

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ З РОЗДІЛУ
«ПРИКЛАДНИЙ ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНИЙ
АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ»
З ДИСЦИПЛІНИ «ПРИКЛАДНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ ІV КУРСУ МЕХАНІЧНОГО ФАКУЛЬТЕТУ ТА
ФАКУЛЬТЕТУ КН та І

Затверджено на засіданні
кафедри матеріалознавства.
Протокол № 11 від 17.06.2015

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2017

Методичні вказівки до виконання лабораторного практикуму з розділу «Прикладний електронно-мікроскопічний аналіз матеріалів» з дисципліни «Прикладне матеріалознавство» для студентів IV курсу механічного факультету та факультету КН та І / Укл.: О.Б. Гірін, В.І.Овчаренко. – Д.: ДВНЗ УДХТУ, 2017. – 35 с.

Укладачі: О.Б. Гірін, д-р техн. наук
В.І. Овчаренко, канд. техн. наук

Відповідальний за випуск О.Б. Гірін, д-р техн. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки до виконання лабораторного практикуму з розділу «Прикладний електронно-мікроскопічний аналіз матеріалів» з дисципліни «Прикладне матеріалознавство» для студентів IV курсу механічного факультету та факультету КН та І

Укладачі: ГІРІН Олег Борисович
ОВЧАРЕНКО Володимир Іванович

Коректор О.Г. Нефедова
Комп'ютерна верстка О.Г. Нефедова

Підписано до друку 15.03.17. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 1,47. Обл.-вид. арк. 2,62. Тираж 100 прим. Зам. № 408
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

ДВНЗ УДХТУ, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

Редакційно-видавничий відділ

ЗМІСТ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1	
ПРИНЦИП ДІЇ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПРОСВІЧУЮЧОГО	
ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА.....	4
1.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ.....	4
1.1.1 ПРИЗНАЧЕННЯ ТА ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ	
ПРОСВІЧУЮЧОГО ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА.....	4
1.1.2 БУДОВА ПРОСВІЧУЮЧОГО ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА.....	6
1.1.3 ПРИНЦИП ДІЇ ПРОСВІЧУЮЧОГО ЕЛЕКТРОННОГО	
МІКРОСКОПА.....	8
1.2 ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ.....	12
1.3 ЗМІСТ ЗВІТУ.....	12
1.4 КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ.....	12
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2	
ПРИНЦИП ДІЇ ТА ЗАСТОСУВАННЯ РАСТРОВОГО	
ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА.....	13
2.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ.....	13
2.2. РІЗНОВИДИ РАСТРОВИХ ЕЛЕКТРОННИХ МІКРОСКОПІВ.....	15
2.3 ПРИНЦИП РОБОТИ РАСТРОВОГО ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА.....	17
2.3.1 ПРИНЦИП ОДЕРЖАННЯ ЗОБРАЖЕННЯ.....	17
2.4 ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ.....	21
2.5 ЗМІСТ ЗВІТУ.....	21
2.6 КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ.....	22
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3	
ОЖЕ-ЕЛЕКТРОННИЙ АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ.....	22
3.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ.....	22
3.1.1 ЕФЕКТ ОЖЕ.....	22
3.1.2 РЕЄСТРАЦІЯ ОЖЕ-ЕЛЕКТРОНІВ.....	24
3.1.3 ЕНЕРГОАНАЛІЗАТОРИ ОЖЕ-ЕЛЕКТРОНІВ.....	26
3.1.4 ЗАСТОСУВАННЯ ОЖЕ-ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ.....	28
3.2 ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ.....	29
3.3 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ.....	29
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4	
РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ.....	29
4.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ.....	29
4.2 ПРИЛАДИ ДЛЯ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ.....	31
4.3 ЗАСТОСУВАННЯ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ.....	33
4.4 ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ.....	34
4.5 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ.....	34
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	35

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

ПРИНЦИП ДІЇ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПРОСВІЧУЮЧОГО ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА

Мета роботи: вивчити призначення, будову і принцип дії просвічуючого електронного мікроскопа.

Матеріальне забезпечення: просвічуючий електронний мікроскоп УЭМВ-100К.

1.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

1.1.1 ПРИЗНАЧЕННЯ ТА ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОСВІЧУЮЧОГО ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА

Можливості світлових мікроскопів обмежені хвильовою природою світла (збільшення до 1500 крат). Подальше проникнення у світ малих величин можливо було лише при використанні в мікроскопі електронних променів, які мають набагато меншу довжину хвилі, ніж світлові промені. Довжина хвилі електронів залежить від напруги, що прискорює.

Конструкція просвічуючого електронного мікроскопу дозволила не тільки підвищити збільшення і роздільну здатність, але й об'єднати в одному приладі два методи дослідження структури матеріалів: мікроскопічний і дифракційний. Електрони, як і рентгенівські промені, мають здатність дифрагувати на кристалічних решітках твердих тіл, що дозволяє одержати додаткові відомості про структуру матеріалів (крім мікроскопічного зображення) безпосередньо в колоні мікроскопа – наприклад, дані про фазовий склад.

Просвічуючий електронний мікроскоп (рис. 1.1) застосовується для прямого електронно-мікроскопічного аналізу кристалічних об'єктів і дозволяє проводити наступні роботи:

- мікроскопічну зйомку в прямому пучку (світлопольне зображення);
- мікроскопічну зйомку в дифрагованих пучках (темнопольне зображення);
- зйомку електронограм при освітленні електронним пучком великої площі зразка (звичайна дифракція);
- зйомку електронограм від малої обраної ділянки зразка, зображення якого спостерігається на екрані (мікродифракція).

Легкість переходу від зображення структури до дифракційної картини тих самих малих ділянок зразка, можливість прямого і швидкого зіставлення дифракційної картини зі світлопольним (у електронах, які прямо проходять) і темнопольним (у дифрагованих електронах) зображеннями забезпечують широке застосування методу просвічуючої електронної мікроскопії при дослідженні структури матеріалів.



а



б

Рисунок 1.1 Зовнішній вигляд просвічуючих електронних мікроскопів:
а – УЕМВ-100К; б – ПЕМ-100 (навчальна лабораторія і лабораторія електронно-мікроскопічного аналізу кафедри матеріалознавства Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет», відповідно)

Максимальна роздільна здатність приладу – $0,8 \text{ нм}$ ($8 \text{ \AA}$). Збільшення змінюється в інтервалі від 300 до 200 000 крат.

Мікроскоп може забезпечуватися приставками – пристроями для розтягнення, нагрівання, охолодження об'єктів безпосередньо в колоні мікроскопа.

Недоліком просвічуючого електронного мікроскопа є необхідність одержання зразків малої товщини – до $0,1 \text{ мкм}$. Це обумовлено низькою проникаючою здатністю електронів. Найбільш розповсюджений спосіб одержання таких зразків – електрохімічний. Заготовку зразка поміщують в електрохімічну комірку як анод. Під дією струму анод розчиняється доти, доки в ньому не утвориться отвір. На краях цього отвору можна чекати товщину – до $0,1 \text{ мкм}$. Складність представляє вибір складу електроліту, густина струму і точне визначення часу електролізу.

1.1.2 БУДОВА ПРОСВІЧУЮЧОГО ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА

У будові мікроскопа можна виділити 4 основні системи: колона, вакуумна система, система керування, блок живлення.

Колона мікроскопа (рис. 1.2) складається з жорстко з'єднаних між собою вузлів: електронної пушки, блоку конденсорних лінз, об'єктивної лінзи, проекційного блоку і тубуса з фотокамерою.

Електронна пушка являє собою трьохелектродну електростатичну лінзу з напругою, що прискорює, 50, 75 і 100 кВ, що подається на неї трьохжильним кабелем із броньованим входом. Високовольтний вхід разом з ізолятором встановлюють у верхньому корпусі пушки. Джерелом електронів є вольфрамова нитка.

Блок конденсорних лінз складається з першої конденсорної лінзи, другої конденсорної лінзи і системи, що відхиляє. Застосування подвійного конденсора дозволяє значно зменшити термічне навантаження на об'єкт.

Перший конденсор має полюсний наконечник з нерухомою діафрагмою діаметром 0,8 мм, у другому конденсорі встановлюють полюсний наконечник зі стигматором. У полюсний наконечник другого конденсора вводять змінні діафрагми, що представляють собою пластину з отворами різних діаметрів від 0,2 до 0,4 мм.

Система, що відхиляє, служить для юстировки освітлювача щодо об'єктива. Вона складається з трьох пар електромагнітних котушок, що відхиляють, і двох пар електростатичних пластин, що відхиляють.

Об'єктивна лінза у верхній частині має камеру об'єкта, у якій розташовані шлюзовий пристрій і механізм установки і зміни об'єкта. Шлюзовий пристрій дозволяє робити зміну об'єкта без напускання повітря в колону.

У середній частині лінзи знаходяться обмотки збудження, полюсний наконечник і механізм апертурної діафрагми. У нижній частині об'єктивної лінзи розміщений механізм мікродифракції і юстировочний механізм. Юстировочний механізм створює магнітне поле, перпендикулярне оптичній осі мікроскопу і рухомому екрану спостереження.

Проекційний блок складається з проміжної і проекційної лінз. Проміжну лінзу використовують для переходу від спостереження мікроскопічної картини до спостереження дифракційної картини і для збільшення зображення об'єкта. Проекційна лінза звичайно працює в постійному режимі.

Тубус, у якому розташовується **фотокамера**, має три оглядових вікна і бінокулярний мікроскоп, що дає додаткове (шестиразове) збільшення. У нижній частині тубуса є флуоресцентний екран, що дозволяє спостерігати зображення об'єкта в оглядові вікна. Під екраном є отвір, під яким у спеціальному відділі розташований фотоапарат. При фотографуванні оглядові вікна закриваються, а

екран піднімається і відкриває доступ електронному пучку до фотоапарату. У тубусі фотокамери додатково є флуоресцентний екран зі зниженою світловіддачею, що використовують при юстировці приладу.

