

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

З. З. Зиман, М. В. Ткаченко, В. І. Глушко, Л. П. Подус

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ
СПЕЦПРАКТИКУМУ З МІКРОСКОПІЇ,
СПЕКТРОСКОПІЇ ТА ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ ТВЕРДИХ ТІЛ

ХАРКІВ 2008

УДК 538.9:539.3+548.5(075.8)

ББК 22.37я73

Б15

Рекомендовано до друку науково-методичною радою Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (протокол № від2008 р.)

Рецензенти:

доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, заслужений професор Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна *Сіренко Анатолій Федотович*;

доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізичної оптики Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна *Агєєв Леонід Опанасович*.

Б15

Зиман З. З., Ткаченко М. В., Глушко В. І., Подус Л. П. Методичні вказівки до виконання спецпрактикуму з мікроскопії, спектроскопії та термічного аналізу твердих тіл: 1. Растрова електронна мікроскопія. 2. Рентгеноспектральний мікроаналіз. 3. Електронографія. 4. Методи термічного аналізу. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008. – 40 с.

Методичні вказівки містять теоретичний матеріал і рекомендації для виконання лабораторних робіт з мікроскопії, спектроскопії та термічного аналізу твердих тіл для студентів V курсу фізичного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна, які навчаються за магістерською програмою "Фізика твердого тіла".

УДК

538.9:539.3+548.5(075.8)

ББК 22.37я73

Б15

© ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008.

© Зиман З. З., Ткаченко М. В.,

Глушко В. І., Подус Л. П., 2008.

© Макет обкладинки Дончик І. М.,
2008.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

РАСТРОВА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

Мета роботи: *дослідження мікроструктури та фазового складу керамічних об'єктів на основі фосфатів кальцію.*

1.1. Загальні положення

Растровий електронний мікроскоп (РЕМ) широко використовується в науково-дослідних лабораторіях. За своїми технічними можливостями він поєднує в собі якості як світлового (СМ), так і просвічуючого електронного (ПЕМ) мікроскопів, та є більш функціональним. Робота РЕМ ґрунтується на скануванні поверхні твердого тіла електронним зондом та детектуванні виникаючого при цьому широкого спектру частинок і випромінювань. Основними компонентами для отримання зображення в РЕМ є вторинні, відбиті та поглинені електрони. Інші складові спектру використовуються для отримання додаткової інформації. Так, рентгенівське випромінювання за методом рентгено-спектрального мікроаналізу (РСМА) дає інформацію про хімічний склад матеріалу досліджуваного зразка. Усе це визначає методичні особливості використання РЕМ і створює низку додаткових аналітичних можливостей в області електронної мікроскопії. Висока інформативність, простота виготовлення об'єктів дослідження, висока ступінь автоматизації кількісного аналізу зображення й обробки результатів вимірювань роблять РЕМ найуніверсальнішим приладом для дослідження структури матеріалів і

морфології поверхні.

За ступенем розповсюдження та використання, РЕМ значно переважив просвічуючі електронні мікроскопи. Він застосовується в різних галузях наукової та практичної діяльності, наприклад, у матеріалознавстві, медицині, хімії тощо.

1.1. Фізичні основи растрової електронної мікроскопії

Принцип дії мікроскопа ґрунтується на використанні деяких ефектів, що виникають при опромінюванні поверхні об'єктів тонкосфокусованим пучком електронів — зондом. Як показано на рис. 1.1, унаслідок взаємодії електронів (1) із зразком (речовиною) (2) генерується низка сигналів. Основними з них є потік електронів: відбитих (3), вторинних (4), Оже-електронів (5), поглинених (6), тих, що пройшли через зразок (7), а також випромінювань: катодолюмінесцентного (8) і рентгенівського (9).

Для отримання зображення поверхні зразка використовуються вторинні, відбиті та поглинені електрони. Решта компонентів віддачі застосовується в РЕМ як додаткові джерела інформації.

Найважливішою характеристикою будь-якого мікроскопа є його роздільна здатність. Вона визначається:

- 1) площею перетину (діаметром) зонда на поверхні;
- 2) контрастом, який утворюється зразком і детекторною системою;
- 3) областю генерації сигналу в зразку.

Діаметр зонда переважно залежить від конструктивних особливостей і якості вузлів мікроскопа та, перш за все, електронної оптики. У сучасних РЕМ досягнуто високої досконалості компонентів конструкції, що дозволило зменшити діаметр зонда до 5–10 нм.

Вплив контрасту на роздільну здатність полягає в такому. Формування контрасту в РЕМ визначається різницею інтенсивностей детектованих сигналів від сусідніх ділянок зразка; чим вона більша, тим вищий контраст зображення.

Ця різниця залежить від кількох чинників: топографії поверхні, хімічного складу об'єкту, поверхневих локальних магнітних та електричних полів і кристалографічної орієнтації елементів структури. Найважливішим із

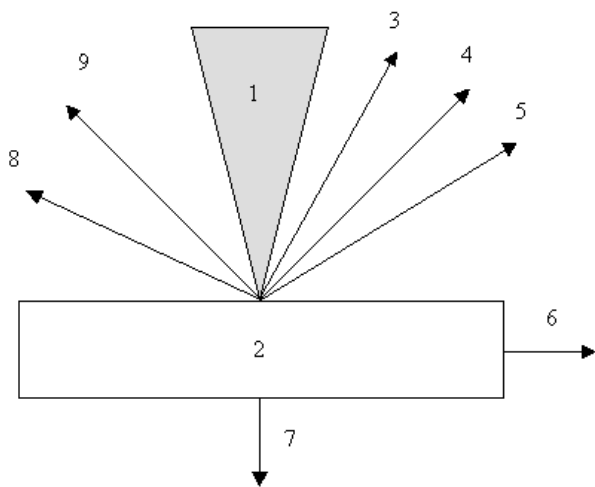


Рис. 1.1. Ефекти взаємодії

електронного променя з об'єктом. 1 – електронний промінь, 2 – об'єкт, 3 – відбиті електрони, 4 – вторинні електрони, 5 – Оже-електрони, 6 – струм поглинених електронів, 7 – електрони,

що пройшли, 8 – катодолюмінесцентне випромінювання, 9 – рентгенівське випромінювання

них є топографічний, який залежить від нерівностей поверхні зразка, а також композиційний, залежний від хімічного складу. Рівень контрасту визначається також ефективністю перетворення випромінювання, що падає на детектор і створює сигнал на його виході. Якщо контраст недостатній, то його можна підвищити збільшенням струму зонда. Проте великий потік електронів через особливості електронної оптики не може бути добре сфокусованим, тобто це призведе до збільшення діаметра зонда та, відповідно, зниження роздільної здатності.

