektálással (7.3/c ábra).

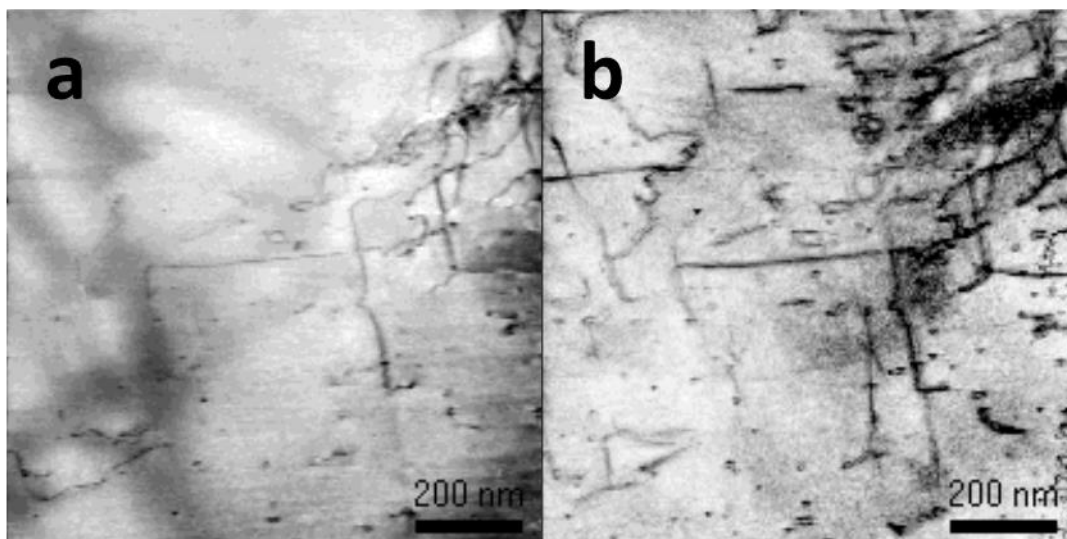


7.3 ábra. Erős képlékeny deformálásnak alávetett alumínium-ötvözet (Orozco-Caballero, 2013) korrelációs térképe (a). A szemcséken belüli nagy hibasűrűség ellenére a szemcsehatárok jól felismerhetők a korrelációs-térképen (a), míg egy világos látóterű képen alig kivehetőek (b). Az (a) ábrán kivehető szemcsehatár-hálózat jó egyezést mutat az orientációtérképezés alapján detektált szemcsehatárokkal (c).

Az imént rámutattunk arra, hogy a kereszt-korreláció számításon alapuló térképeken a kontraszt érzékeny a diszlokációk jelenlétére. Ezt kihasználva alacsony hibasűrűség mellett az egyes diszlokációk hatékonyan detektálhatóak. Kristályhibákat általában objektív-apertúra alkalmazásával jelenítjük meg világos vagy sötét látóterű képeken, a diszlokációk Burgers-vektorát pedig a kioltási feltétel kihasználásával mérjük ( $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ , itt  $\mathbf{g}$  a szórási vektor,  $\mathbf{b}$  a Burgers-vektor). A diszlokációsűrűség mérésekor e kioltási helyzet elkerülésére törekszünk, ez azonban sok esetben nehéz – például görbült minta esetén, ahol a megvilágítás kristálytani iránya helyről helyre változik. Tekintettel arra, hogy a kereszt-korrelációs kiértékelés a diffrakciós felvételek összes diffraktált intenzitáscsúcsát figyelembe veszi (ide értve a gyenge, nagyszögű irányokat is), a korrelációs-térképezés megoldást kínál e problémára. Gondoljunk csak egy kétsugaras esetre, melyben egy adott diszlokációra a kioltási feltétel teljesül: még e kétsugaras esetben is a diszlokáció feszültségtere változást hoz a magasabb rendű Laue-zónákból eredő (távoli, nagyszögű) diffrakciós csúcsok intenzitásában. A világos látóterű leképezés esetén a direkt nyaláb intenzitása határozza meg a képpontonkénti kontrasztot,

melyet kioltási helyzetben a diszlokáció feszültségtere nem (vagy csak elhanyagolható mértékben) befolyásol. Ezzel szemben a korrelációs-térképezés esetén éppen a direkt nyaláb járuléka irreleváns, miközben a távoli diffrakciós intenzitásokban való kicsiny változás hangsúlyossá válik. Mindezt a 7.4 ábra mutatja be, ahol kissé görbült, deformált acél mintán felvett világos látóterű képet és korrelációs-térképet hasonlíthatunk össze. Elvárásainknak megfelelően a korrelációs-térkép többletinformációt mutat a diszlokációk kimutatásában.