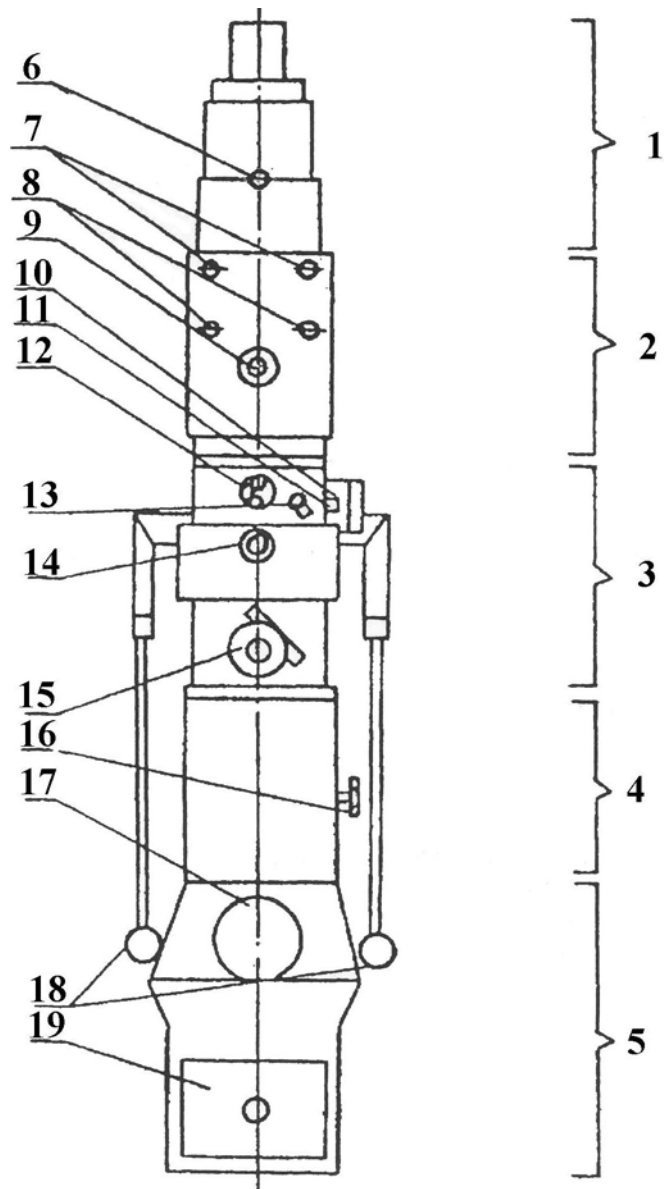


Рисунок 1.2 Схема колони електронного мікроскопа УЭМВ-100К:

- 1 – електронна пушка; 2 – блок конденсорних лінз; 3 – об’єктивна лінза;
 4 – проєкційний блок; 5 – тубус з фотокамерою; 6 – гвинт переміщення електронної пушки; 7 – гвинти переміщення першої конденсорної лінзи;
 8 – гвинти переміщення другої конденсорної лінзи, 9 – діафрагма другого конденсора; 10 – механізм установки утримувача об’єктів в шлюзовий пристрій; 11 – клапан відкачки шлюзового пристрою; 12 – механізм керування гоніометром; 13 – ручка заглушки шлюзової камери; 14 – апертурна діафрагма; 15 – механізм мікродифракції; 16 – маховик; 17 – оглядове вікно; 18 – ручки керування столиком об’єктів; 19 – люк фотокамери

Вакуумна система дозволяє одержувати і підтримувати в процесі роботи вакуум $1,33 \div 2,66 \cdot 10^{-2}$ Па ($1 \div 2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.), а також здійснювати в колоні мікроскопа шлюзування камери об'єкта і фотокамери.

Відкачка колони і усієї вакуумної системи на попередній (низький) вакуум здійснюється форвакуумним (механічним) насосом, після чого вакуумна система відкачується на високий вакуум дифузійним насосом.

Вакуумна система забезпечує роботу приладу не менше 5 годин з виключеним механічним насосом, що необхідно для запобігання вібрації колони в процесі роботи.

Блок живлення забезпечує електричне живлення усіх вузлів мікроскопу від мережі трифазного змінного струму з напругою 220 або 380 В і частотою 50 Гц. Напруга, що прискорює, змінюється ступенями (50, 75 і 100 кВ). Контроль за роботою живильного пристрою здійснюється з пультів керування, розташованих на стенді мікроскопа з обох сторін колони. На лівому пульті розташовані ручки включення і керування проекційною, другою конденсорною і проміжною лінзами, стигматорами, електромагнітного нахилу і підсвічування пультів. Також тут розташований прилад з перемикачем для виміру струмів лінз, струму стигматорів і напруг у різних частинах схеми. На правому пульті розташовані ручки включення і керування напругою, що прискорює, струмом розжарення і потенціалом зсуву в пушку, струмами об'єктивної лінзи, першої конденсорної лінзи, стигматора об'єктива, приладу для виміру струму в мережі високої напруги.

1.1.3 ПРИНЦИП ДІЇ ПРОСВІЧУЮЧОГО ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА

В електронному мікроскопі електронна пушка під дією напруги, що прискорює, випускає пучок електронів, що фокусується в блоці конденсорних лінз і попадає на досліджуваний об'єкт, розташований в об'єктивній лінзі. Після проходження ("просвічування") об'єкта інтенсивність пучка електронів виявляється модульованою елементами структури з різною поглинаючою здатністю електронного випромінювання. Проекційний блок мікроскопа створює і виводить на екран збільшене дійсне зображення об'єкта, контраст якого визначається ступенем зазначеної модуляції (рис. 1.3).

Принципова оптична схема електронного мікроскопа просвічуючого типу УЭМВ-100К наведена на рис. 1.4.

Пристрій для одержання пучків швидких електронів (електронна пушка) являє собою трьохелектродну електростатичну лінзу. Розпечена вольфрамова нитка 1 (джерело електронів) маючи високий негативний потенціал, є катодом. Середній, чи так званий електрод 2, що фокусує, має потенціал, негативний щодо потенціалу катода, тому електричне поле між катодом і електродом, що фокусує, діє як лінза, що збирає. Електричне поле в області між електродом, що фокусує,

2 і анодом 3 діє як розсіювальна лінза. Спільна дія цих лінз дозволяє одержувати вузький і інтенсивний пучок електронів, що швидко летять. В освітлювальну систему мікроскопа входять також дві конденсорні лінзи 4. Рух пучка електронів у колоні здійснюється у вакуумі з постійною швидкістю, обумовленою проходженням електронами електричного поля.

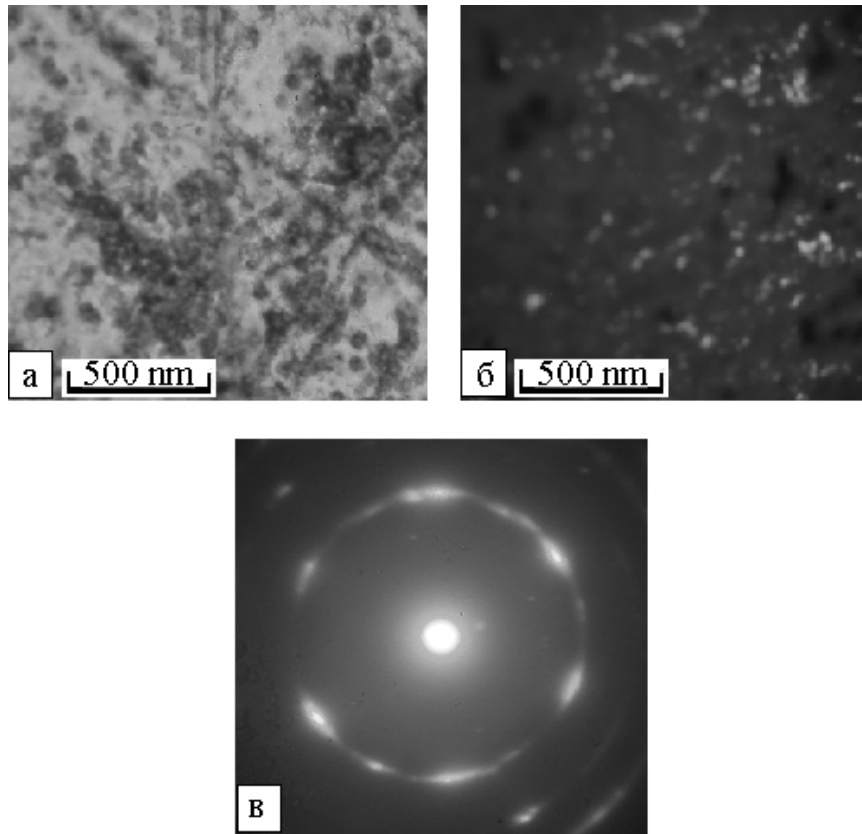


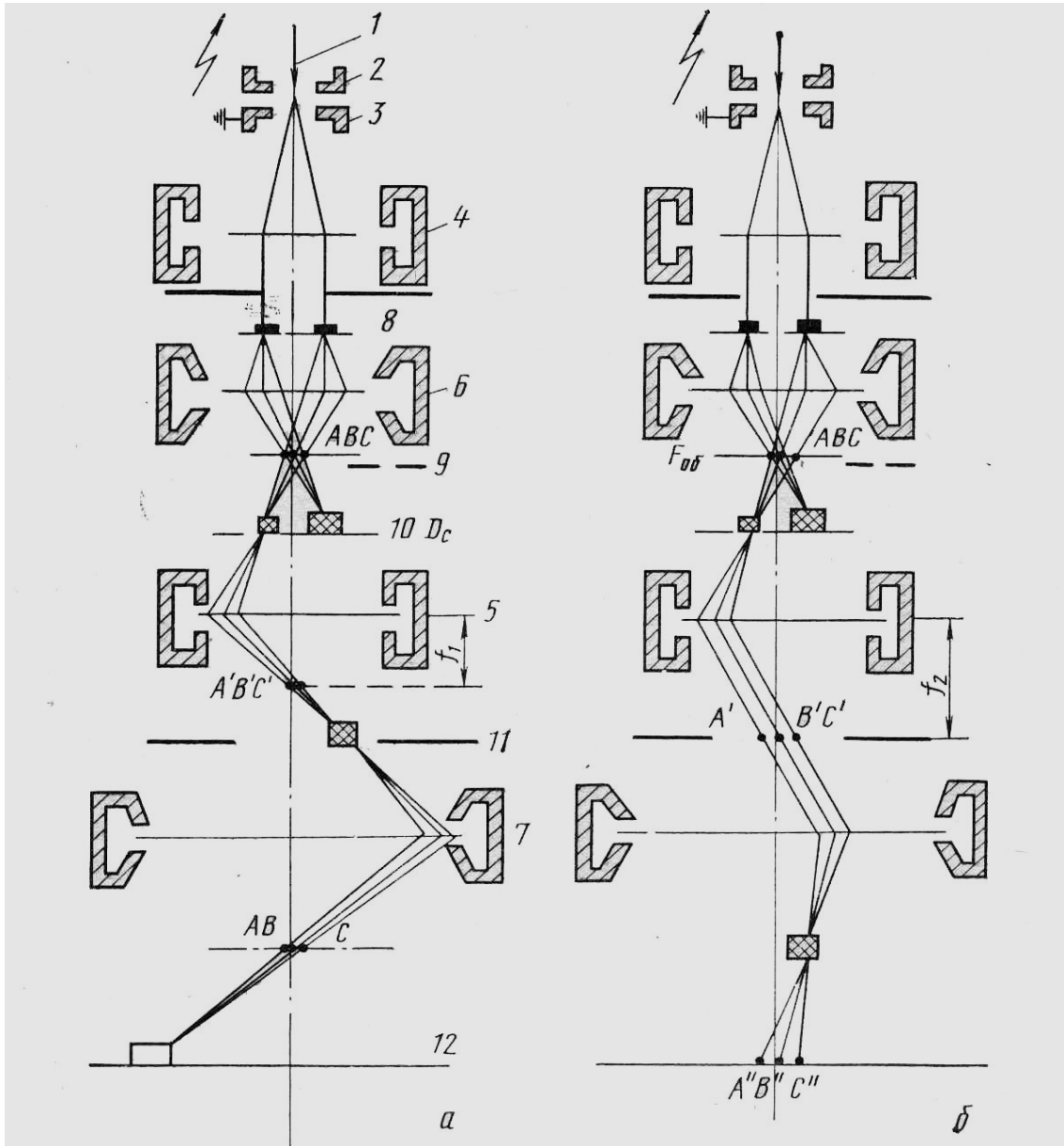
Рисунок 1.3 Електронно-мікроскопічне зображення електроосажденного хромового покриття: світле поле (а), темне поле в світлі рефлексу $\{011\}$ (б) та мікродифракція ділянки зразка (в)

Усі лінзи мікроскопу (конденсорна 4, об'єктивна 5, проміжна 6 і проекційна 7) являють собою електромагнітні електронні лінзи.