Інший чинник, який обмежує роздільну здатність, пов'язаний із розмірами області генерації сигналу в зразку. Схему генерації різних випромінювань за дії електронного пучка на зразок показано на рис. 1.2. Під час проникнення первинних електронів у зразок вони розсіюються в усіх напрямках, тому всередині зразка відбувається розширення пучка електронів. Ділянка зразка, в якій первинні електрони гальмуються до енергії $E = 0$, має грушоподібну форму. Бокове розширення електронного пучка в зразку в цьому випадку

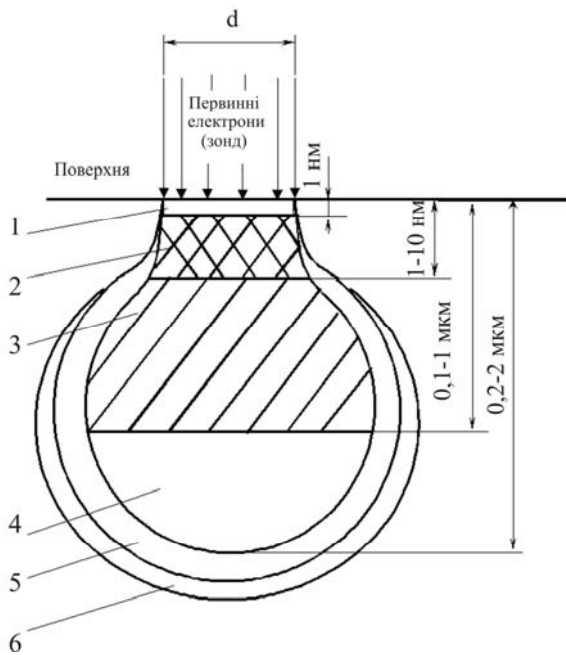


Рис. 1.2. Области сигналів і просторовий розподіл під час опромінювання поверхні об'єкту потоком електронів (зонд). Области генерації: 1 – Оже-електронів, 2 – вторинних електронів, 3 – відбитих електронів, 4 – характеристичного рентгенівського випромінювання, 5 – гальмівного рентгенівського випромінювання, 6 – квантів флуоресценції

становить від 1 до 2 мкм навіть коли зонд має діаметр 10 нм. Розходження електронів призводить до того, що площа виходу електронів на поверхню зразка буде більшою за площу фокуса електронного пучка. У зв'язку з цим процеси розсіювання електронів усередині зразка мають значний вплив на роздільну здатність зображень, які одержують у відбитих, вторинних і поглинених електронах.

Відбиті електрони. Вони утворюються при розсіюванні первинних електронів на великі (до 90°) кути внаслідок одноразового пружного відбивання або в результаті багаторазового розсіювання на малі кути. Зрештою первинні електрони, зазнавши низки взаємодій з атомами зразка та втративши при цьому енергію, змінюють траєкторію руху та залишають поверхню зразка. Розміри області генерації відбитих електронів значні (рис. 1.2) та залежать від довжини пробігу електронів у матеріалі зразка. Протяжність області зростає зі збільшенням напруги, що прискорює первинні електрони, та зменшенням середнього атомного номера Z елементів, які входять до складу зразка.

Протяжність області може змінюватися від 0,1 до 1 мкм. Електрони, що в процесі віддзеркалення втратили частину енергії, покидають зразок на відносно великих відстанях від місця падіння електронного зонда. Внаслідок перетин, з якого одержують сигнал, буде істотно більшим за перетин зонда (рис. 1.2). Тому розділення РЕМ у режимі реєстрації відбитих електронів невелике та змінюється від десятків нанометрів за роботи з невисокими прискорюючими напругами та важкими матеріалами до сотень нанометрів під час роботи з високими прискорюючими напругами та легкими матеріалами. Важливою особливістю емісії відбитих електронів є її залежність від атомного номера елементів. Якщо атомний номер атомів матеріалу в точці падіння первинного пучка електронів малий (легкі атоми), то утворюється менша кількість відбитих електронів із малим запасом енергії. В областях зразка, що мають високу концентрацію атомів із великим атомним номером (важкі атоми), більше число електронів відбивається від цих атомів і на меншій глибині в зразку, тому втрати енергії при їх русі до поверхні менші. Ці закономірності використовуються при отриманні зображень у відбитих електронах. Наприклад, на плоскій поверхні зразка ділянка матеріалу з вищим середнім порядковим номером атомів відбиває більшу кількість електронів. Внаслідок вона виглядає на екрані світлішою за інші ділянки зразка. Одержаний контраст називають *композиційним*.

Вторинні електрони. Первинні електрони, що проникають у зразок, взаємодіють з електронами зовнішніх оболонок атомів об'єкту, передаючи їм частину своєї енергії. Відбувається іонізація атомів зразка, а електрони, що утворюються в цьому випадку, можуть покинути зразок і бути виявлені як вторинні електрони. Вони характеризуються малою енергією (до 50 eV) і тому виходять із ділянок зразка, дуже близьких до поверхні (рис. 1.2). Глибина шару, що дає вторинні електрони, становить 1–10 нм. У межах цього шару розсіювання електронів надто мале, і тому при отриманні зображень у вторинних електронах роздільна здатність визначається перш за все діаметром первинного зонда. Вторинні електрони забезпечують максимальну – порівняно

з іншими сигналами – роздільну здатність близько 5–10 нм. Тому в РЕМ вони є головним джерелом інформації про поверхню об'єкту, і саме для цього випадку вказуються паспортні характеристики приладу. Кількість вторинних електронів слабо залежить від атомного номера елементу зразка. Основним чинником, що визначає вихід вторинних електронів, є кут падіння пучка первинних електронів на поверхню об'єкту. Таким чином, зміна нахилу мікроділянок поверхні викликає різкі зміни у виході вторинних електронів. Цей ефект використовується для отримання інформації про топографію поверхні. З метою збільшення емісії вторинних електронів зразок часто встановлюють під кутом до осі зонда. При цьому погіршується різкість зображення – спостерігається розмиття по краях. Для ослаблення цього в РЕМ передбачено систему компенсації кута нахилу. Метод нахилу зразка застосовують при дослідженні плоских об'єктів (металографічних шліфів тощо). Для зразків із надто розвиненим рельєфом повна корекція кута нахилу не вдається.

Поглинені електрони. Частина електронів зонда залишається в об'ємі зразка (рис. 1.2). Так, за енергії первинного пучка 10–20 кеВ приблизно 50 % від загального числа вторинних і відбитих електронів, що утворюються, досягають поверхні зразка та покидають її. Електрони, які залишилися, утворюють струм поглинених електронів (рис. 1.1). Його величина дорівнює різниці між струмом зонда та струмами відбитих і вторинних електронів. Ця різниця є сигналом для отримання зображення, на яке чинять вплив як морфологічний, так і композиційний ефекти.

Електрони зонда поглинаються у великому об'ємі (рис. 1.2). Роздільна здатність за отримання зображень у поглинених електронах має такий же порядок, як і для відбитих електронів. Саме через малу роздільну здатність даний метод отримання зображень використовується рідко.

1.2. Будова та робота растрового електронного мікроскопа

Схему растрового електронного мікроскопа подано на рис. 2.3. Він

складається з таких основних вузлів: електронної гармати (1–3), що емітує електрони; електронно-оптичної системи (4–10), яка формує електронний зонд і забезпечує його сканування на поверхні зразка (12); системи, що формує зображення (11–17). РЕМ має вакуумну камеру, яка служить для створення необхідного розрідження ($\sim 10^{-3}$ Па) в робочому об'ємі електронної гармати та електронно-оптичної системи. Складовими частинами мікроскопа є також механічні вузли (шлюзи, гоніометричний стіл тощо), які забезпечують установку та переміщення зразка.