Fontos megjegyeznünk, hogy a világos látóterű képeken a kristályhibák vonala észrevehetően keskenyebb, mint a korrelációs térképeken. Ennek oka, hogy a diffrakciós adatgyűjtés során a pásztázó sugár amint elhalad egy diszlokáció feszültségtere fölött, ez kétszer okoz hirtelen változást a diffrakciós jelben: amint a sugár eléri a feszültségteret és amint elhagyja azt. Ennek megfelelően a kereszt-korrelációs index is kétszer mutat csökkenést. Ez hasonló az éldetektáláshoz: egy ugrás a kép intenzitásában egyetlen vonalat eredményez a szűrt képen, míg egy vonal az intenzitásban két egymást követő vonalként jelenik meg.

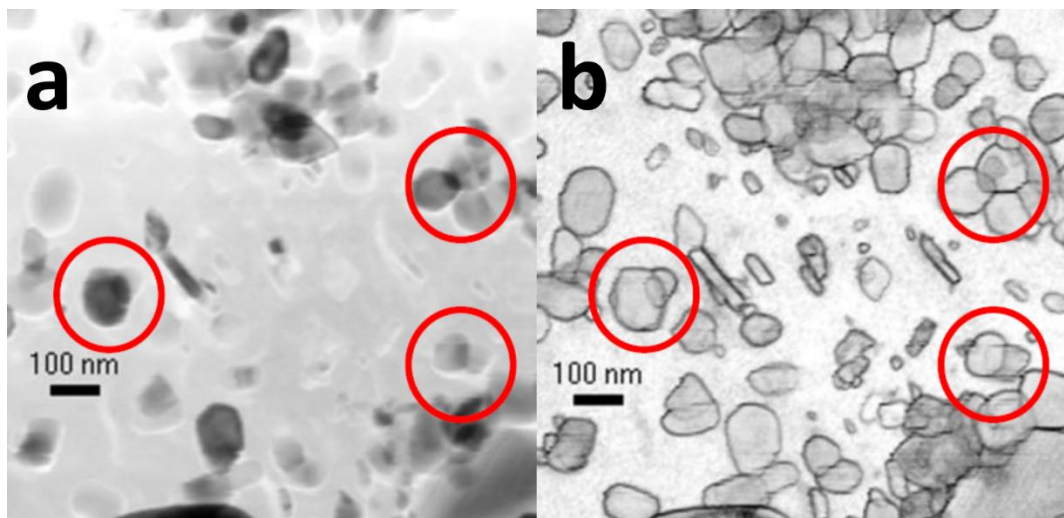


7.4 ábra. Orientációtérképezés segítségével kapott virtuális világos látóterű kép (a) és korrelációs-térkép (b) deformált acél minta ugyanazon részéről, közel kétsugaras helyzetben. Jól látható módon az előbbihez képest a korrelációs-térképen több diszlokáció jelenik meg.

A következő példában martenzites acél mátrixból replika technikával kivont (Williams & Carter, 2009: 10. fejezet) karbidos kiválást jelenítünk meg. A 7.5 ábra kiválóan szemlélteti, hogy a korrelációs térkép e kiválásoknak is sokkal kivehetőbb kontrasztot ad, mint a világos látóterű leképezés. E példa rámutat arra, hogy az egyes kivált szemcsék határa (ezáltal mérete)



még átlapolások esetén is – két, három réteg erejéig – mérhetővé válhat (7.5/b ábra), bár ennél több szemcse egymásra rakódása esetén e módszer sem kínál megoldást.

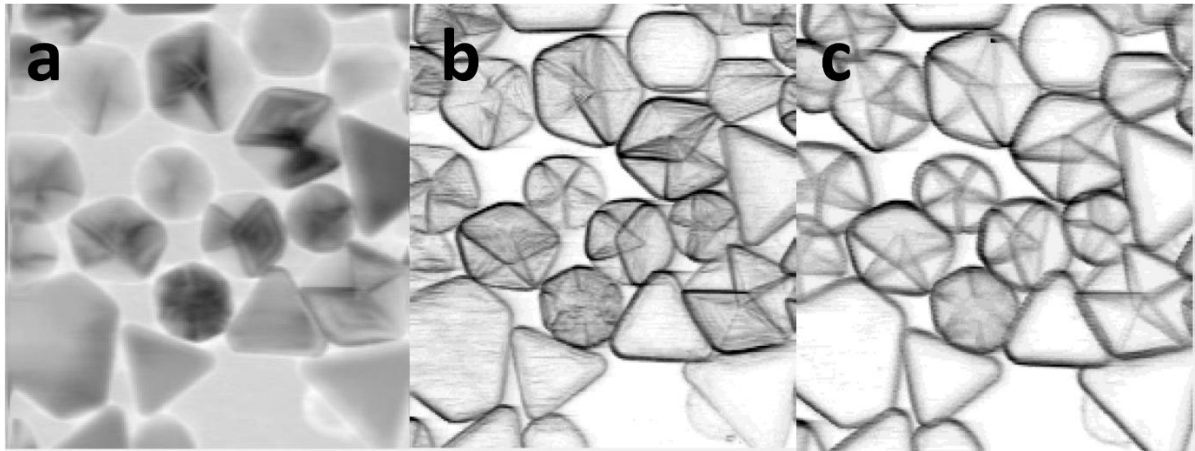


7.5 ábra. Acél ötvözetből replika eljárása kivont karbid-kiválások virtuális világos látóterű képe (a) és korrelációs-térképe (b). A piros körökkel jelölt átfedéseket a korrelációs számítás jól láthatóan feloldja, azonban a túlságosan sok szemcse átfedését a képek felső és alsó részén már nem.