Електромагнітна лінза являє собою соленоїд, укладений у металевий панцир, що має повітряний зазор у середині соленоїда, де і створюється сильне магнітне поле визначеної конфігурації. Об'єктивна і проекційна лінзи повинні бути короткофокусними, тому їх постачають полюсними наконечниками, розташованими в повітряному зазорі усередині соленоїда, що дозволяє сконцентрувати в невеликій області сильне магнітне поле. Збільшене зображення в цих лінзах досягається за допомогою неоднорідного магнітного поля, що має аксіальну симетрію, що дозволяє змінювати траєкторію електронів, які проходять через лінзу мікроскопа.

Магнітним полем конденсорної лінзи електронний пучок фокусується в мікроскопі на об'єкті 8. Частина електронів, розсіяних при проходженні через об'єкт, проходить через апертурну діафрагму 9 об'єктивної лінзи і дає проміжне збільшене зображення предмета в площині селекторної діафрагми 10.

Фокусування зображення здійснюють зміною струму в обмотці об'єктивної лінзи.



Риснок 1.4 Принципова оптична схема просвічуючого електронного мікроскопа: а – у режимі мікроскопічного зображення; б – у режимі одержання дифракційної картини: 1 – катод; 2 – електрод, що фокусує; 3 – анод; 4 – конденсорна лінза, 5 – об'єктивна лінза; 6 – проміжна лінза; 7 – проекційна лінза; 8 – об'єкт; 9 – апертурна діафрагма; 10 – селекторна діафрагма; 11 – польова діафрагма; 12 – флуоресцентний екран

Об'єктивна лінза дає збільшення приблизно в 100 крат. Потім це зображення проміжною лінзою переноситься в площину польової діафрагми 11 проєкційного блоку з невеликим збільшенням, зазвичай до 10 крат, і, нарешті, на екрані 12 електронного мікроскопа виходить зображення, збільшене проєкційною лінзою, що дає збільшення приблизно в 100 крат. Загальне збільшення зображення, що спостерігається на екрані електронного мікроскопа, визначається як добуток збільшень, що даються об'єктивною, проміжною і проєкційною лінзами. Застосування в проєкційному блоці двох лінз легко дозволяє змінювати збільшення в дуже широких діапазонах, починаючи від 1000 крат. Зміна струму звичайно відбувається в обмотках проміжної лінзи, а струм в обмотках проєкційної лінзи залишається незмінним.

Відповідно до дифракційної теорії контрасту, зображення, що дає об'єктивна лінза електронного мікроскопа просвічуючого типу, є результатом інтерференції променів ABC (рис. 1.4), що випробували дифракцію на досліджуваному об'єкті.

Дифракційна картина (електронограма) досліджуваного об'єкта формується в головній фокальній площині об'єктивної лінзи і зображена системою з трьох максимумів: ABC (рис. 1.4,а). Інтерференція променів ABC дає в площині селекторної діафрагми перше проміжне зображення досліджуваного об'єкта. Проміжна лінза переносить зображення обраної ділянки у площину польової діафрагми, а проєкційна лінза дає збільшене зображення цієї ділянки на екрані або фотопластинці.

Для одержання мікродифракції в площину проміжного зображення вводиться селекторна діафрагма, якій можна виділити необхідну частину зображення досліджуваного об'єкта.

Змінюючи оптичну силу проміжної лінзи, можна перенести дифракційну картину досліджуваного об'єкта ABC у площину польової діафрагми (рис. 1.4,б). Це досягається збільшенням фокусної відстані f_1 проміжної лінзи до f_2 . Таким чином, предметом для проєкційної лінзи стане дифракційна картина A'B'C', і на екрані виникне сильно збільшене зображення цієї картини: A''B''C''.

В утворенні остаточної дифракційної картини A'B'C' і A''B''C'' беруть участь промені, що відповідають тій ділянці першого проміжного зображення, що обмежується селекторною діафрагмою.

Апертурна діафрагма при одержанні світлопольного зображення встановлюється на прямий пучок, а для одержання темнопольного зображення вона повинна знаходитися на дифрагованому пучку.

1.2 ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити призначення та основні характеристики просвічуючої електронної мікроскопії.
2. Вивчити будову і принцип дії просвічуючого електронного мікроскопа на прикладі приладу УЭМВ-100К.

1.3 ЗМІСТ ЗВІТУ

1. Описати можливості і режими роботи просвічуючого електронного мікроскопа.
2. Описати методику підготовки зразків для дослідження структури в просвічуючому електронному мікроскопі.
3. Описати будову просвічуючого електронного мікроскопа.
4. Виконати схему колони електронного мікроскопа УЭМВ-100К.
5. Описати режим одержання мікроскопічного зображення й режим одержання дифракційної картини в просвічуючому електронному мікроскопі.
6. Описати будову електромагнітної лінзи в просвічуючому електронному мікроскопі.

1.4 КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які збільшення і роздільну здатність можна одержати в просвічуючому електронному мікроскопі?
2. Якими є переваги і недоліки просвічуючої електронної мікроскопії в порівнянні з оптичною?
3. З яких систем складається просвічуючий електронний мікроскоп?
4. З яких основних електронно-оптичних вузлів складається колона просвічуючого електронного мікроскопа?
5. Для чого призначена і з чого складається вакуумна система просвічуючого електронного мікроскопа?
6. Які методи дослідження структури матеріалів сполучені в сучасному просвічуючому електронному мікроскопі?
7. Опишіть будову і принцип дії електромагнітної лінзи просвічуючого електронного мікроскопа?
8. Як здійснюється одержання зображення у режимі світлого і темного поля просвічуючого електронного мікроскопа?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ПРИНЦИП ДІЇ ТА ЗАСТОСУВАННЯ РАСТРОВОГО ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА

Мета роботи: вивчити призначення, будову і принцип дії растрового електронного мікроскопа.

Матеріальне забезпечення: растровий електронний мікроскоп РЕМ-106 И.

2.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

В даний час розроблені прямі методи одержання тривимірного зображення для аналізу і контролю морфології поверхні і дефектів поверхневих шарів матеріалів. Одним з них є дослідження зразка у растровому (скануючому) електронному мікроскопі (РЕМ) (рис. 2.1), який звичайно менше і простіше, ніж просвічуючий електронний мікроскоп (ПЕМ).

Якщо для одержання зображення у просвічуючому електронному мікроскопі використовують електрони, що проходять через зразок, то в растровому електронному мікроскопі застосовуються електрони, що розсіюються чи випромінюються поверхнею зразка. Зразок сканується дуже вузьким пучком електронів. При цьому оцінюють кількість електронів, що розсіюються при опроміненні послідовних точок металевої поверхні. Отримане значення використовують для контролю інтенсивності другого променя, що рухається синхронно першому і формує зображення на телевізійному екрані. У такий спосіб відбувається формування єдиного, цілісного і значно збільшеного зображення.

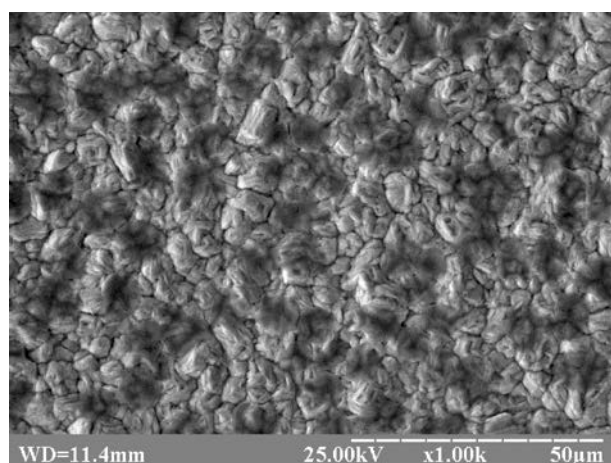
Метод растрової електронної мікроскопії забезпечує значну глибину фокусування; більш того, оскільки масштаби розсіювання електронів визначаються кутом поверхні стосовно променя, на зображенні виникають світлі і темні ділянки, які йдуть по черзі, що створює враження тривимірності (рис. 2.2).

Але цей метод застосовується тільки для вивчення поверхні і його роздільна здатність порівняно невелика (близько 4 нм з ефективним збільшенням приблизно у 20 000 крат).

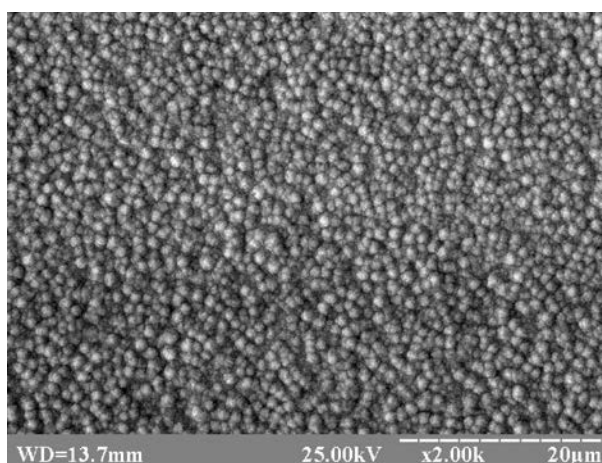
У РЕМ застосовуються електронні лінзи для фокусування електронного пучка в точку дуже малих розмірів. Можна відрегулювати РЕМ так, щоб діаметр точки в ньому не перевищував 0,2 нм, але, як правило, вона складає одиниці або десятки нанометрів. Ця точка безупинно оббігає деяку ділянку зразка аналогічно лучу, який оббігає екран телевізійної трубки.



Рисунок 2.1 Зовнішній вигляд растрового електронного мікроскопа РЭМ-106И (лабораторія електронно-мікроскопічного аналізу кафедри матеріалознавства Українського державного хіміко-технологічного університету)



а



б

Рисунок 2.2 Морфологія поверхні електрохімічних покриттів:
а – Cu, $\times 1000$; б – Ni, $\times 2000$

Електричний сигнал, що виникає при бомбардуванні об'єкта електронами пучка, використовується для формування зображення на екрані телевізійного кінескопу чи електронно-променевої трубки (ЕПТ), розгорнення якої синхронізовано із системою відхилення електронного пучка. Збільшення в даному випадку розуміється як відношення розміру зображення на екрані до розміру області, яку оббігає пучок на зразку. Це збільшення складає від 10 до 10 млн.

Взаємодія електронів сфокусованого пучка з атомами зразка може приводити не тільки до їх розсіювання, що використовується для одержання зображення в просвічуючій електронній мікроскопії, але і до збудження рентгенівського випромінювання, випускненню видимого світла та емісії вторинних електронів. Крім того, оскільки перед зразком в РЕМ є тільки лінзи, які фокусують, він дозволяє досліджувати масивні зразки.

Товщина зразків, досліджуваних цим методом, визначається проникаючою здатністю електронів або їхньою енергією. Вдосконалення методу призвело до створення високовольтних мікроскопів з напругою, що прискорює, до декількох млн вольт (проти 100 000 В у звичайних ПЕМ).

2.2 РІЗНОВИДИ РАСТРОВИХ ЕЛЕКТРОННИХ МІКРОСКОПІВ

Відбивний РЕМ

Відбивний РЕМ призначений для дослідження масивних зразків. Оскільки контраст, що виникає при реєстрації відбитих, тобто зворотно розсіяних, і вторинних електронів, пов'язаний в основному з кутом падіння електронів на зразок, на зображенні виявляється поверхнева структура. Слід зазначити, що інтенсивність зворотного розсіювання і глибина, на якій воно відбувається, залежать від енергії електронів пучка, який падає. Емісія вторинних електронів визначається, в основному, складом поверхні й електропровідністю зразка.