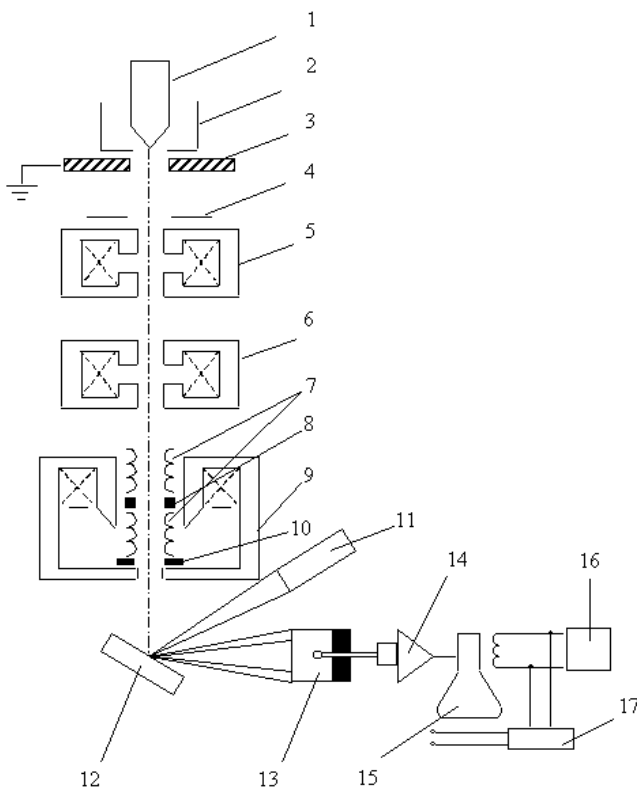


Рис. 1.3. Принципова схема растрового електронного мікроскопа

Електронна гармата складається з катода (1), циліндра Венельта (2) й анода (3). Зазвичай як катод використовують вольфрамовий дріт, зігнутий під гострим кутом, як це показано на рисунку. За умов розжарення катода прямим пропусканням струму відбувається термоемісія електронів. Електрони прискорюються напругою, прикладеною між катодом і анодом, яку можна змінювати від 1 до 50 кВ. Циліндр Венельта має високий негативний потенціал

і служить для регулювання потоку електронів. Пучок електронів від гармати проходить через три електромагнітні лінзи (5, 6 і 9). Фокусування потоку електронів здійснюється магнітним полем, що має осьову симетрію. Воно створюється електромагнітною лінзою, що є соленоїдом. Магнітне поле виникає при пропусканні електричного струму через обмотку соленоїда, концентрується за допомогою так званого полюсного наконечника та впливає на потік електронів, який проходить через нього. Фокусну відстань лінзи можна плавно регулювати шляхом зміни сили струму в обмотці соленоїда. У системі є дві діафрагми (4, 10), що обмежують розсіювання пучка електронів.

Недосконалість електронної оптики, як зазначалося раніше, впливає на роздільну здатність мікроскопа. Недосконалість оптики характеризують *хроматична та сферична аберації й астигматизм*.

Хроматична аберація виникає через різну швидкість (довжину хвилі) електронів і зміну її з часом, що призводить до нестабільності фокусних віддалей лінз. Хроматичну аберацію зменшують шляхом стабілізації прискорюючої напруги та електричного струму в лінзах.

Сферична аберація є наслідком того, що електрони проходять на різних кутових відстанях від оптичної осі лінзи й тому фокусуються по різному. Сферичну аберацію зменшують накладанням жорстких обмежень на геометрію полюсних наконечників лінз, збільшенням прискорюючої напруги та зменшенням отвору діафрагми. У такому випадку потік формується електронами, що менше відхиляються від оптичної осі лінзи.

Виникнення *астигматизму* пов'язане з порушенням магнітної чи геометричної симетрії лінзи. Асиметрія усувається забезпеченням високої геометричної точності виготовлення полюсного наконечника лінзи та введенням спеціальної системи (стигматора (8)), який коригує магнітне поле лінзи, відновлюючи його симетрію.

Стигматор розташовано в об'єктивній лінзі (9). Усередині неї знаходяться також дві пари електромагнітних відхиляючих котушок (7), кожна з яких служить для відхилення зонда відповідно в x і y напрямках у площині, що

перпендикулярна вісі потоку електронів. Котушки сполучені з генератором (16), який забезпечує синхронність пересування електронного зонда по зразку та електронного променя по екрану електронно-променевої трубки (15).

Зразок (12) закріплюється на предметному столику, який може рухатися в трьох взаємно перпендикулярних напрямках, допускає нахил зразка до 90° щодо електронно-оптичної осі й обертання навколо неї від 0 до 360° . Електронний

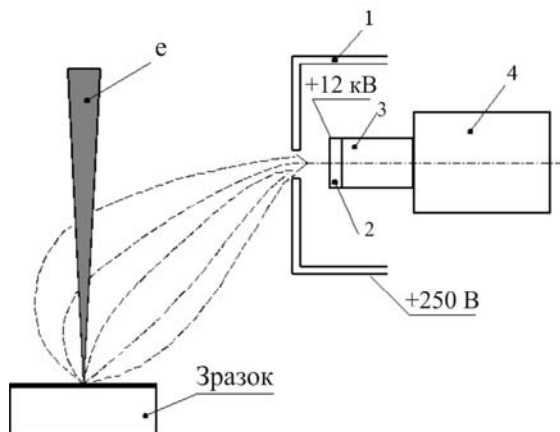


Рис. 1.4. Схема детектора вторинних електронів Еверхарта-Торнлі. 1 – колектор, 2 – сцинтилятор, 3 – світловод, 4 – фотопомножувач

через підсилювач (14) модулює яскравість екрану.

Зазвичай для реєстрації вторинних електронів використовується детектор Еверхарта-Торнлі. Його більш детальна схема представлена на рис. 1.4. Колектор (1) має позитивний потенціал, приблизно $+250$ В, завдяки чому траєкторії вторинних електронів викривляються, і вони потрапляють у колектор. На первинні та відбиті електрони, що мають високі значення енергії, цей потенціал істотного впливу не має.

У середині колектора електрони прискорюються. Для цього на сцинтилятор (2) подається висока напруга близько 12 кВ. Її вплив на електронний зонд екранується корпусом колектора. Внаслідок прискорення вторинні електрони одержують достатню енергію, щоб викликати світлове

пучок, сфокусований на поверхні зразка, викликає появу відбитих, вторинних і поглинених електронів, які використовуються для формування зображення поверхні зразка. Ці сигнали вловлюються детекторами. На схемі РЕМ (рис. 1.3) показано тільки один тип детектора із можливого набору, який використовується для реєстрації вторинних електронів (13). У детекторі потік електронів перетворюється на електричний сигнал (струм). Проходження струму

випромінювання матеріалу сцинтилятора, яке по світловоду (3) потрапляє на фотопомножувач (4), де перетворюється на електричний сигнал. Потужність цього сигналу, а отже, яскравість відповідної точки на екрані, за вторинних електронів визначається топографічним контрастом. Характерна особливість топографічного контрасту в РЕМ – підвищена яскравість зображення гострих вершин і виступів рельєфу поверхні зразка, обумовлена збільшенням виходу електронів із цих ділянок.

Висока роздільна здатність РЕМ під час роботи в режимі реєстрації вторинних електронів є причиною того, що саме він використовується при вивченні топографії поверхні (поверхні зламу, протравленого шліфа й ін.). При формуванні зображення в режимі вторинних електронів можлива поява композиційного контрасту. Проте він незначний.

Для реєстрації відбитих електронів можуть використовуватися різні типи детекторів, у тому числі й розглянутий (рис. 1.4), проте з деякими змінами. Це обумовлено тим, що відбиті електрони мають високу енергію, рухаються

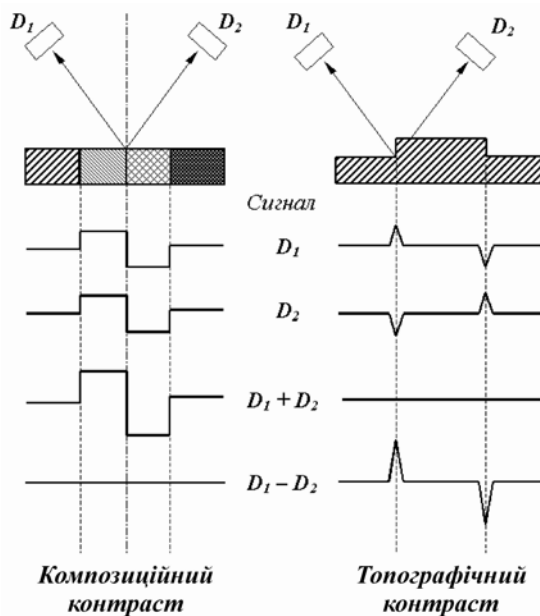


Рис. 1.5. Використання парного детектора (D_1 та D_2) для розділення композиційного та топографічного контрастів

прямолінійно, не відхиляються слабким електричним полем як вторинні електрони. Тому немає необхідності використовувати в детекторі високу напругу й, отже, колектор. Ефективність збору відбитих електронів залежить від кута нахилу детектора до поверхні генерації електронів і відстані між ними.