### Háromdimenziós struktúra megjelenítése

A 7.1 és 7.4 ábrákon bemutatott példák jól érzékeltetik a korrelációs térképezés nyújtotta lehetőségeket a minta kristályhibáinak (szemcsehatárok, diszlokációk) megjelenítésében. A következőkben a 7.6 ábra segítségével többszörösen ikresedett arany nanoszemcséken mutatjuk be ugyanezt (Santiago, 2016), kiemelve, hogy a korrelációs térképezés e nanoszemcsék esetén különösen jól érzékelteti az egyes szemcsék belső ikerhatárok által alkotott 3 dimenziós struktúráját. A nanoszemcsék közül több is az ismert ötfogású csillag alakban (tízoldalú dekahedron) ikresedett, melyben az egyes szemcsék a közös [110] tengely körül forogva (közel) {111} síkok mentén határosak. Fontos persze szem előtt tartanunk, hogy e transzmissziós méréseken alapuló térképek a minta kétdimenziós vetületét adják, így az egyes szemcsehatárok illetve a csillag alakzatú szemcsék [110] középtengelyének egyértelmű dőlési irányának meghatározásához többletinformációra van szükségünk. Ha a nanoszemcsék esetén ismertnek tekinthetjük, hogy e bizonyos [110] tengely a határsíkokkal párhuzamos, a tengelyirányra vonatkozó többletinformációt legegyszerűbben az orientációs térképből

kaphatjuk meg, így a szemcsehatár-síkok tekintetében szükségtelenné válik az előző fejezetekben leírt többletmérések elvégzése.



7.6 ábra. Ötfogású, ikresedett nanoszemcsék virtuális világos látóterű képe (a) és korrelációs-térképe (b). Ez utóbbi minőségét szemmel láthatóan javítja a sugár precessiója (c ábra; 50 Hz-es precesszió  $0.9^\circ$ -os kúpszöggel – Santiago, 2016).

Fontos megemlítenünk, hogy e példa rámutat e kereszt-korreláció számításra alapuló módszer hiányosságára is. Egyes szemcsehatárok rejtve maradhatnak, ugyanis speciális diffrakciós helyzetek esetén az orientáció nem határozható meg egyértelműen: ekkor az egy  $180^\circ$ -os bizonytalanságot hordoz magában. A 7.6 ábrán bemutatott nanoszemcsék esetén a csillagformát adó ikerhatárok közül egyik-másik nem jelenik meg, jóllehet azok jelenléte fizikailag indokolt. Ennek oka, hogy a szomszédos szemcsék orientációi olyanok, hogy azok diffrakció alapján – e speciális döntési helyzetben – nem különíthetők el.

Nem utolsó sorban érdemes észrevennünk, hogy a precesszió alkalmazása a diffrakciós adatgyűjtés során szemmel láthatóan javítja a korreláció-térképezés minőségét. A precessziónak köszönhetően a minta görbületéből adódó diffrakciós változások kiátlagolódnak, a vastagság okán esetlegesen megjelenő Kikuchi-sávok gyakorlatilag eltűnnek, így az ezekből eredő szemcsén belüli kontraszt a korrelációs-térkép esetén csökken. Ezzel együtt az információnyerés szöge megnő és a diffrakciós csúcsok intenzitásai az egyszerű szórásból adódó arányokat közelítik, ami összességében a jel-zaj arányt javulását eredményezi. Itt persze a „hasznos-haszontalan jel arány” szóhasználatát kifejezőbb, ugyanis a precesszió által kiszűrt, dinamikus határból eredő jel nem tévesztendő össze a klasszikus értelemben vett zajjal, melyek arányát a már korábban leírtak alapján igyekeztünk csökkenteni.

## 9. Összefoglalás

Értekezésem transzmissziós elektron mikroszkópos (TEM) mérésekhez fejlesztett hatékony kiértékelési eljárásokat ismertet, melyek tetszőleges szemcsehatár geometriai jellemzését és nagyfeloldású technikák alkalmazását segítik elő. Eredményeimet a 4-7. fejezetekben ismertettem.