Обидва ці сигнали несуть інформацію про загальні характеристики зразка. Завдяки малій збіжності електронного пучка можна проводити спостереження з набагато більшою глибиною різкості, ніж при роботі зі світловим мікроскопом, і одержувати об'ємні мікрофотографії поверхонь з дуже розвинутим рельєфом. Реєструючи рентгенівське випромінювання, що випускається зразком, можна додатково до даних про рельєф одержувати інформацію про хімічний склад зразка в поверхневому шарі глибиною $\sim 0,001$ мм. Про склад матеріалу на поверхні можна судити і по енергії, з якою емітуються ті чи інші електрони.

Растровий просвічуючий електронний мікроскоп

Растровий просвічуючий електронний мікроскоп (РПЕМ) – це особливий вид РЕМ. Він розрахований на тонкі зразки, такі самі, як і ті, що досліджуються в

ПЕМ. РПЕМ відрізняється від звичайного РЕМ тільки тим, що в ньому немає детекторів, розташованих вище зразка. Оскільки зображення формується пучком, що біжить (а не пучком, що освітлює всю досліджувану ділянку зразка), потрібно високоінтенсивне джерело електронів, щоб зображення можна було зареєструвати за прийнятний час.

У РПЕМ високого дозволу використовуються автоелектронні емітери високої яскравості. У такому джерелі електронів створюється дуже сильне електричне поле поблизу поверхні загостреного травленням вольфрамового дротика дуже малого діаметра. Яскравість такого джерела майже в 10 000 разів більше, ніж джерела з вольфрамовим дротом, що нагрівається, а електрони, що випускаються ним, можуть бути сфокусовані в пучок діаметром менш ніж 1 нм. Були навіть отримані пучки, діаметр яких близький до 0,2 нм.

Автоелектронні джерела можуть працювати тільки в умовах надвисокого вакууму, у якому цілком відсутні такі забруднення, як пари вуглеводнів і води, і стає можливим одержання зображень з високою роздільною здатністю. Завдяки таким надчистим умовам можна досліджувати процеси і явища, недоступні електронній мікроскопії зі звичайними вакуумними системами.

Дослідження в РПЕМ проводяться на надтонких зразках. Електрони проходять крізь такі зразки майже без розсіювання. Електрони, розсіяні на кути більше декількох градусів без затримки, реєструються, потрапляючи на кільцевий електрод, розташований під зразком. Сигнал, що знімається з цього електрода, сильно залежить від атомного номера атомів у тій області, через яку проходять електрони, – більш важкі атоми розсіюють більше електронів у напрямку детектора, ніж легкі. Якщо електронний пучок сфокусований у точку діаметром менш за 0,5 нм, то можна одержати зображення окремих атомів. Реально вдається розрізнити на зображенні, отриманому в РПЕМ, окремі атоми з атомною масою заліза (тобто 26 і більше).

Електрони, що не перетерпіли розсіювання в зразку, а також електрони, що сповільнилися в результаті взаємодії зі зразком, проходять в отвір кільцевого детектора. Енергетичний аналізатор, розташований під цим детектором, дозволяє відокремити одні від інших. Вимірюючи енергію, втрачену електронами при розсіюванні, можна одержати важливу інформацію про зразок. Втрати енергії, пов'язані з порушенням рентгенівського випромінювання або вибиванням вторинних електронів зі зразка, дають інформацію про хімічні властивості речовини у тій ділянці, через яку проходить електронний пучок.

Растровий тунельний мікроскоп (РТМ)

У цьому мікроскопі теж використовується металеве вістря малого діаметра, що є джерелом електронів. У зазорі між вістрям і поверхнею зразка створюється електричне поле. Число електронів, що витягаються полем з вістря в одиницю часу (струм тунелювання), залежить від відстані між вістрям і поверхнею зразка (на практиці ця відстань менше 1 нм). При переміщенні вістря

уздовж поверхні струм модулюється. Це дозволяє одержати зображення, пов'язане з рельєфом поверхні зразка. Якщо вістря закінчується одиночним атомом, то можна сформувати зображення поверхні, проходячи атом за атомом.

РТМ може працювати тільки за умови, що відстань від вістря до поверхні постійна, а вістря можна переміщати з точністю до атомних розмірів. Віб्राції пригнічуються завдяки жорсткій конструкції і малим розмірам мікроскопу, а також застосуванню багатошарових гумових амортизаторів. Високу точність забезпечують п'єзоелектричні матеріали, що подовжуються і скорочуються під дією зовнішнього електричного поля.

2.3 ПРИНЦИП РОБОТИ РАСТРОВОГО ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА

2.3.1 ПРИНЦИП ОДЕРЖАННЯ ЗОБРАЖЕННЯ

Досліджуваний зразок в умовах промислового вакууму сканується сфокусованим електронним пучком середніх енергій. В залежності від механізму реєстрації сигналу розрізняють кілька режимів роботи растрового електронного мікроскопа: режим відбитих електронів, режим вторинних електронів, режим катодолюмінісценції тощо. Існують методики, що дозволяють досліджувати не тільки властивості поверхні зразка, але і візуалізовувати і одержувати інформацію про властивості підповерхневих структур.

Просторова роздільна здатність растрового електронного мікроскопа залежить від поперечного розміру електронного пучка, що у свою чергу залежить від електронно-оптичної системи, яка фокусує пучок. Роздільна здатність також обмежена розміром області взаємодії електронного зонда зі зразком, тобто від матеріалу мішені. Розмір електронного зонда і розмір області взаємодії зонда зі зразком набагато більше відстані між атомами мішені, таким чином, роздільна здатність растрового електронного мікроскопа не настільки велика, щоб відображати атомарні масштаби, як це можливо, наприклад, у ПЕМ. Однак, растровий електронний мікроскоп має свої переваги, включаючи здатність візуалізовувати порівняно велику область зразка, здатність досліджувати масивні мішені (а не тільки тонкі плівки), а також розмаїття аналітичних методів, що дозволяють вимірювати фундаментальні характеристики матеріалу мішені. У залежності від конкретного приладу і параметрів експерименту, може бути отримана роздільна здатність від десятків до одиниць нанометрів.

Принципова відмінність РЕМ від ПЕМ полягає в тому, що зображення об'єкта формується при скануванні його поверхні електронним зондом (діаметром до 5-10 нм), а джерелом інформації найчастіше служать відбиті і вторинні електрони. Це визначає основні методичні особливості РЕМ.

По-перше, стає можливим безпосереднє вивчення структури поверхні гальванічних покриттів у широкому діапазоні збільшень від 15 до 30 000 крат і

більш з досить високою роздільною здатністю (4 нм). Отже, у багатьох випадках відпадає необхідність у спеціальних зразках, прозорих для електронного променя, репліках і фольгах, методика готування яких складна і трудомістка. У більшості використовуваних у даний час мікроскопів стандартний зразок має діаметр 20 мм і висоту 10 мм, але можуть бути досліджені зразки багато менших розмірів. Їхня підготовка, як правило, проста і складається в очищенні поверхні від забруднень за допомогою різних розчинників в ультразвуковому диспергаторі.

По-друге, у РЕМ досягається в сотні разів більша, ніж у ПЕМ, глибина фокуса, що дозволяє спостерігати об'ємне зображення структури й об'єктивно оцінювати просторову конфігурацію її елементів.

Нарешті, РЕМ має цілий ряд аналітичних можливостей, що значно розширює область його застосування і дозволяє одержувати різноманітну й унікальну інформацію.

До них відносять: дослідження зразків “на просвіт”, вивчення кристалографічної і дислокаційної структури в режимі каналірованих електронів, спостереження за структурними змінами зразків безпосередньо в процесі проведення динамічних експериментів (деформування, зношування, корозії, нагрівання, іонного травлення), аналіз локального хімічного складу.

У растровому мікроскопі (рис. 2.3) первинний пучок електронів, який одержується за допомогою електронної пушки, прискорюється в полі високої напруги (до 30 кВ) і фокусується в зонд системою електромагнітних конденсорних лінз.

Генератор сканування забезпечує синхронність переміщення електронного зонда за зразком і променями електронно-променевих трубок спостереження і фотореєстрації. Завдяки цьому кожна точка на зразку відповідає визначеній точці на екрані. Взаємодія первинного пучка електронів зі зразком приводить до ряду ефектів, зокрема до виникнення вторинних і відбитих електронів і характеристичного рентгенівського випромінювання. Вторинні і відбиті електрони уловлюються колектором і після відеопідсилення використовуються для модуляції яскравості світіння електронно-променевої трубки, тобто створення зображення растра на об'єкті.

Вторинні електрони генеруються в приповерхніх шарах зразка з граничною товщиною для металів не більш 5 нм. На коефіцієнт емісії електронів істотно впливає стан зразка, що створює локальний потенційний бар'єр. Зміна кількості вторинних електронів у залежності від топографії об'єкта призводить до утворення півтонів на екрані прибору і створює враження об'ємності зображення.

Відбиті електрони виникають на глибині, яка у кілька разів перевищує глибину виникнення вторинних електронів. Коефіцієнт відображення залежить від атомного номера збудженого елемента, причому, чим більше

середній порядковий номер елементів ділянки зразка, тим більша кількість електронів відбивається від цієї ділянки. Ділянки з підвищеною емісією відбитих електронів виглядають на екрані більш світлими, а зображення в цілому має яскраво виражений чорно-білий контраст без півтонів і не створює ефекту об'ємності. Однак оскільки утворення контрасту обумовлене різним хімічним складом зразка, по зображенню можна судити про розподіл елементів по поверхні. Крім того, розподіл щільності наведеного струму на зразку дає зображення в поглинених електронах, що доповнює зображення у відбитих електронах і теж використовується для одержання контрасту, що залежить від порядкового номера елементів.

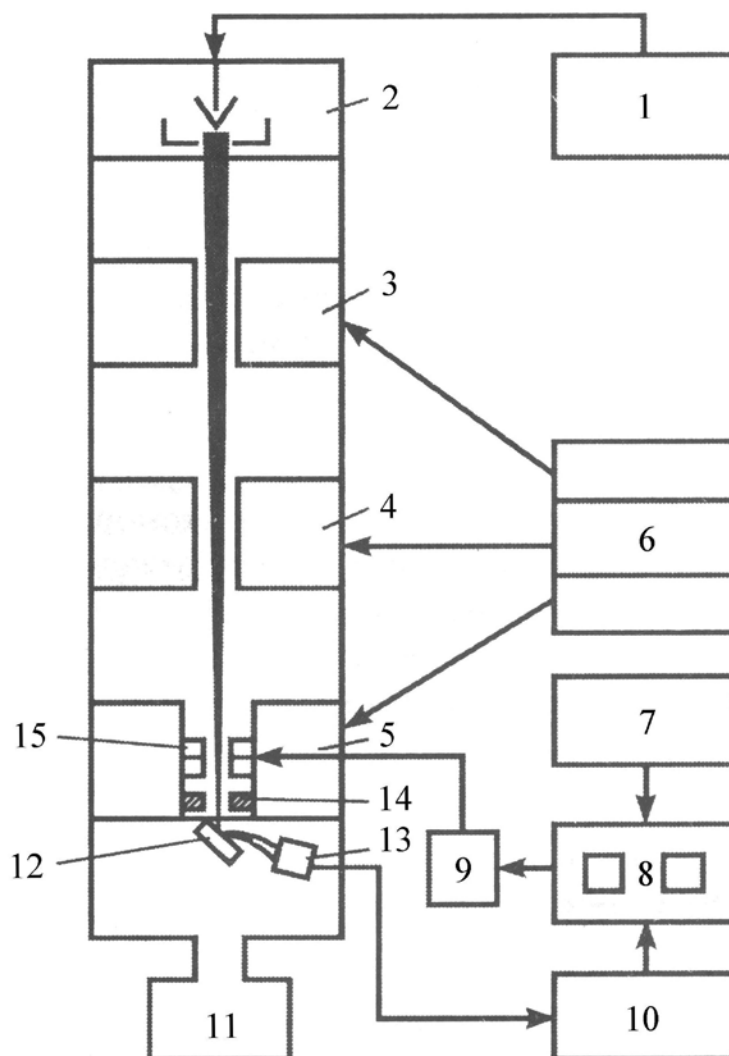


Рисунок 2.3 Принципова схема растрового електронного мікроскопу:
 1 – блок високої напруги; 2 – електронна пушка; 3-5 – конденсорні лінзи;
 6 – блок живлення лінз; 7 – генератор сканування; 8 – екрани спостереження і фотореєстрації; 9 – блок регулювання збільшення; 10 – підсилювач відеосигналів; 11 – вакуумна система; 12 – зразок; 13 – колекторна система;
 14 – стігматор; 15 – скануючі котушки

Детектування електронів у залежності від задачі дослідження дозволяє одержувати зображення в різних сигналах.