Зображення у відбитих електронах дозволяє визначити кількість фаз у матеріалі, спостерігати мікроструктуру матеріалу без попереднього

травлення шліфа й ін. Виявлення мікроструктури стає можливим, оскільки хімічний склад зерен відрізняється від хімічного складу їх меж.

У випадку, коли поверхня зразка має яскраво виражені нерівності, додатково до композиційного виникає топографічний контраст. Для розділення композиційного та топографічного контрастів застосовують два детектори відбитих електронів (Еверхарта-Торнлі).

На рис. 1.5 показано приклад розділення контрастів. У разі складання сигналів детекторів D1 і D2 підсилюється композиційний і усувається топографічний контраст. При відніманні сигналів анулюється композиційний контраст і посилюється топографічний.

Під час отримання зображення в поглинених електронах сигналом служить струм поглинених електронів, який дорівнює струму первинних електронів за вирахуванням струму відбитих і вторинних електронів. Унаслідок він залежить від кількості емітованих відбитих і вторинних електронів. Відповідно у сигналі присутні як композиційна, так і топографічна складова, причому вони не розділяються.

При скануванні зонда по поверхні зразка, що має хімічну неоднорідність і сильно виражений рельєф, інтенсивність сигналу змінюється. Для уловлювання сигналу спеціальний детектор не потрібен. Його роль виконує зразок, у якому виникають поглинені електрони. Потік поглинених електронів тільки підсилюється, а потім передається у блок зображення. Цей метод широко використовувався в ранніх конструкціях скануючих мікроскопів.

Сигнали, перетворені детектором на електричний струм, після посилення служать для модуляції яскравості точок на екрані. Формування зображення поверхні об'єкту на екрані відбувається таким чином. За допомогою відхиляючих котушок (7) сканують тонко сфокусований зонд по поверхні зразка (рис. 1.3). Сканування здійснюється уздовж лінії. Сукупність паралельних ліній (растр) дає уявлення про площу об'єкту. Генератор розгортки (16), сполучений із відхиляючими котушками та монітором, забезпечує синхронність пересування електронного зонда по поверхні зразка й

електронного променя по екрану. Завдяки цьому, кожна точка на зразку відповідає певній точці на екрані. У свою чергу, яскравість точки на екрані визначається інтенсивністю сигналу, що поступає від відповідної точки зразка.

Сукупність сигналів різної інтенсивності утворює контраст яскравості (зображення) на екрані трубки. Збільшення РЕМ визначається співвідношенням амплітуд розгортки променя по екрану (L) і зонда по поверхні зразка (l) та дорівнює L/l . Оскільки максимальна довжина розгортки L на екрані фіксована, то підвищення збільшення мікроскопа досягається шляхом зменшення l . Амплітуда коливання зонда змінюється шляхом зміни струму в відхиляючих котушках за допомогою блоку управління збільшенням (17). Звично робочий діапазон збільшень, який забезпечує високу чіткість зображення поверхні, становить $10 \div 50000$. Збільшення, що перевищує максимальне корисне збільшення мікроскопа, використовується тільки для його фокусування.

1.3. Підготовка об'єктів для досліджень і вимоги до них

У РЕМ можуть досліджуватися як шліфи, так і поверхні об'єктів без попередньої підготовки. Виготовлення шліфів для РЕМ здійснюється як і для металографічного дослідження. Проте є деякі особливості. Велика глибина різкості зображення в РЕМ дозволяє одержувати додаткову інформацію завдяки можливості глибокого травлення шліфів. А при отриманні зображень у відбитих електронах шліфи взагалі не травлять. Розміри зразків для РЕМ визначаються габаритами камери мікроскопа. Зразки повинні бути електропровідними. Для забезпечення їхнього електричного контакту з предметним столиком і для фіксації при його нахилі використовують спеціальні струмопровідні клеї. За дослідження діелектриків, які не проводять струм, на їхню поверхню напиленням наносять тонку електропровідну плівку золота, графіту тощо. Під час роботи з органічними матеріалами потрібно враховувати, що при тривалому контакті зонда зі зразком можливе його термічне руйнування.

Перед дослідженням зразки повинні бути ретельно очищені, щоб не утворювалися газоподібні продукти, які ускладнюють отримання необхідного вакууму при відкачуванні мікроскопа та забруднюють його колону. Рекомендується очищення зразків у відповідних розчинниках із використанням ультразвуку. Під час проведення топографічних досліджень не можна допускати окислення поверхонь зламу.

1.4. Технічні можливості растрового електронного мікроскопа

Мікроскоп дозволяє:

1. Безпосередньо досліджувати великі площі та деталі поверхонь на масивних зразках у широкому діапазоні збільшень від 10 до 50000 і вище з достатньо високим розділенням. При цьому не потрібні, як для ПЕМ, складні та тривалі операції з виготовлення спеціальних об'єктів – реплік, прозорих для електронного променя. Виключається також можливість похибок внаслідок деформації реплік при знятті їх з об'єкту чи дії електронного променя.

2. У РЕМ можна досліджувати загальний характер структури всієї поверхні об'єкту за малих збільшень і детально вивчати будь-яку її ділянку за великих збільшень. При цьому відпадає необхідність розробки так званих прицільних методів. Перехід від малих збільшень до великих у РЕМ здійснюється швидко та просто. Можливість швидкої зміни збільшення у процесі роботи мікроскопа від 10 до 50000 дозволяє легко встановлювати корисне збільшення. Воно визначається як

$$M_{\text{кор}} = 200 \text{ мкм}/d,$$

де d – діаметр відповідного елементу зображення в мкм. Потрібно також мати на увазі, що зображення буде точно сфокусовано, якщо ділянка зондування пучка по поверхні зразка менша за розмір елементу зображення.

3. РЕМ має велику глибину фокусу, що дозволяє спостерігати об'ємне зображення структури з можливістю її кількісної оцінки. Є умови прямого

вивчення структури поверхонь із сильно розвиненим рельєфом, наприклад, зламів.

4. РЕМ звичайно забезпечений мікроаналізатором хімічного складу, що діє у рентгенівському діапазоні та дозволяє одержувати повнішу інформацію про поверхневий шар об'єкта.

1.5. Область застосування растрового електронного мікроскопа

1. Висока роздільна здатність РЕМ робить доцільним його використання для дослідження мікроелементів структури: частинок іншої фази, ямок травлення, пор, а також вихідних ознак руйнування матеріалу при корозії, ерозії, зносі та інших наслідках зовнішньої дії. Сучасні РЕМ оснащено програмним забезпеченням, що допускає автоматизовану обробку зображень з оцінкою дисперсності, протяжності меж, форми та інших параметрів структури матеріалів. Можливість зміни збільшень у широкому діапазоні й велика глибина різкості значно спрощують дослідження поверхонь тонких об'єктів – торцевої поверхні тонкого листа, мікронного дроту та ін.