Elsőként, a 4. fejezetben, nem az alkalmazott kiértékelési módszerre helyeztem a hangsúlyt, hanem a szemcsehatár-síkok irányeloszlása és a mért miszorientáció-értékek közötti összefüggésre, melyet a határsíkok energiájának lehetséges minimumra való törekvési módjaival értelmeztem. Hosszas „kézi” eljárás segítségével határoztam meg a szemcsehatár-síkok indexeit: igazoltam, hogy szilícium vékonyréteg lézeres kristályosítása során az egyes szemcsehatárokon tárolt összes energia a miszorientáció függvényében két, alternatív mechanizmus segítségével közelíti a minimumot. A  $\Sigma 3$  miszorientációt mutató szemcsepárok kis energiasűrűségű koherens ikerhatár-síkok kialakítására törekednek, még akkor is, ha ezzel a határsík felülete megnő, míg minden más esetben a határon tárolt összes energia minimumára úgy törekszik a rendszer, hogy a vékonyréteg felületeire merőleges (azaz minél kisebb felületű) szemcsehatár-síkok alakulnak ki. Ez utóbbi eredmény különösen a  $\Sigma n > 3$  miszorientációjú CSL-határok esetén érdekes, hiszen ezek esetében is adott az ikersík kialakításának lehetősége. Mindezt alátámasztja, hogy az előbbi esetben a szemcsehatár-síkok és a minta felülete által bezárt szögek eloszlása igen széles (hiszen textúrát nem figyeltünk meg), míg az utóbbi esetekben a mintafelületre merőleges irány körül lényegesen keskenyebb a szögeloszlás. A vizsgált szilícium vékonyréteg fotovoltikus felhasználás okán lett vizsgálat tárgya, hiszen ismert, hogy a szabad töltéshordozók átlagos szabad úthossza szempontjából a koherens ikerhatárok viselkedése jóval kedvezőbb, mint más típusú szemcsehatároké. Eredményeim ezen első példája annak alátámasztásául szolgál, hogy polikristályos mintákban található szemcsehatárok határsíkok szerinti jellemzése anyagtudományi oldalról lényeges, ám ennek mérés technikája nagyszámú mérés lehetőségének szempontjából fejlesztendő.

Az 5. fejezetben szemcsehatárok nagyfeloldású vizsgálatára koncentráltam. E fejezetben egy általam személyi számítógépre fejlesztett programot mutatok be, mely a TEM-ben az ASTAR pásztázó rendszer segítségével gyűjtött kristály-orientációs adatokból kiindulva lehetővé teszi a mintatartónak a rácsfeloldású leképezéshez szükséges beállítását oly módon, hogy azonosítja a vizsgált területen található szemcséket és szemcsehatár-hálózatot, és kijelöli azon

szemcsehatár-szakaszokat, melyek az aktuális kísérleti körülmények mellett nagyfeloldású technikákkal vizsgálhatóak. Ennek érdekében a program figyelembe veszi a vizsgált minta kristálystruktúráját, a mikroszkóp feloldási határát és az alkalmazott mintatartó döntési irányait és korlátait. A reciproktérben való hatékony tájékozódáshoz kiszámolja a mintatartó szükséges döntési pozícióját és a várt (speciális) kristálytani helyzetet, melyben a szomszédos szemcséken szimultán egy vagy több síksereg leképzése lehetséges. E módszer – kristályrendszerőtől függetlenül – szemcse-, és fázishatárok vizsgálatára tetszőleges orientáció-eloszlás esetén is hatékonyan alkalmazható (véletlenszerű orientáció-eloszlása esetén nagyfeloldású technikák alkalmazása efféle számítógépes támogatás nélkül különösen nehézkes lehet). Alumínium mintán vett példán keresztül bemutattam, hogy szomszédos szemcsékben leképzett síkok által az átfedési tartományon eredményezett Moiré-mintázat jó pontossággal mérhetővé teszi a szemcsehatár vetületét, ezáltal a lokális vastagság és a határsík is hatékonyan jellemezhető. E fejezetben a határsíkok vetületének mérését manuálisan végeztem, így a határsíkok kristálytani indexelése még mindig körülményes feladatnak bizonyult. Ennek megfelelően a disszertáció további fejezeteiben a kiértékelés további programozhatóságának lehetőségeit mutatom be.

A 6. fejezetekben a határsíkok vetületeinek mérésére kínálok automatizálható megoldást. Lényeges, hogy az itt ismertetett eljárás jól ismert, rutinszerű mérésen, azaz a TEM-ben való orientációtérképezésen alapszik: a pásztázás során gyűjtött diffrakciós adatokat kiértékelve (további mérések igénye nélkül) az orientációs adatokat egészíti ki a szemcsék közti átmeneti tartomány szélességét jellemző értékkel. E kiértékelés a nem-negatív mátrix faktorizáció diffrakciós adatsoron való alkalmazásán alapul. Tekintettel arra, hogy a határsík meghatározás e fejezetben bemutatott menetének minden lépése programozható, az NMF-módszeren alapuló kiértékelés alapja lehet egy továbbfejlesztett eljárásnak, mely megvalósítja a határsíkok nagyszámú jellemzését automatizált módon, ésszerű idő alatt.