Найбільше застосування метод РЕМ знайшов при дослідженні морфології поверхні електрохімічних осадів і фрактограм поверхні (аналіз зломів) (рис. 2.4).

Інформація, отримана за допомогою РЕМ, досить велика, однак вона має в основному лише описовий характер, а кількісна оцінка параметрів поверхні обмежена (середній розмір поверхневих конгломератів, пір тощо). Для кількісного опису структури і виявлення невидимих при візуальному аналізі особливостей її будови можуть бути використані засоби когерентної оптики, а саме дифракційні картини Фраунгофера, отримані з зображень полікристалічних поверхонь електролітичних осадів.

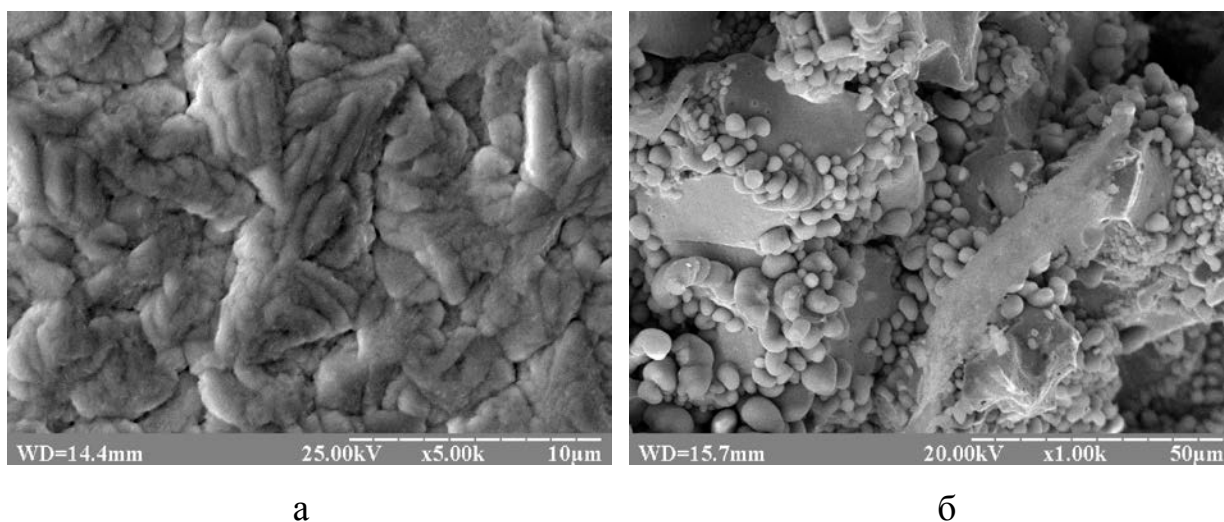


Рисунок 2.4 Морфологія поверхні росту електрохімічних осадів свинцю, $\times 5000$ (а) й фрактограма поверхні порошкової сталі, $\times 1000$ (б)

Ефективність методу РЕМ підвищують стереозображення, що одержують у будь-якому растровому мікроскопі, що має столик зі змінним кутом нахилу. Знімки використовуються як для візуального аналізу, так і для кількісних вимірів у тривимірному просторі і дозволяють найбільш вірогідно виявити взаємне розташування фаз в об'ємі осаду і правильно оцінити їхні реальні розміри (рис. 2.5).

Растрові мікроскопи застосовуються в першу чергу як дослідний інструмент у металознавстві, хімії, фізиці, мікроелектроніці, біології, металургії та інших галузях науки і техніки. В основному, це одержання картинки досліджуваного зразка, що може сильно змінюватись в залежності від застосовуваного типу детектора. Ці розходження дозволяють робити висновок про фізику поверхні, проводити дослідження рельєфу поверхні.

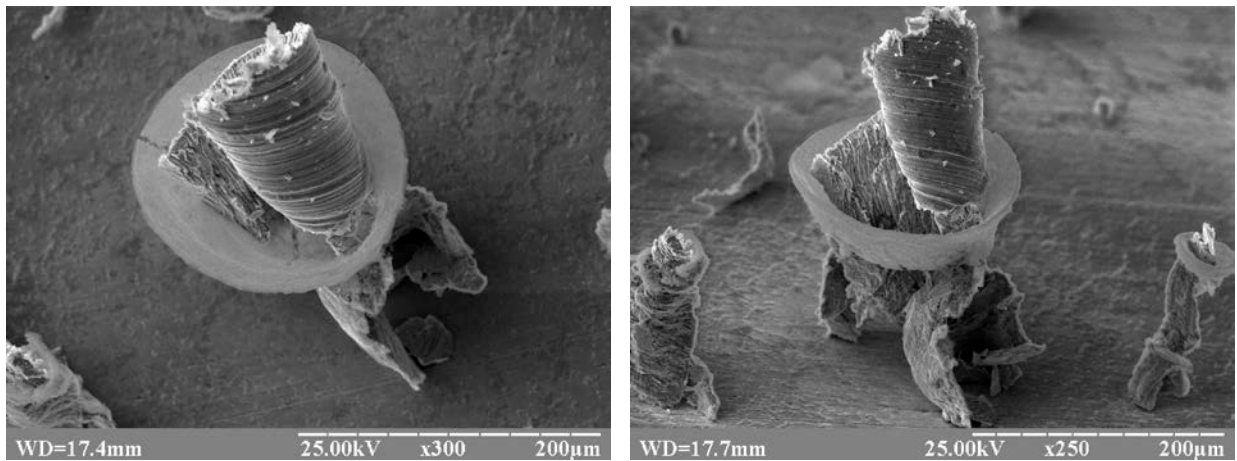


Рисунок 2.5 Морфологія поверхні композиційного покриття кобальт–сталь:
а – $\times 300$, б – $\times 250$

Усі складносщі роботи з РЕМ обумовлені, в основному, його системами реєстрації й електронної візуалізації. У приладі з повним комплексом детекторів, поряд із усіма функціями РЕМ, передбачається робочий режим енергодисперсійного мікроаналізатору та оже-спектроскографу.

2.4 ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити призначення та основні характеристики растрової електронної мікроскопії.
2. Вивчити пристрій і принцип дії растрового електронного мікроскопа на прикладі приладу РЭМ-106И.

2.5 ЗМІСТ ЗВІТУ

1. Описати принцип одержання зображення в растровому електронному мікроскопі.
2. Описати різновиди растрових електронних мікроскопів.
3. Описати загальний принцип роботи растрового електронного мікроскопа.
4. Описати відмінності РЕМ від ПЕМ.
5. Виконати принципову схему растрового електронного мікроскопа.
5. Описати, у яких галузях науки і техніки застосовується растровий електронний мікроскоп.

2.6 КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. У чому принципова відмінність растрового і просвічуючого електронних мікроскопів?
2. Які існують різновиди растрових електронних мікроскопів?
3. З яких основних вузлів складається растровий електронний мікроскоп?
4. З яких основних електронно-оптичних вузлів складається колона растрового електронного мікроскопа?
5. У яких режимах може працювати растровий електронний мікроскоп?
6. У яких галузях науки і техніки застосовується растровий електронний мікроскоп?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

ОЖЕ-ЕЛЕКТРОННИЙ АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ

Мета роботи: вивчити методику оже-електронного аналізу.

Матеріальне забезпечення: растровий електронний мікроскоп РЕМ-106И.

3.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

3.1.1 ЕФЕКТ ОЖЕ

Для дослідження твердих тіл використовується безліч різних методів, що дозволяють одержувати вичерпну інформацію про хімічний склад, кристалічну структуру, розподіл домішок і т. ін.

У переважній більшості методів аналізу поверхні використовуються різного роду явища, які відбуваються при дії на неї корпускулярних часток і електромагнітних випромінювань. Якщо такого роду дія призводить, наприклад, до випускнення електронів, а інформацію про властивості поверхні одержують при аналізі електронних спектрів, то говорять про методи електронної спектроскопії. На відміну від інших часток електрони не змінюють склад залишкової атмосфери надвисоковакуумних камер, у яких проводяться дослідження, легко реєструються і піддаються рахунку. Остання обставина дозволяє досить просто проводити кількісний аналіз поверхні, тобто одержувати, наприклад, дані про концентрацію атомів різних елементів.

Серед всіх електронно-спектроскопічних методик особливе місце займає оже-електронна спектроскопія (ОЕС), що є однією з найпоширеніших методик.

Ефект, на якому заснована ОЕС, був відкритий у 1925 році французьким фізиком П'єром Оже (Р. Auger) (звідси і назва методу). Суть його полягає в наступному.

Оже-процес можна розділити на дві стадії. Перша – іонізація атомів зовнішнім випромінюванням (рентгенівським, швидкими електронами, іонами) з утворенням вакансії на одній із внутрішніх оболонок. Такий стан атома

хитливий, і на другій стадії відбувається заповнення вакансії електроном з рівня атома, який лежить вище. Енергія, що виділяється при цьому, може бути випущена у вигляді кванта характеристичного рентгенівського випромінювання, але може бути передана третьому атомному електрону, що у результаті вилітає з атома, тобто спостерігається оже-ефект.

На рис. 3.1 показаний фрагмент електронної структури атома, до складу якого входять три електронних рівні, які частково чи цілком зайняті електронами (на рис. 3.1 вони позначені як **K**, **L₁**, **L₂**). Якщо атом обстрілюється прискореними електронами $\bar{e}$, енергія яких вище потенціалу іонізації рівня **K**, то існує імовірність іонізації цього рівня, у результаті чого на ньому утвориться вакансія (позначена світлим кружком). Такий стан енергетично не вигідний для атома, тому через деякий час вакансія заповнюється за рахунок переходу електрона з рівня **L₁**, який розташований вище (перехід позначений стрілкою 1). При цьому виділяється енергія, яка дорівнює різниці енергій зв'язку електрона на рівнях **K** та **L₁** (ϵ). Надалі процес може йти двома шляхами: або буде випущений рентгенівський фотон, або ця енергія без випромінювання буде передана іншому електрону, що знаходиться, наприклад, на рівні **L₂**. Якщо цієї енергії буде досить, то відбудеться іонізація рівня **L₂**, у результаті чого буде випущений електрон (стрілка 2 на рис. 3.1). Реалізація другої можливості і є власне оже-процес, а електрон, який емітується, називають оже-електроном.