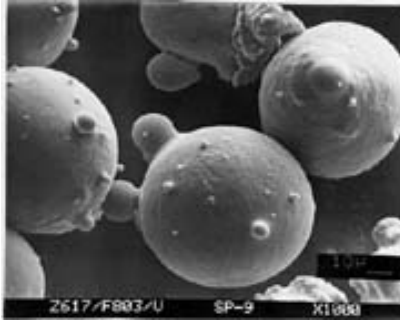
2. За допомогою РЕМ успішно вивчають порошки, в яких важливо оцінити морфологію частинок, їх дисперсність й інші параметри, які ґрунтуються на об'ємній інформації. Велика глибина фокусу РЕМ дозволяє виразно й одночасно спостерігати частинки порошку, що значно відрізняються за розмірами, наприклад, із радіусами 0,05 мкм і 1 мм. Велика кількість напівтонів на зображеннях, що одержуються в РЕМ, створює враження об'ємності та часто дозволяє правильно уявити просторову конфігурацію елементів структури. Для складніших випадків використовують метод стереопар, що забезпечує об'ємне зображення. Як приклад на рис. 1.6 подано фотографії порошків, які відрізняються за хімічним складом і технологією отримання.

3. РЕМ дозволяє вивчати пористу структуру високодисперсних порошкових матеріалів на різних стадіях термічної обробки (рис. 1.7).

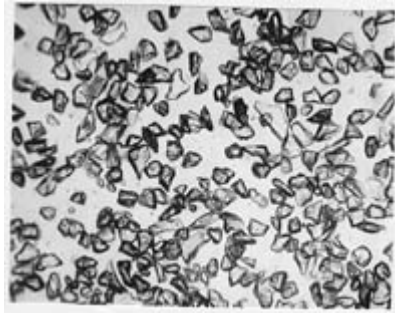
4. Ефект композиційного контрасту дозволяє спостерігати і співставляти за атомним номером фази, що є в зразку. Метод не вимагає попереднього травлення шліфа та дозволяє одночасно здійснювати локальний мікрорентгеноспектральний аналіз його хімічного складу. За композиційним контрастом виявляють межі зерен і, досліджуючи їх за допомогою мікроаналізатора, визначають характер розподілу елементів по перетину зерна та хімічний склад різних включень. Комп'ютерна система РЕМ із використанням банку даних дозволяє ідентифікувати фази за хімічним складом.

5. Для проведення фрактографічних досліджень також доцільно використовувати РЕМ. Такі дослідження дають інформацію про будову зламу. Він використовується для вивчення механізму руйнування матеріалів і виявлення причин поломки деталей і конструкцій при експлуатації, а також для визначення порогу холодноламкості матеріалів, пов'язаного з переходом від в'язкого до крихкого руйнування. РЕМ має автоматичний аналізатор зображень. ЕОМ у системі РЕМ дозволяє кількісно аналізувати зображення зламів методами математичної статистики, кореляційного аналізу тощо. Як приклад на рис. 1.8 показано різні злами.

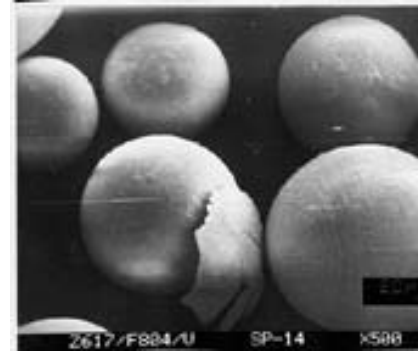
6. На РЕМ можливе отримання картин каналювання електронів, які дають унікальну інформацію про структуру матеріалів. Ефект каналювання, на якому ґрунтується цей метод, полягає в такому. Якщо первинні електрони при опроміненні кристалічного зразка рухаються між рядами атомів (по "каналах"), то вірогідність їхньої взаємодії з атомами мала, і вони проникають на велику глибину. У цьому випадку вихід вторинних електронів знижується, і на екрані виникає темна лінія. Змінюючи нахил зонда до поверхні зразка на різні кути, одержують картину каналювання електронів, яка є сіткою темних ліній, що перетинають світле поле в різних напрямках. Порівнюючи одержану картину з атласом зображень, розрахованих на ЕОМ, визначають кристалографічну орієнтацію зерен і



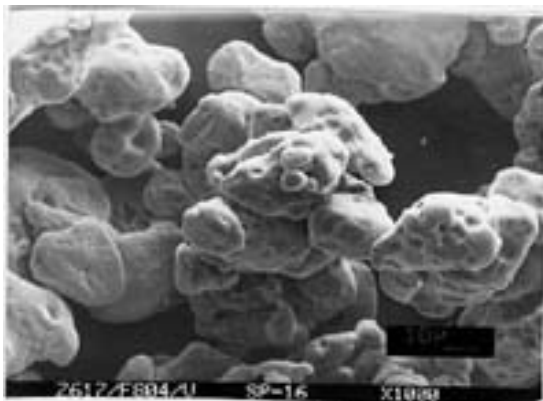
Сплав Ni-Co-
Cr-Al-Y,
розпилення в
інертному газі;
×1000



Al_2O_3 – механічне
подрібнення; ×150



Al_2O_3 –
спалювання розчину;
×500

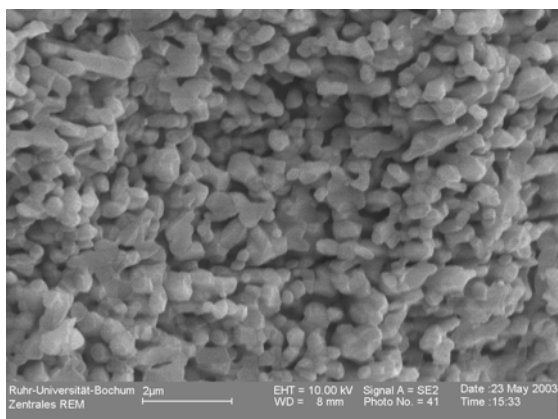


Cr-Ni, гідридний метод;
×1000

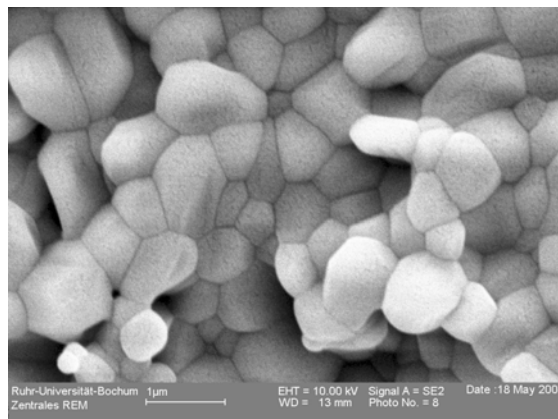


Дендрит Zn, порошок
одержано електрохімічним
осаджуванням

Рис. 1.6. Порошки



Початкова стадія

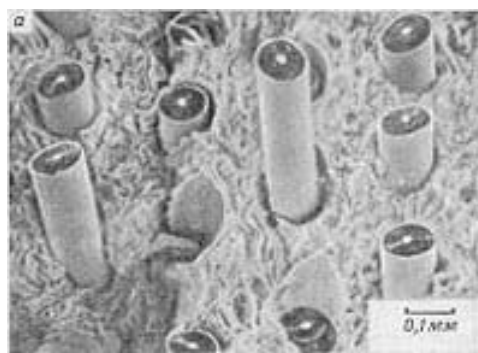


Кінцева стадія

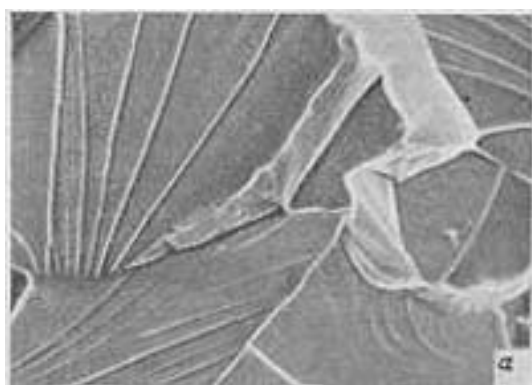
Рис. 1.7. Порошкові заготовки гідроксилапатиту на різних стадіях спікання