A 7. fejezetben ismertetett módszer az előzőben leírtakkal rokon: alapja az orientációtérképezés számára gyűjtött diffrakciós adatsor, melyből egy újabb, keresztkorrelációszámításon alapuló matematikai eljárás segítségével nyerünk a mintáról többletinformációt. Ez a határsíkok hálózatán túl kristályhibák vonalának megjelenítését és átfedő szemcsék határának kiemelését is jelenti, ráadásul mindezt a szokásos világos vagy sötét látóterű leképzésnél hatékonyabb módon. Az ismertetett eredményeimet a következő fejezetben, négy tézispontban foglalom össze.

## 10. Tézispontok

1. Vékony amorf szilícium réteg pásztázó lézeres kristályosításával, azaz mozgó, lokális olvadékból gyors lehűléssel kialakuló szilícium vékonyrétegben lévő szemcsehatárok teljes körű geometriai vizsgálata során megmutattam, hogy a szemcsehatárokon tárolt energia az irodalomban, köbös fémekben találtakhoz hasonló módon, két, alternatív úton törekszik minimumra szilíciumban is. A  $\Sigma 3$  miszorientációt mutató szemcsepárok kis energiasűrűségű koherens ikerhatár-síkok kialakítására törekednek, még akkor is, ha ezzel a határsík felülete megnő, míg minden más esetben a határon tárolt összenergia minimumára úgy törekszik a rendszer, hogy a vékonyréteg felületeire merőleges (azaz minél kisebb felületű) szemcsehatár-síkok alakulnak ki. Ez utóbbi különösen a  $\Sigma n > 3$  miszorientációjú CSL-határok esetén érdekes. Az előbbi esetben a szemcsehatár-síkok és a minta felülete által bezárt szögek eloszlása igen széles, míg az utóbbi esetekben a mintafelületre merőleges irány körül lényegesen keskenyebb a szögeloszlás [1].
2. Saját fejlesztésű szoftver segítségével hatékonyabbá tettem a szemcsehatárok geometriai jellemzését és megkönnyítettem azok nagyfeloldású elektronmikroszkópos vizsgálatát.
  - a. Programom a két szomszédos szemcse egyidejű vizsgálatát lehetővé tevő goniométer beállításokhoz ad instrukciót. Mivel a módszer általános kiértékelési formalizmuson alapul, az tetszőleges kristályrendszeren, ill. nem csak szemcsehatárookra, hanem fázishatárookra is alkalmazható.
  - b. Megmutattam, hogy szemcsehatárok geometriáját fölhasználva a minta kristályos fázisának lokális vastagsága is becsülhető, ezzel kiváltva a határ dőlésszögének meghatározásához korábban szükséges független mérést. [2]
3. Eljárást dolgoztam ki, amivel szemcsehatárok vetületének szélessége pusztán diffrakciós adatsorból meghatározható. Ehhez ugyanazt a diffrakciós adatsort használok, amit polikristályos minta adott területét pásztázva az orientációs térképekhez már amúgy is felvettem. Eljárásom a nem-negatív mátrix faktorizáció diffrakciós adatokon való alkalmazásán alapul. Így különböző döntési helyzetekben készült mérések segítségével meghatározhatók a szemcsehatár síkjának kristálytani

indexei az egyik, illetve a másik szomszédos szemcse orientációjára vonatkoztatva is. Az eljárás kizárólag automatizált kiértékelési lépések sorából áll. [3]

4. Javaslatot tettem az orientációtérképezés során keletkezett diffrakciós adatsor szomszédos elemei közötti kereszt-korreláció számítására és e korrelációs értékek ábrázolására, a polikristályos anyag belső szerkezetének feltárása céljából. Javaslatom alapján, együttműködő partnerem kísérletei segítségével, példákat mutattunk a kristályos minta olyan szerkezeti sajátosságainak eddigieknél jobb, térhatású megjelenítésére, mint a szemcsehatárok, illetve kristályhibák. [4]

### A tézisekhez köthető publikációim

[1/a] KISS, Á. K. & LÁBÁR, J. L. (2013). *A method for complete characterization of the macroscopic geometry of grain boundaries*, Materials Science Forum **729**, 97-102.

[1/b] LÁBÁR, J. L., KISS, Á. K., CHRISTIANSEN, S. & FALK, F. (2012). *Characterization of Grain Boundary Geometry in the TEM, exemplified in Si thin films*, Solid State Phenomena **186**, 7-12.