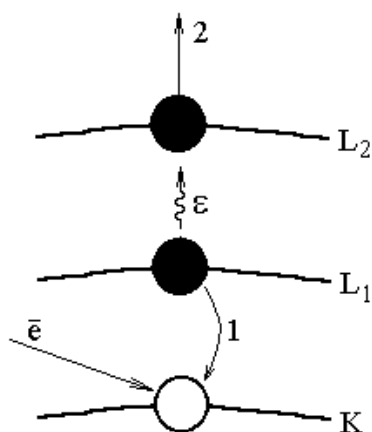


Рисунок 3.1 Схематичне зображення оже-процесу в атомі ($\epsilon = E_1 - E_2$)

Вимірювши енергію такого електрона, можна визначити, якому елементу періодичної таблиці Менделєєва відповідають обстрілювані електронним пучком атоми. Така можливість обумовлена тим, що енергія оже-електронів не залежить від енергії електронів, що бомбардують, а визначається тільки електронною структурою атомів, що добре відома.

Значення кінетичної енергії E_k електронів, що вилітають, не залежить від енергії часток зовнішнього випромінювання. Значення E_k характерні для атомів визначеного хімічного елемента і дорівнюють різниці енергій збуджених станів атома (3.1):

$$E_k = E_1 - E_2 - E_3, \quad (3.1)$$

де E_1 – енергія іонізованого атома з вакансією на внутрішній оболонці,

E_2 – енергія атома після заповнення вакансії одним з електронів атома,

E_3 – гранична енергія вильоту оже-електронів з однократно іонізованого атома.

Оже-електрони реєструються не при всіх розрахункових значеннях енергії. Крім того, розрахункові та експериментальні значення E_k відрізняються між собою на 5-10 еВ. Однак експериментально досяжна точність виміру їхньої енергії цілком достатня для визначення хімічної природи елементів.

Головною перевагою ОЕС у порівнянні з багатьма іншими методами є дуже мала глибина аналізу, що робить цю методику придатною для дослідження поверхні. У свою чергу, глибина аналізу визначається довжиною вільного пробігу електронів у твердому тілі в змісті непружних взаємодій. Якщо зароджений у твердому тілі оже-електрон при русі до поверхні зазнає хоч одну непружну взаємодію (наприклад, іонізує атом), то він втратить частину енергії і не буде зареєстрований у визначеному енергетичному спектрі вторинних електронів, що формується при бомбардуванні твердого тіла прискореними електронами. Тобто оже-електрони, що виникли на глибині більше, ніж довжина вільного пробігу, не будуть нести інформацію про перебування атомів даного хімічного елемента. Довжина вільного пробігу у значній мірі залежить від швидкості руху, а, отже, і від енергії електронів. Значення E_k для різних атомів і різних квантових переходів у них лежать у межах від 50 до 3000 еВ. В усіх матеріалах довжина вільного пробігу (і глибина аналізу) таких електронів не перевищує 2-3 нм, тобто величини, порівнянної з періодом кристалічних решіток твердого тіла. При цьому велика частина інформації надходить із глибини 0,5-1,0 нм, що і робить ОЕС унікальним методом дослідження поверхні.

Глибину виходу здебільшого визначають експериментально. Для цього на металеву підкладку наносять контрольовані шари іншої чистої речовини і реєструють ослаблення емісії оже-електронів від підкладки.

3.1.2 РЕЄСТРАЦІЯ ОЖЕ-ЕЛЕКТРОНІВ

Якщо оже-ефект був відкритий у 1925 році, то перші прилади, у яких він був використаний для дослідження поверхні, з'явилися лише в 60-х роках ХХ століття. Виявляється, що в області енергій, у якій знаходяться оже-електрони, існує велика кількість непружньорозсіянних первинних електронів. Ці електрони утворюють суцільний спектр, що є фоном, на якому доводиться виділяти оже-електрони. Струм непружньорозсіянних електронів у багато разів

перевищує струм оже-електронів, тому виникає звичайна задача, яку трудно вирішити, виділення корисного сигналу на рівні великого фону. Ця задача вперше була вирішена в 1962 році Л.А. Харрисом.

Оже-електрони на кривій енергорозподілення вторинних електронів виявляються у виді невеликих оже-піків при фіксованих значеннях енергії. Але дуже зрідка випадках амплітуди цих піків можуть бути досить великими для надійного їхнього виміру. Тому звичайно у всіх оже-спектрометрах оже-пікі реєструють і вимірюють не за кривими енергорозподілу, а за допомогою диференціальних кривих енергорозподілу, на яких оже-електрони виявляються більш чітко (див. рис. 3.2, б). Енергетичне положення оже-піку визначають за положенням його мінімуму на диференційованій кривій енергорозподілу. При цьому диференціювання здійснюється електричними методами безпосередньо в процесі запису спектру.

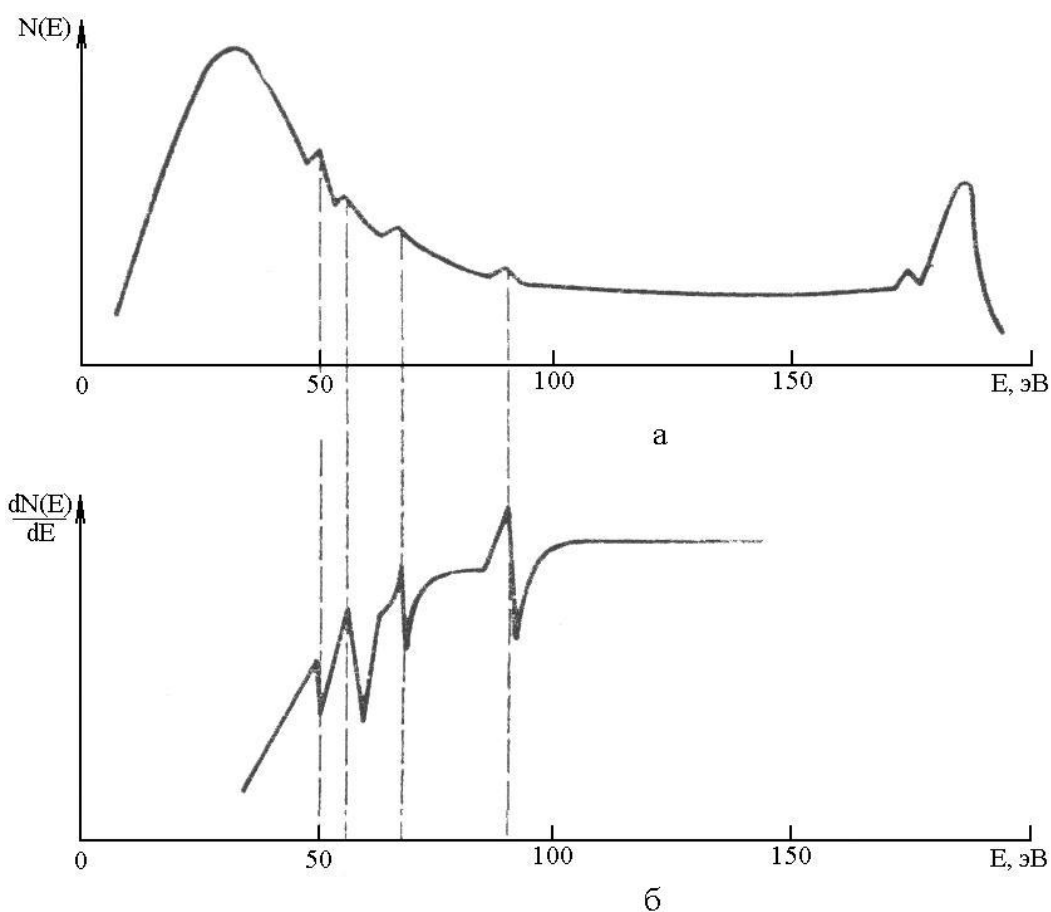


Рисунок 3.2 Крива енергорозподілення (а) і диференційована крива енергорозподілення (б) вторинних електронів

3.1.3 ЕНЕРГОАНАЛІЗАТОРИ ОЖЕ-ЕЛЕКТРОНІВ

В оже-спектроскопії атоми збуджують електронним, фотонним (рентгенівським) та іонним пучками. Реєстрація оже-спектрів здійснюється за допомогою оже-спектрометрів.

Найпростіший оже-спектрометр складається з знадвисоковакуумної камери, у якій розташовані електронна гармата 2, зразок 1, енергоаналізатор 3 і система реєстрації (рис. 3.3). Оскільки вихід оже-електронів чуттєвий до стану поверхні, у робочій камері оже-спектрометра повинний бути створений вакуум не гірше $1,33 \cdot 10^{-8}$ Па. Сучасні прилади комплектуються маніпуляторами для кріплення та юстировки зразку, системами для іонного бомбардування і термічного очищення поверхні зразку, пристроями для шлюзування і пристосуваннями для розламування чи відколу зразка у вакуумі. Принцип дії оже-спектрометра визначається типом застосовуваного енергоаналізатору.

Значне поширення одержали енергоаналізатор з гальмуючим полем (ЕАГП) і циліндричний дзеркальний енергоаналізатор (ЦДЕА). Робота ЕАГП (рис. 3.4) заснована на використанні методу затримуючого потенціалу. Сутність методу складається у визначенні енергії електронів за максимальною величиною потенційного бар'єру, що вони можуть подолати, рухаючи в гальмуючому полі.

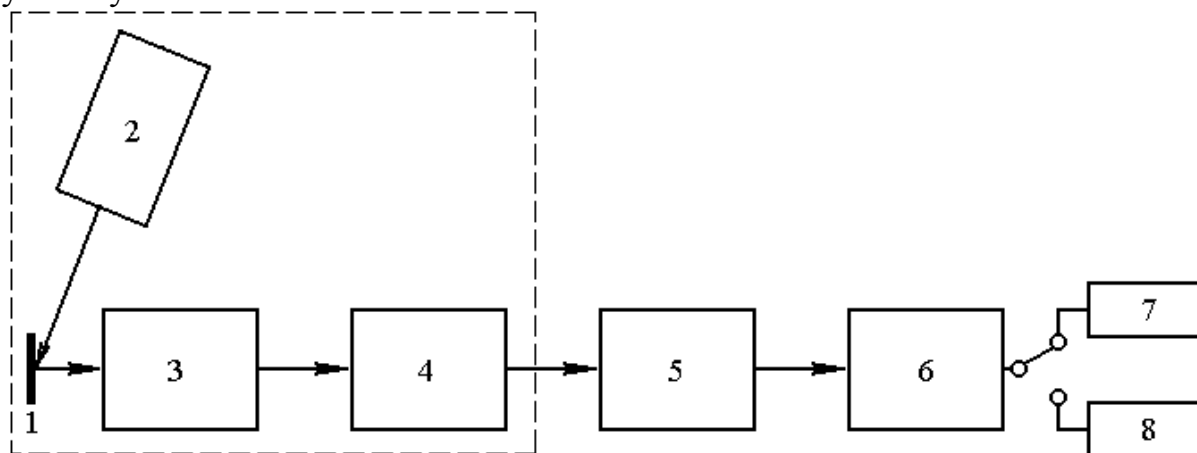


Рисунок 3.3 Функціональна блок-схема оже-спектрометра:

- 1 – зразок; 2 – електронна гармата; 3 – енергоаналізатор;
- 4 – повторно-електронний помножувач; 5 –предпідсилювач;
- 6 – синхронний детектор; 7–осциллограф; 8 – самопис.