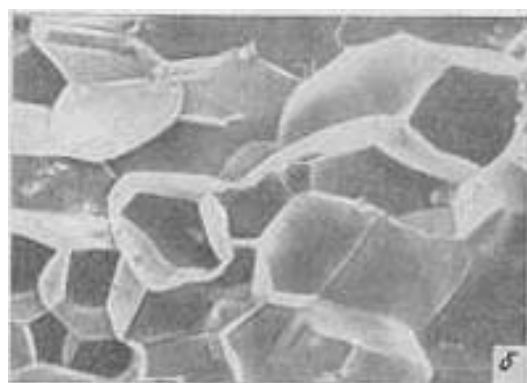
В'язкий утомний злам; $\times 100$



Злам композитного матеріалу; $\times 5$



Крихкий внутрішньозеренний злам;
 $\times 500$



Крихкий міжзеренний злам;
 $\times 100$

Рис. 1.8. Злами металів і композитів

параметри кристалічних ґраток. Із картин каналювання виявляють також дислокації, блокову структуру та ступінь її розорієнтації. Оскільки кожне зерно має певну картину каналювання, виникає *зернистий контраст*, який використовують для виявлення дисперсних фаз.

7. Для РЕМ розроблено приставки для отримання додаткової інформації про матеріали. Функціонування деяких ґрунтується на використанні ефектів, окреслених вище (рис. 1.2). Характеристичне рентгенівське випромінювання служить для оцінювання хімічного складу матеріалу, зокрема його локальних областей. Катодолюмінісценція дозволяє визначати включення та фазовий склад неметалічних і напівпровідникових матеріалів. Аналіз потоку електронів, які пройшли через зразок, дає уявлення про структуру фольги, подібно до ПЕМ. РЕМ дозволяє реєструвати магнітні поля та вивчати доменну структуру. Великі камери зразків у РЕМ дають можливість вмонтовувати в них пристосування для проведення унікальних досліджень. Завдяки таким пристосуванням і великій глибині фокусу у РЕМ вивчають кінетику різноманітних структурних процесів за дії механічних навантажень, магнітного й електричного полів, хімічних реактивів, нагрівання та охолодження. На сьогодні для РЕМ використовують близько 60 приставок різного призначення.

1.6. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи

1. Приготувати зразки: злам кераміки, та вихідний порошок на основі фосфатів кальцію, з якого було одержано цю кераміку.
2. Визначити корисне збільшення. Експериментально перевірити правильність розрахунку збільшення.
3. Оцінити роздільну здатність РЕМ залежно від прискорюючої напруги, атомного номера речовини об'єкту та діаметру зонда.
4. Дослідити морфологію вихідного порошку. Визначити дисперсність порошків.

5. Дослідити злам кераміки та визначити головний механізм її руйнування. Оцінити фазову однорідність поверхні зламу. У роботі використати топографічний і композиційний контрасти.

Контрольні запитання:

1. Фізичні основи растрової електронної мікроскопії.
2. Будова та принцип роботи РЕМ.
3. Формування зображення в РЕМ.
4. Пояснити, у який спосіб змінюється збільшення в растровому електронному мікроскопі.
5. Пояснити дію чинників, що визначають роздільну здатність РЕМ.
6. Основні дослідження з використанням РЕМ.

Література

1. Практическая растровая электронная микроскопия. – Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. М., Мир, 1974. – 364 с.
2. Пилянкевич А. Н. Электронные микроскопы. – Киев, 1976. – 262 с.
3. Практические методы в электронной микроскопии. – Под ред. Одри М. Глоэра. – Машиностроение, Лен. отделение, 1980. – 375 с.
4. Современная электронная микроскопия в исследовании вещества. – М., Наука, 1982. – 286 с.
5. Микроанализ и растровая электронная микроскопия. – Под ред. Ф. Морис, Л. Мени, Р. Тиксье. – М., Металлургия, 1985. – 408 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ МІКРОАНАЛІЗ

Мета роботи: *ознайомлення з роботою рентгенівського мікроаналізатора та якісний і кількісний фазові аналізи сплаву евтектичного складу.*

2.1. Загальні положення

Донедавна існуючі методи локального мікроаналізу хімічного складу речовин мали переважно якісний характер. Деякі методи кількісного аналізу (радіографія, локальний оптичний аналіз) мають обмежену «роздільну здатність» (ділянки з характерним розміром $\cong 100$ мікрон) і зазвичай не можуть бути застосовані для аналізу багатокomпонентних матеріалів.

У 1952 – 1953 р.р. було запропоновано новий метод локального аналізу хімічного складу за рентгенівським характеристичним спектром, який збуджується в мікрооб'ємі речовини, *рентгено-спектральний мікроаналіз*. Цей метод набув світового визнання, і на цей час важко назвати галузь науки чи техніки, де б його успішно не застосовували.

2.2. Основи методу

Рентгеноспектральний мікроаналіз ґрунтується на тих же принципах, що й емісійний аналіз у рентгенівському діапазоні. Для аналізу спектра в рентгеноспектральному мікроаналізаторі (РСМА) використовують два типи спектрометрів (безкристальний або з кристалом-аналізатором). Особливість РСМА в тому, що збудження первинного випромінювання здійснюється у

відносно малих об'ємах зразка дуже вузьким електронним пучком (зондом), подібним до того, який використовується в растрових електронних мікроскопах. При взаємодії електронного зонда зі зразком за певних умов збуджується рентгенівське випромінювання, яке можна розділити на *гальмівне* й *характеристичне* (рис. 2.1).

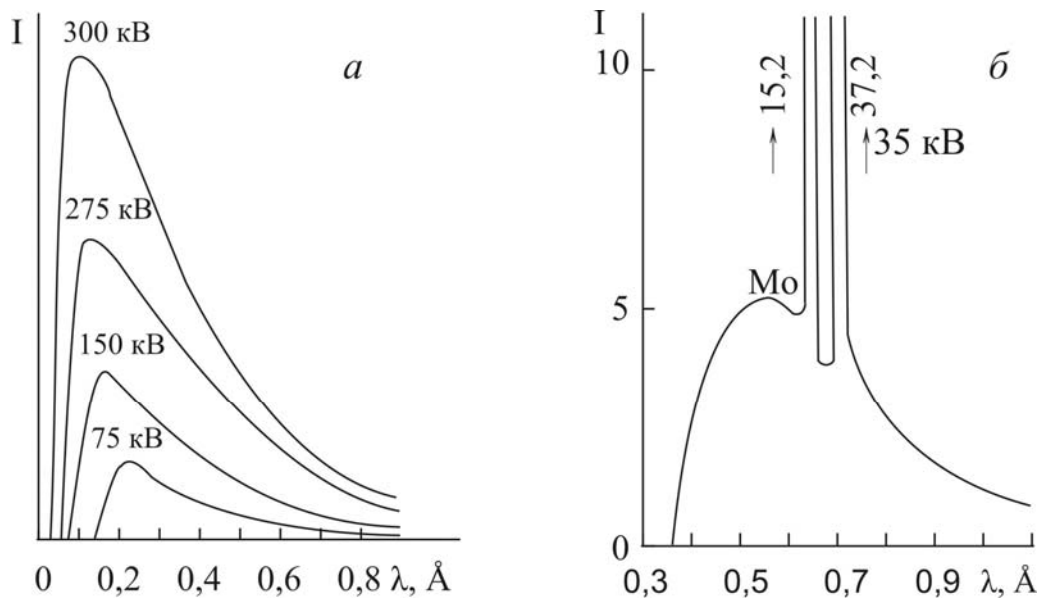


Рис. 2.1. Рентгенівський спектр: *а* – гальмівне та *б* – гальмівне й характеристичне випромінювання

Гальмівне рентгенівське випромінювання виникає внаслідок гальмування первинних електронів у електричному (кулонівському) полі атомів аналізованої речовини. Кінетична енергія первинних електронів у цьому випадку повністю або частково перетворюється на енергію рентгенівського випромінювання. Унаслідок чого випромінювання має широкий спектр енергій від нуля до властивості падаючому електрону, чому й називається ще *неперервним* (або *білим*). За рентгеноспектрального мікроаналізу гальмівне випромінювання небажане, оскільки робить основний вклад у збільшення рівня фону. У зв'язку з цим, є необхідність оптимізації умов збудження випромінювання для одержання найбільш високого співвідношення сигнал/фон, а отже, збільшення *чутливості* приладу.