[2] KISS, Á. K., RAUCH, E. F., PÉCZ, B., SZÍVÓS, J. & LÁBÁR, J. L. (2015). *A tool for local thickness determination and grain boundary characterization by CTEM and HRTEM techniques*, Microsc. Microanal. **21**, 422-435.

[3] KISS, Á. K. & LÁBÁR, J. L. (2016). *Determining projections of grain boundaries from diffraction data in the TEM*, Microsc. Microanal., doi:10.1017/S1431927616000684

[4] KISS, Á. K., RAUCH, E. F. & LÁBÁR, J. L. (2016). *Highlighting material structure with transmission electron diffraction correlation coefficient maps*, Ultramicrosc. **163**, 31-37.

## 11. Hivatkozások jegyzéke

- COWLEY, J. M. (2004), Applications of electron nanodiffraction *Micron* 35 345-360
- BERRY M. W., BROWNE M., LANGVILLE A. N., PAUCA V. P. & PLEMMONS R. J. (2007). Algorithms and applications for approximate nonnegative matrix factorization, *Computational Statistics & Data Analysis* 52, 155 – 173
- DEVARAJAN, K. (2008). Nonnegative matrix factorization: An analytical and interpretive tool in computational biology, *PLoS Computational Biology*, Vol. 4, Iss. 7., e1000029
- DIAMOND, R. (2001). Molecular modelling and graphics. *International Tables for Crystallography*, vol. B, 2nd edition. Shmueli, U. (Ed.), p. 360. Dordrecht, Boston, MA, and London: Kluwer Academic Publishers.
- DINGLEY, D.J. (2006). Orientation imaging microscopy for the transmission electron microscope. *Microchim Acta* 155, 19–29.
- DUDEN, T., GAUTAM, A. & DAHMEN, U. (2011). KSpaceNavigator as a tool for computer-assisted sample tilting in high-resolution imaging, tomography and defect analysis. *Ultramicroscopy* 111, 1574–1580.
- EDINGTON, J.W. (1975). *2 Electron Diffraction in the Electron Microscope*. Eindhoven: N. V. Phillips' Gloeilampenfabriken.
- EGERTON, R.F., LI, P. & MALAC, M. (2004). Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* 35, 399–409.
- EGERTON, R.F. (2011). *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 3rd ed. New York, NY, Dordrecht, Heidelberg, and London: Springer Science + Business Media.
- EGGEMAN, A. S., KRAKOW, R. & MIDGLEY, P. A. (2015). Scanning precession electron tomography for three dimensional nanoscale orientation imaging and crystallographic analysis, *Nature Communications*, DOI: 10.1038/ncomms8267
- GONTARD, L.C., DUNIN-BORKOWSKI, R.E. & OZKAYA, D. (2008). Threedimensional shapes and spatial distributions of Pt and PtCr catalyst nanoparticles on carbon black. *J Microsc* 232, 248–259.

GORELIK, T.E., STEWART, A.A. & KOLB, U. (2011). Structure solution with automated electron diffraction tomography data: Different instrumental approaches. *J Microsc* 244, 325–331.

GRIMMER, H., BOLLMANN, W. & WARRINGTON, D.H. (1974). Coincidence-site lattices and complete pattern-shift in cubic crystals. *Acta Crystallogr A* 30, 197–207.

HABAS, S.E., LEE, H., RADMILOVIC, V., SOMORJAI, G.A. & YANG, P. (2007). Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. *Nat Mater* 6, 692–697.

HAMMOND, Ch. (2009). *The Basis of Crystallography and Diffraction*. International Union of Crystallography, Oxford University Press, Third Edition (2009).

HOVMÖLLER, S. (2008). Electron Rotation Camera. Patent WO 2008/060237. <http://www.freepatentsonline.com/WO2008060237.html>.

JINSCHKEK, J.R., BATENBURG, K.J., CALDERON, H.A., KILAAS, R., RADMILOVIC, V. & KISIELOWSKI, C. (2008). 3-D reconstruction of the atomic positions in a simulated gold nanocrystal based on discrete tomography: Prospects of atomic resolution electron tomography. *Ultramicroscopy* 108, 589–604.

KELLY, P.M., JOSTSONS, A., BLAKE, R.G. & NAPIER, J.G. (1975). The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy. *Phys Status Solidi* 31(2), 771–780.

KOLB, U., GORELIK, T., KÜBEL, C., OTTEN, M.T. & HUBERT, D. (2007). Towards automated diffraction tomography: Part I—Data acquisition. *Ultramicroscopy* 107, 507–513.

KOLB, U., GORELIK, T. & OTTEN, M.T. (2008). Towards automated diffraction tomography. Part II—Cell parameter determination. *Ultramicroscopy* 108, 763–772.

KOLB, U., MUGNAIOLI, E. & GORELIK, T.E. (2011). Automated electron diffraction tomography—A new tool for nano crystal structure analysis. *Cryst Res Technol* 46, 542–554.