Пунктиром позначена вакуумна частина приладу

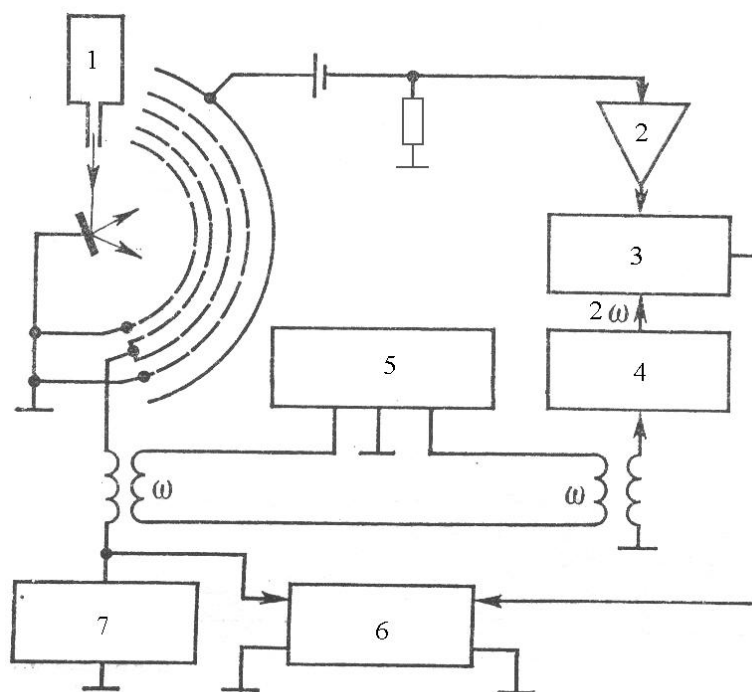


Рисунок 3.4 Блок-схема оже-спектрометра з ЕАГП:
 1 – електронна гармата; 2 – підсилювач; 3 – синхронний детектор;
 4 – подвоювач частоти; 5 – генератор синусоїдальної напруги;
 6 – двохкоординатний самописний потенціометр;
 7 – генератор пилкоподібної напруги.

Робота ЦДЕА (рис. 3.5) заснована на застосуванні вузькополосного енергетичного фільтру, завдяки якому в колектор попадають електрони не з фіксованою енергією (навіть при $U=\text{const}$), а в деякому інтервалі енергій.

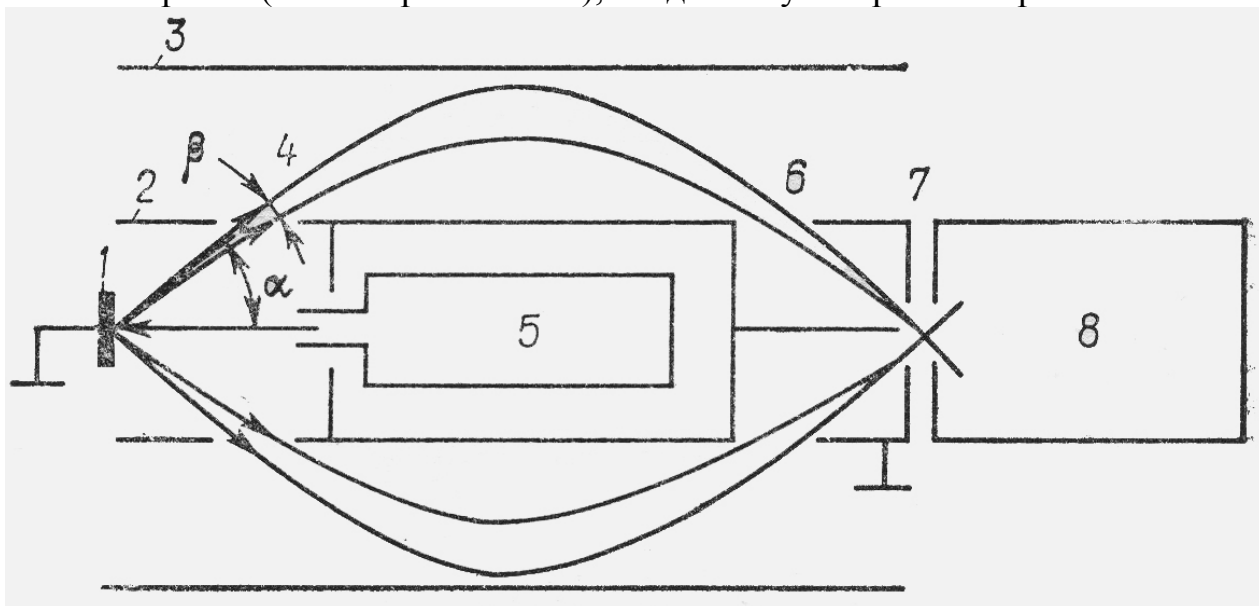


Рисунок 2.5 Схема ЦДЕА:
 1 – зразок; 2 – внутрішній циліндр; 3 – зовнішній циліндр;
 4 – входна щілина; 5 – електронна гармата; 6 – вихідна щілина;
 7 – вихідна діафрагма; 8 – колектор

Основними елементами аналізатора є два металевих коаксіальних циліндри 2 і 3. Внутрішній циліндр звичайно заземлюють, а на зовнішній подається негативний (щодо землі) потенціал, що може бути змінений у досить широких межах. Таким чином, між циліндрами формується поле, що аналізує. Вторинні електрони через спеціальні вхідні щілини 4 у внутрішньому циліндрі 2 попадають у це поле і при своєму русі відхиляються до осі циліндру. При деякому значенні потенціалу U на зовнішньому циліндрі 3 тільки електрони з енергією E проходять у вихідні щілини 6 у внутрішньому циліндрі 2 і попадають на колектор 8. Зміна потенціалу U приведе до того, що на колекторі будуть збиратися електрони з іншим значенням енергії. Якщо здійснити повільне розгортання напруги між циліндрами, то буде записаний безупинний спектр вторинних електронів.

На точність вимірів енергій впливають зовнішні магнітні поля (у тому числі і магнітне поле Землі). Це пов'язано з тим, що легкі електрони сильно відхиляються навіть у слабких магнітних полях. Для захисту від них використовується спеціальний магнітний екран.

3.1.4 ЗАСТОСУВАННЯ ОЖЕ-ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Аналітичні характеристики методу оже-електронної спектроскопії обумовили його застосування до вивчення адсорбції, десорбції і епітаксialного росту тонких плівок, дифузії домішок з об'єму до поверхні, міграції атомів на поверхню. За допомогою цього методу можна визначати зміну фізико-хімічного стану поверхні при електронному чи іонному бомбардуванні, а також при термообробці, зонну структуру твердого тіла, вивчати каталіз і хімічні реакції на поверхні матеріалів, сегрегацію домішок на границях зерен при термообробці металів і сплавів, окислювання чистих металів, напівпровідників і сплавів, фізико-хімічний стан поверхні сплавів, тертя і зношування.

Важливою особливістю ЕОС є чутливість оже-переходу до хімічної природи взаємодії аналізованих елементів на поверхні чи в приповерховій зоні матеріалу. Ця взаємодія відбивається на спектрах оже-електронів у вигляді хімічних зрушень. Таке зрушення, наприклад, при окислюванні може відбуватися на декілька електрон-вольт. Хімічна взаємодія виявляється також у зміні форми оже-пиків і появі нових пиків, що відповідають оже-переходам між внутрішніми оболонками і валентною зоною. У цьому зв'язку ЕОС застосовують і для вивчення електронної структури поверхні та адсорбованих шарів.

Метод ОЕС має швидкість одержання спектра, можливість виявлення всіх хімічних елементів (крім водню і гелію) і визначення їхньої кількості в поверхневому шарі 0,5-3 нм. Використовуючи ОЕС у поєднанні з іонним травленням, можна одержувати профілі розподілу елементів по глибині.

3.2 ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити призначення та основні характеристики електронної оже-спектроскопії.
2. Вивчити пристрій і принцип дії оже-спектрометра.

3.3 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. У чому полягає ефект, на якому основана оже-електронна спектроскопія?
2. Яка перевага виділяє ОЕС серед інших методів дослідження матеріалів?
3. Як відбувається реєстрація оже-електронів?
4. Будова оже-спектрометра.
5. Види та принцип дії енергоаналізаторів, які використовуються в оже-спектрометрах.
6. У яких галузях науки і техніки застосовується оже-електронна спектроскопія?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

Мета роботи: вивчити методику рентгеноспектрального аналізу.

Матеріальне забезпечення: рентгенівські дифрактометри ДРОН-2, ДРОН-3.

4.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Енергія рентгенівського випромінювання, що діє на тверде тіло, витрачається на збудження електронів його атомів і надання їм кінетичної енергії, достатньої для подолання поверхневого потенційного бар'єру. У процес залучають дві групи електронів. Перша – електрони внутрішніх оболонок атомів, друга – валентні електрони. Енергетичний стан, тобто система дискретних енергетичних рівнів, електронів першої групи визначається атомним номером і не зазнає істотних змін при об'єднанні вільних атомів у тверде тіло. Система дискретних рівнів є, таким чином, характеристичною властивістю атомів. Енергетичні стани валентних електронів у твердому тілі істотно змінюються. Енергетична структура валентних електронів визначає більшість фізичних і хімічних властивостей твердих речовин.

Рентгенівське збудження атомів речовини може виникати в результаті бомбардування зразка електронами великих енергій або при його опроміненні рентгенівськими променями. Перший процес називається прямим збудженням, останній – вторинним чи флуоресцентним. В обох випадках енергія електрона або кванту первинного рентгенівського випромінювання, що бомбардує

випромінюючий атом, повинна бути більше енергії, необхідної для виривання електрона з визначеної внутрішньої оболонки атома. Електронне бомбардування досліджуваної речовини призводить до появи не тільки характеристичного спектру елементу, але і, як правило, досить інтенсивного безупинного випромінювання. Флуоресцентне випромінювання містить тільки лінійчастий спектр.

У ході первинного збудження спектру відбувається інтенсивне розігрівання досліджуваної речовини, відсутнє при вторинному збудженні. Первинний метод збудження променів припускає розміщення досліджуваної речовини усередині відкаченої до високого вакууму рентгенівської трубки, у той час як для одержання спектрів флуоресценції досліджувані зразки можуть розташовуватися на шляху пучка первинних рентгенівських променів поза вакуумом і легко змінювати один одного.

Електрони внутрішніх оболонок атомів збуджуються при взаємодії з рентгенівським випромінюванням. Спектр цих електронів є дискретним, і кожна лінія пов'язана зі збудженням електронів визначеної оболонки з енергетичним рівнем.

При виникненні вакансії на одній із внутрішніх оболонок відбувається емісія електрона в результаті оже-переходу і рентгенівська флуоресценція. Імовірність виходу оже-електрона P_a росте зі зменшенням атомного номера елемента Z , у той час як вихід рентгенівської флуоресценції Y зменшується (рис. 4.1).

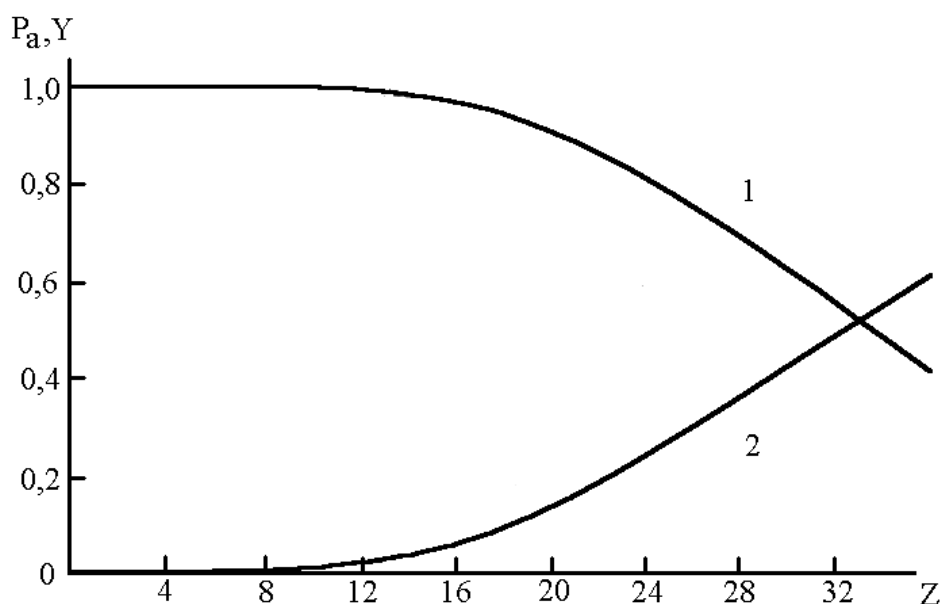


Рисунок 4.1 Залежність від Z імовірності виходу оже-електронів P_a (1) і виходу рентгенівської флуоресценції Y (2) на одну вакансію в К-оболонці.