Під час проникнення первинних електронів у зразок вони гальмуються не

тільки електричним полем атомів, але й унаслідок безпосереднього зіткнення з електронами атомів. Первинні електрони можуть вибивати електрони з внутрішніх К-, L- або M-оболонки, що переводить іонізовані атоми в енергетично збуджений стан. Вакансії, які утворюються в оболонках, заповнюються електронами з більш високих енергетичних рівнів. У результаті при переході атома зі збудженого в основний стан надлишкова енергія виділяється як кванти рентгенівського випромінювання.

Оскільки енергія породженого кванта залежить тільки від енергії електронних рівнів, які беруть участь у процесі, а вони є характерними для кожного елемента, виникає характеристичне рентгенівське випромінювання. Виходячи з того, що кожний атом має обмежену кількість рівнів, між якими можливі переходи, характеристичне рентгенівське випромінювання дає дискретний лінійчастий спектр. Як приклад на рис. 2.2 показано фрагмент конкретного спектра. Рентгенівські лінії, що виникають при переходах електронів на однойменну оболонку, формують одну спектральну серію (K-, L-, M- і т. д. серії).

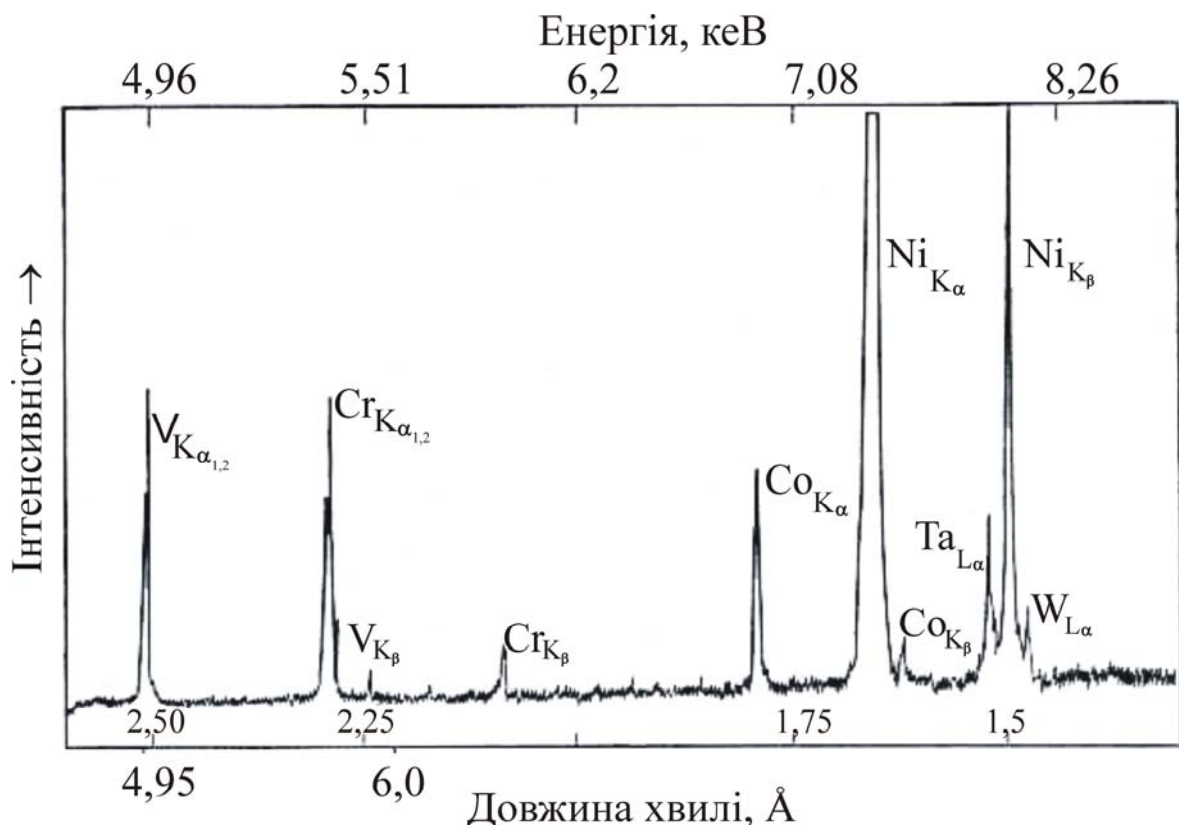


Рис. 2.2. Фрагмент рентгенівського спектра при мікроаналізі

В основу аналізу рентгенівських спектрів покладено закон Мозлі $\lambda \approx \frac{1}{z^2}$ і формулу Вульфа-Брегга $2d \sin \theta = n\lambda$, де λ – довжина хвилі лінії характеристичного спектра, z – атомний номер елемента, d – міжплощинна відстань кристала-аналізатора, θ – кут, під яким випромінювання ковзає до атомних площин кристала й відбивається від них, n – порядок відбивання.

Використання зазначених співвідношень дозволяє за виділеними лініями визначити хімічні елементи, присутні в мікрооб'ємі, тобто виконати *якісний* рентгено-хімічний аналіз. А додаткове вимірювання інтенсивностей ліній спектра, які в першому наближенні пропорційні концентрації елементів у мікрооб'ємі, дозволяє провести також *кількісний* рентгено-хімічний аналіз.

2.3. Принцип дії рентгенівського мікроаналізатора

Розроблено рентгенівські спектрометри різного типу. Якщо спектрометр визначає інтенсивність випромінювання J як функцію довжини хвилі λ , то його зараховують до типу *спектрометрів хвильової дисперсії* (СХД); а якщо представляє J як функцію енергії E , то це *енергетичний дисперсійний спектрометр* (ЕДС).

У спектрометрах хвильової дисперсії рентгенівське випромінювання, збуджене в зразку, падає на кристал-аналізатор і «відбивається» від нього під різними кутами θ залежно від довжини хвилі λ відповідно до закону Вульфа-Брегга. Відбите випромінювання реєструється пропорційним лічильником. За допомогою спектрометра можна визначити елементи з порядковими номерами від $Z = 4$ (Be) до $Z = 92$ (U). Це вимагає реєстрації випромінювань із великим інтервалом довжин хвиль і, відповідно, застосування кристалів, які легко замінювати.

Основою енергетичного дисперсійного спектрометра є напівпровідниковий детектор. Сигнал із детектора подається у багатоканальний

аналізатор; це дозволяє реєструвати й розглядати на екрані монітора спектр, який включає максимуми від усіх елементів, які входять у зразок.

Великою перевагою ЕДС є те, що енергія всіх падаючих квантів може бути визначена одночасно. У результаті, для зняття рентгенівського спектра потрібно лише кілька хвилин, а при роботі зі СХД на цю ж операцію необхідна одна або кілька годин. Недоліком ЕДС є приблизно на порядок менше енергетичне розділення порівняно зі СХД і можливість ідентифікації тільки елементів, які починаються з порядкового номера $Z = 11$ (Na).