LÁBÁR, J.L. (2005). Consistent indexing of a (set of) single crystal SAED pattern(s) with the ProcessDiffraction program. *Ultramicroscopy* 103(3), 237–249.

Lee D. D. & Seung H. S. (1999). Learning the parts of objects by non-negative matrix factorization, *Nature* 401 (6755), 788-791

LEE D. D. & SEUNG H. S. (2001). Algorithms for non-negative matrix factorization, In *Advances in Neural Information Processing Systems 13*, Leen, T.K., Dietterich, T.G. & Tresp, V. (Eds.), pp. 556-562



LI, X.Z. (2004). JECF/SP: A computer program for generating stereographic projections, applicable to specimen orientation adjustment in TEM experiments. *J Appl Crystallogr* 37(3), 506–507.

LIN, C.-J. (2007). Projected gradient methods for non-negative matrix factorization. *Neural Computation*, 19, 2007, 2756-2779.

LLOYD, G.E., FARMER, A. & MAINPRICE, D. (1997). Misorientation analysis and the formation and orientation of subgrain and grain boundaries. *Tectonophysics* 279, 55–78.

MURR, L.E. (1973). Twin boundary energetics in pure aluminium. *Acta Metall* 21(6), 791–797.

OROZCO-CABALLERO, A., CEPEDA-JIMENEZ, C. M., HIDALGO-MANRIQUE, P., REY P., GESTO, D., VERDERA, D., RUANO, O. A. & CARRENO, F. (2013), Lowering the temperature for high strain rate superplasticity in an Al-Mg-Zn-Cu alloy via cooled friction stir processing, *Mater. Chem. And Phys.* 142, 182-185

OTTEN, M.T. (1996). SmartTilt: The sensible way of tilting. *Proceedings of the Annual Meeting – Electron Microscopy Society of America*, 8, 452–453.

PAATERO, P. & TAPPER, U., 1994. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126.

POZSGAI, I. (1997). The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* 68(1), 69–75.

RANDLE, V. (1993). *The Measurement of Grain Boundary Geometry*. London: The Institute of Physics Publishing.

RANDLE, V. (1995), Crystallographic Characterisation of Planes in the Scanning Electron Microscope, *Materials Characterisation* 34, 29-34

RANDLE, V. (1997), The role of the grain boundary plane in cubic polycrystals, *Acta mater.* Vol.46.No.5.p.1459-1480

RANDLE, V. (2001), A methodology for grain boundary plane assessment by single-electron trace analysis, *Scripta Materiala*

RAUCH, E.F. & DUPUY, L. (2005), Rapid spot diffraction patterns identification through Template matching, *Arch. Metall. Mater.* 50 87–99.

RAUCH, E.F., VÉRON, M., PORTILLO, J., BULTREYS, D., MANIETTE, Y. & NICOLOPOULOS, S. (2008). Automatic crystal orientation and phase mapping in TEM by precession diffraction. *Microsc Microanal* 22(6), S5–S8.

E F. Rauch and M Véron 'Automated crystal orientation and phase mapping in TEM' *Materials Characterization* 98 (2014) 1–9

RAUCH, E.F., PORTILLO, J., NICOLOPOULOS, S., BULTREYS, D., ROUVIMOV, S. & MOECK P. (2010), Automated nanocrystal orientation and phase mapping in the transmission electron microscope on the basis of precession electron diffraction, *Z. Krist.* 225 (2010)103–109

SANTIAGO, U., VELÁZQUEZ-SALAZAR, J. J., ED SANCHEZ, J., RUIZ-ZEPEDA , F., ORTEGA, J E., REYES-GASGA, J., BAZÁN-DÍAZ BETANCOURT, L., RAUCH, E F., VERON, M., PONCE, A. & MIGUEL JOSÉ-YACAMÁN (2016). A stable multiply twinned decahedral gold nanoparticle with a barrel-like shape. *Surf. Sci.* 644, 80-85.

SAYLOR, D.M., EL-DASHER, B.S., ADAMS, B.L. & ROHRER, G.S. (2004). Measuring the five-parameter grain-boundary distribution from observations of planar sections. *Metall Mater Trans A* 35, 1981–1989.

SAYLOR, D.M., MORAWIEC, A. & ROHRER, G.S. (2003). Distribution of grain boundaries in magnesia as a function of five macroscopic parameters. *Acta Mater* 51, 3663–3674.

SCHWARZER, R.A. & SUKKAU, J. (1998). Automated crystal orientation mapping (ACOM) with a computer controlled TEM by interpreting transmission Kikuchi patterns. *Mater Sci Forum* 273–275, 215–222.

SPENCE, J. C. H. & ZUO, J. M. (1992). *Electron microdiffraction*, Plenum Press, New York

STADELMANN, P. A. (1987). EMS—A software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy* 21, 131–146.