При дії рентгенівського випромінювання збуджуються усі валентні електрони. Вихідний енергетичний стан цих електронів визначає вид фотоелектронного спектру, що відображує розподіл щільності електронних станів валентної зони $N(\epsilon)$ (рис. 4.2). Зі зростанням $h\nu$ структура спектра змінюється несуттєво, зміщуючись у бік великих кінетичних енергій фотоелектронів.

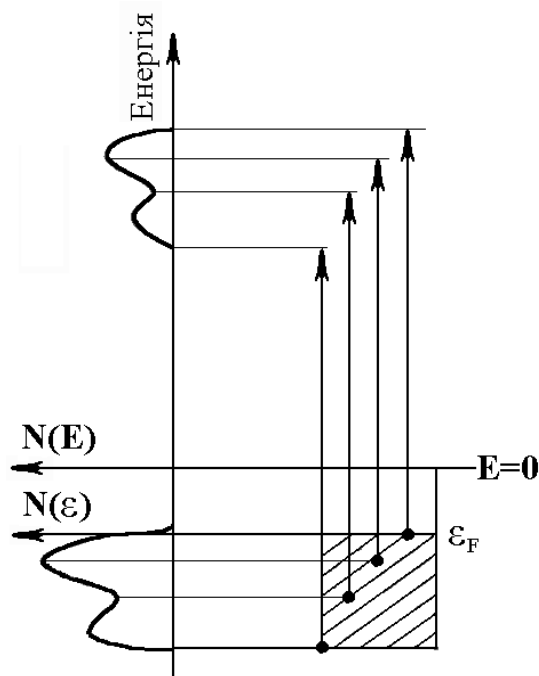


Рисунок 4.2 Енергетична схема збудження валентних електронів у рентгенівській спектроскопії, ϵ_F – енергія зв'язку електронів на рівні Фермі

4.2 ПРИЛАДИ ДЛЯ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

Рентгенівський флуоресцентний спектрометр (рис. 4.3) складається із трьох основних вузлів: рентгенівської трубки, випромінювання якої збуджує спектр флуоресценції досліджуваного зразка, кристала – аналізатора для розкладання променів у спектр і детектора для виміру інтенсивності спектральних ліній.

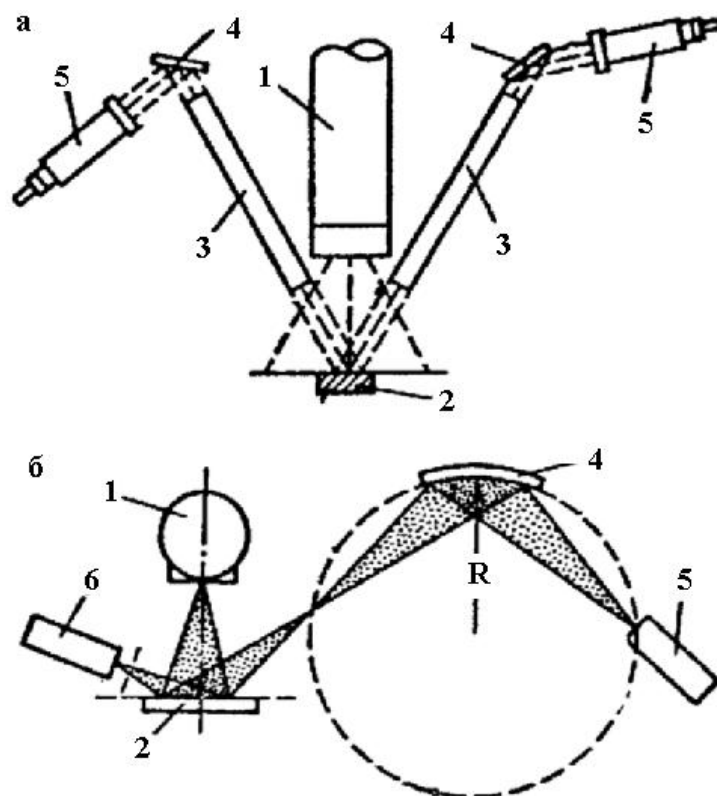


Рисунок 4.3 Схема рентгенівського багатоканального флуоресцентного спектрометра з плоским (а) та вигнутим (б) кристалами:

1 – рентгенівська трубка; 2 – зразок, який аналізують;

3 – діафрагма Соллера; 4 – плоский і вигнутий (радіус - $2R$) кристал-аналізатори; 5 – детектор випромінювання; 6 – монітор, додатковий пристрій, що реєструє, який дозволяє здійснювати вимір відносної інтенсивності спектральних ліній при відсутності стабілізації інтенсивності джерела рентгенівського випромінювання; R - радіус так званого кола зображення

У найчастіше використовуваний на практиці конструкції спектрометра джерело випромінювання і детектор розташовані на одному колі, яке називають колом зображення, а кристал – у центрі. Кристал може обертатися навколо осі, що проходить через центр цього кола. При зміні кута ковзання на величину θ детектор повертається на кут 2θ .

Разом зі спектрометрами з плоским кристалом широке поширення одержали рентгенівські спектрометри, що фокусують, які працюють «на відбиття» (методи Капіці – Йоганна та Йогансона) і на «проходження» (методи Коуша і Дю-Монда). Вони можуть бути одно- і багатоканальними. Багатоканальні (рентгенівські квантометри, аутрометри) дозволяють одночасно визначати велике число елементів і автоматизувати процес аналізу. Зазвичай вони постачаються спеціальними рентгенівськими трубками і пристроями, що забезпечують високий ступінь стабілізації інтенсивності рентгенівських променів. Область довжин хвиль, у якій може використовуватися спектрометр, визначається міжплощинною відстанню кристала-аналізатора (d). Відповідно

до рівняння Вульфа-Бреггів (4.1) кристал не може «відбивати» промені, довжина хвиль яких перевершує $2d$.

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (4.1)$$

де θ – кут відбиття;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

d – міжплощинна відстань;

n – порядок відбиття, у якому при заданих λ і d може спостерігатися дифракційний максимум.

У якості кристалів-аналізаторів, які використовують у рентгеноспектральному аналізі, найчастіше застосовують кварц, слюду, гіпс і LiF.

Як детектори рентгенівського випромінювання, у залежності від області спектра, використовують лічильники Гейгера, пропорційні, кристалічні і сцинтиляційні лічильники квантів.

4.3 ЗАСТОСУВАННЯ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

Рентгеноспектральний аналіз може бути використаний для кількісного визначення елементів від Mg^{12} до U^{92} у матеріалах складного хімічного складу – у металах і сплавах, мінералах, склі, кераміці, цементах, пластмасах, абразивах, пилю і різних продуктах хімічних технологій. Найбільше широко рентгеноспектральний аналіз застосовують у металургії і геології для визначення макро- (1-100%) і мікрокомпонентів (10^{-1} - 10^{-3} %).

Іноді для підвищення чутливості рентгеноспектрального аналізу його комбінують з хімічними і радіометричними методами. Гранична чутливість рентгеноспектрального аналізу залежить від атомного номеру досліджуваного елемента і середнього атомного номеру елементів, що входять у нього. Оптимальні умови реалізуються при визначенні елементів середнього атомного номеру в зразку, що містить легкі елементи. Точність рентгеноспектрального аналізу зазвичай 2-5%, вага зразка – кілька грамів. Тривалість аналізу від декількох хвилин до 1-2 годин. Найбільші труднощі виникають при аналізі елементів з малим Z і роботі в м'якій ділянці спектру.

На результати аналізу впливають загальний склад проби (поглинання), ефекти селективного збудження і поглинання випромінювання елементами – супутниками, а також фазовий склад і зернистість зразків.

Для збудження м'якого випромінювання і його використання в аналізі успішно застосовують бомбардування зразків α -частками (наприклад від полонієвого джерела).

Важливою сферою застосування рентгеноспектрального аналізу є визначення товщини захисних покриттів без порушення поверхні виробів.

У тих випадках, коли не потрібно високої роздільної здатності в поділі

характеристичного випромінювання від зразка, і аналізовані елементи відрізняються за атомним номером більш ніж на два, може бути застосований безкристальний метод рентгеноспектрального аналізу. Він ґрунтується на використанні прямої пропорційної залежності між енергією кванта та амплітудою імпульсу, що створюється ним у пропорційному чи сцинціляційному лічильниках. Це дозволяє виділити і досліджувати імпульси, що відповідають спектральній лінії елемента за допомогою амплітудного аналізатора.

Самостійним розділом рентгеноспектрального аналізу є дослідження тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання та емісії атомів у хімічних сполуках і сплавах.

4.4 ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити призначення та основні характеристики рентгенівської спектроскопії.
2. Вивчити пристрій і принцип дії рентгеноспектрометра.

4.5 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. У чому полягає ефект, на якому оснований рентгеноспектральний аналіз?
2. Будова рентгенівського флуоресцентного спектрометра.
3. У яких галузях науки і техніки застосовується рентгенівська спектроскопія?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ [Текст] : Уч. пособие для вузов / С.С. Горелик, ЮА. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : МИСИС, 2002. – 360 с.
2. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Текст] / Я.С. Уманский, ЮА. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.
3. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
4. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1982. – 400 с.
5. Еловигов С.С. Оже-электронная спектроскопия // Соросовский Образовательный Журнал – 2001. – № 2. Том 7. - С. 82 - 88.
6. Girin, O.B. Crystallographic Texture of Electrochemical Chromium Coatings on Tin-Free Steel as Related to their Mechanical Durability [Text] / O.B. Girin, V.I. Ovcharenko // Journal of Electroplating and Finishing. – 2012. – V. 31, № 8. – P. 1-6.
7. Гири́н, О.Б. Формирование интерметаллидов в металлических сплавах при электрохимической кристаллизации [Текст] / О.Б. Гири́н, И.Д. Захаров // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 4. – С. 63 – 65.
8. Girin, O.B. Phase Formation through a Stage of Liquid State in Metallic Materials being Electrodeposited: Recent Experimental Proofs [Text] / O.B. Girin // International Journal of Material Science. – 2012. – V. 2, № 4. – P. 108-118.
9. Овчаренко, В. І. Морфологія поверхні композиційного покриття кобальт–сталь, електроосадженого з кислого електроліту [Текст] / В.І. Овчаренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 6. – С. 123-124.
10. Гірін, О.Б. Аналіз та контроль матеріалів. Лабораторний практикум: Навчальний посібник [Текст] / О.Б. Гірін, В.І. Овчаренко, Є.В. Колесник. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2016. – 138 с.
11. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни “Аналіз та контроль матеріалів” (Розділ: “Електронно-мікроскопічний аналіз матеріалів”) для студентів III-IV курсів механічних спеціальностей / Укл. : О.Б. Гірін, Є.В. Колесник, В.І. Овчаренко. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2009. – 18 с.