VAN AERT, S., BATENBURG, K.J., ROSSELL, M.D., ERNI, R. & VAN TENDELOO, G. (2011). Three-dimensional atomic imaging of crystalline nanoparticles. *Nature* 470, 374–377.

WAN, W., SUN, J., SU, J., HOVMÖLLER, S. & ZOU, X. (2013). Three dimensional rotation electron diffraction: Software RED for automated data collection and data processing. *J Appl Crystallogr* 46(6), 1863–1873.

WANG, L. (1993). Computer control of the electron microscope sample stage. US Patent, US 5179280 A.

WILLIAMS, D. B. & CARTER, C. B. (2009): *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*, Springer Science + Business Media, LLC 1996, 2009, Third Edition

WU, G. & ZAEFFERER, S. (2009). Advances in TEM orientation microscopy by combination of dark-field conical scanning and improved image matching. *Ultramicroscopy* 109, 1317–1325.

ZAEFFERER, S. (2000). New developments of computer-aided crystallographic analysis in transmission electron microscopy. *J Appl Crystallogr* 33, 10–25.

ZAEFFERER, S. (2002), Computer-Aided Crystallographic Analysis in TEM, *Advances in imaging and electron physics*, Vol.125, 396-397. o.

ZAEFFERER, S., WRIGHT, S.I. & D. RAABE (2008), Three-Dimensional Orientation Microscopy in a Focused Ion Beam–Scanning Electron Microscope: A New Dimension of Microstructure Characterization, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 374—VOLUME 39A

## 12. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm az MTA EK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetnek, valamint a veszprémi Pannon Egyetem Molekuláris- és Nanotechnológiák Doktori Iskolájának a kutatási témám befogadását.

Köszönöm az intézet igazgatójának, dr. Bársony Istvánnak és a Vékonyréteg-fizika Osztály vezetőjének, dr. Pécz Bélának mindennemű támogatását, ideértve a személyes beszélgetések során nyújtott motivációt és a munkám finansziális hátterét.

Köszönet illeti dr. Vonderviszt Ferencet, a Doktori Iskola vezetőjét tanulmányaim elősegítéséért, Vereskuti Zitát, a Doktori Iskola (egykori) titkárát, továbbá Jankovics Hajnalkát, akik hatékonyan, készségesen segítettek az előrehaladásommal kapcsolatos teendőim során.

Hálás vagyok kollégáimnak a kísérleti munkáimban nyújtott nélkülözhetetlen segítségükért:

Szívós Jánosnak és dr. Sáfrán Györgynek, az 5. fejezetben vizsgált alumíniumminta (kizárólag az én kedvemért való) elkészítéséért.

Baji Zsófiának az 5. fejezetben vizsgált ZnO réteg növesztéséért, valamint dr. Pécz Bélának, aki e mintát rendelkezésemre bocsátotta.

Jakab Andreának, Puskás Katalinnak és Szász Noéminek a TEM lamellák preparálásáért és a mintakészítés oktatásáért.

Külön köszönet illeti Stavros Nicolopoulost (NanoMEGAS Spri, Brussels, Belgium) amiért rendelkezésünkre bocsátotta az ASTAR rendszert és ennek szoftvereit, valamint finanszírozta egy egyhetes tanulmányutamat Grenoble-ban. Köszönöm Edgar F. Rauchnak (SIMaP, Grenoble INP/CNRS, France) az ASTAR rendszerrel kapcsolatos kérdéseim megválaszolását és a munkámban való együttműködését.

Köszönöm Alex Eggemannak (Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge), hogy felhívta a figyelmemet a statisztikai módszerek diffrakciós adatokon való alkalmazhatóságára.

Kutatásaimat támogatta a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025 projekt és a K108869 számú OTKA projekt.

Köszönöm kutatóintézeti szobatársaimnak, Fogarassy Zsoltnak és Szívós Jánosnak, hogy szükség esetén mindig készségesen segítettek, továbbá a munkahelyi mindennapokban páratlan atmoszférát teremtettek. Köszönöm dr. Radnóczy György Zoltánnak a baráti támogatását, és a Vékonyréteg-fizika Osztály minden munkatársának közvetlen segítségét.

Az évek során nyújtott személyes motivációért köszönet illeti jó barátomat, dr. Farkas Márk Kristófot\* és feleségét, Farkas-Iványi Kingát.

*E disszertáció és az ebben ismertetett munka nem jöhetett volna létre dr. Lábár János témavezetőm pártfogása nélkül. Köszönöm szakmai és személyes fejlődésemben való, a már egyetemi diplomatémám vezetése óta tartó intenzív segítségét. Hálás vagyok neki, hogy a fokozatszerzés felé vezető úton témavezetői feladatának tekintette a tárgyi tudás bővítésén és a kutatómunkám támogatásán túl az önálló problémamegoldás ösztönzését, az előadókészség fejlesztését továbbá a partneri viszony kialakítását.*

---

\* Maár