Рентгенівський мікроаналізатор, який використовується в даній роботі, є досить складним приладом (рис. 2.3). У ньому для формування електронного пучка (зонда) застосовується електронно-оптична система, що складається з електронної гармати та двох електромагнітних лінз. Електронна гармата є джерелом електронів, а лінзи формують зменшене до ~ 1 мкм зображення цього джерела. Електронний зонд направляється на досліджувану мікроділянку зразка. Останній знаходиться на спеціальному столику в камері зразків. На цьому столику зразок може пересуватися під електронним пучком так, що під пучок можна підвести будь-яку ділянку поверхні. Ділянка вибирається за допомогою оптичного мікроскопа, вмонтованого в камеру зразків.

Розкладання рентгенівського випромінювання у спектр відбувається у спектрометрах, що включають диспергуючий елемент і приймач випромінювання (рис. 2.4). Як диспергуючий елемент використовуються тонкі пластинки монокристалів із міжплощинними віддалями, що відповідають інтервалу довжин хвиль, або багат шарові плівкові аналізатори. Для приймачів випромінювання використовують сцинтиляційний або пропорційний лічильники. Для виділення певної лінії кристал пересувається по колу фокусування – колу Роуланда (змінюється кут θ); синхронно по цьому колу з подвійною кутовою швидкістю

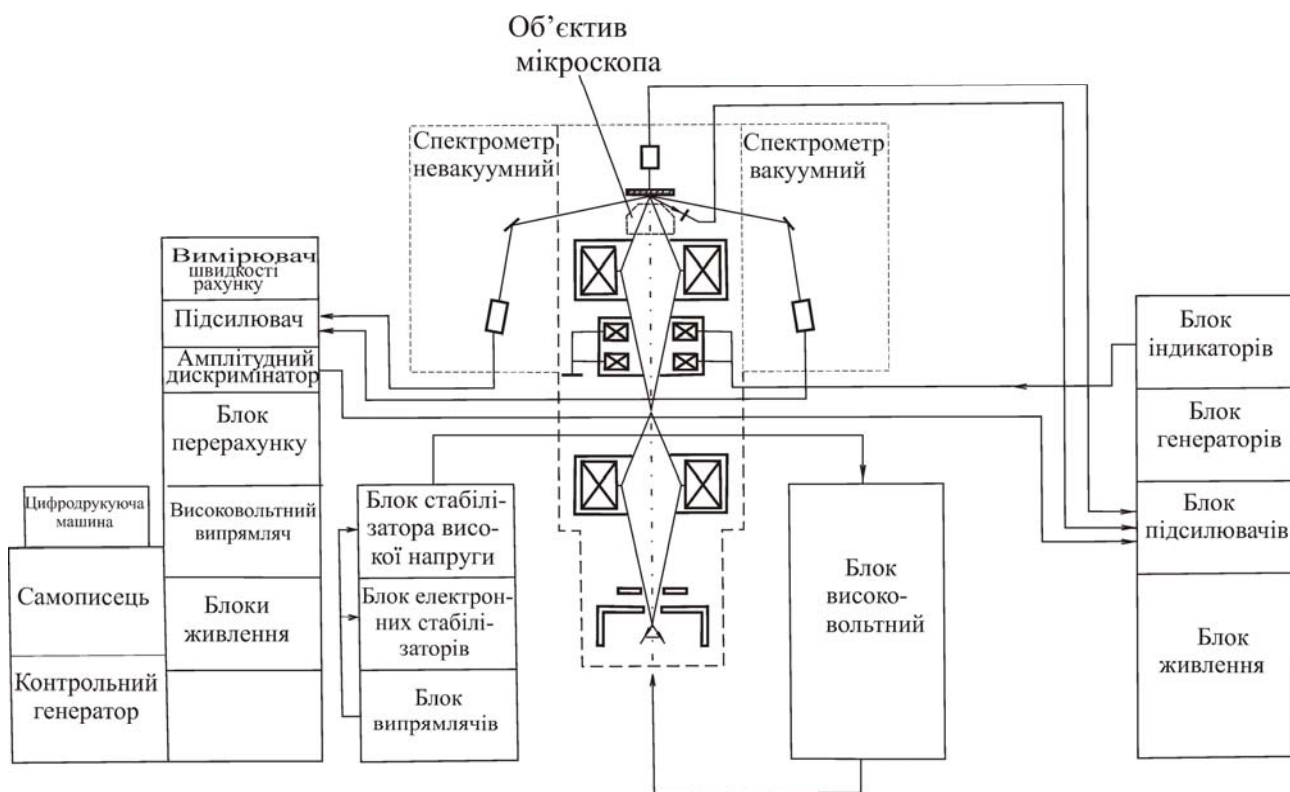


Рис. 2.3. Функціональна блок-схема мікроаналізатора MAP-2

рухається приймач випромінювання. Камера зразків і спектрометри змонтовані так, що джерело рентгенівського випромінювання (точка попадання електронів на зразок) також перебуває на колі Роуланда. Сигнал із приймача випромінювання після підсилення надходить у лічильно-реєструючий пристрій, за допомогою якого можна підрахувати кількість рентгенівських квантів тієї чи іншої лінії спектра, що випромінюються за певний час. Порівнюючи цей сигнал із сигналом від еталона, можна визначити концентрацію елемента, яким цікавляться.

Пересуваючи зразок під електронним пучком, можна простежити за зміною концентрації (уздовж лінії переміщення) елемента, на сигнал від якого настроєний спектрометр.



Рис. 2.4. Принципова схема спектрометра хвильової дисперсії

Перед початком вимірювання в мікроаналізаторі створюється високий вакуум, необхідний із декількох причин. Джерелом електронів є вольфрамова нитка, розжарена до високої температури. За відсутності вакууму, вона б одразу згоріла. Щоб уникнути розсіювання, на шляху електронного пучка до зразка не повинно бути частинок повітря. Нарешті, при аналізі легких елементів також необхідний вакуум, тому що м'яке рентгенівське випромінювання дуже поглинається частинками повітря. Тому всі мікроаналізатори укомплектовані системою відкачки, куди входять форвакуумний і високовакуумний насоси.

2.4. Технічні можливості мікроаналізатора

Рентгеноспектральним мікроаналізом не можна визначити в складі речовини легкі елементи з порядковим номером $Z < 4$. Виникають також труднощі з виявленням елементів, коли на лінії К-серії одного елемента накладаються лінії L- або М-серій іншого елемента.

Наприклад, на лінію K_L азоту практично накладається лінія L_j титану. У цьому випадку прилад зареєструє сумарну інтенсивність випромінювання, що приведе до похибки у визначенні концентрації азоту в зразку.

Важливою характеристикою та перевагою рентгеноспектрального мікроаналізу є його локальність, тобто об'єм речовини, у якому збуджується характеристичне рентгенівське випромінювання. Він переважно визначається діаметром електронного зонда на зразку та залежить від напруги прискорення і хімічного складу зразка. Діаметр зонда звичайно становить від 0,1 до 0,5 мкм. Для одержання надійних результатів кількісного аналізу потрібно, щоб досліджуваний об'єкт мав розміри не менше 5 мкм.

Чутливість методу (границя виявлення) оцінюється як частка елемента в масових відсотках, яка ще може бути виявлена в даному об'єкті. Як зазначалося, вона залежить від відношення інтенсивності сигналу до рівня фону, тобто від обраної для аналізу серії рентгенівських ліній, а також тривалості вимірювання, величини напруги прискорення та значною мірою від хімічного складу зразка. Найкращий варіант аналізу, коли визначається вміст елемента з більшим порядковим номером Z у матриці з малим Z . У цілому можна вважати, що для елементів із $Z > 10$ досягається границя виявлення на рівні 0,01% (за масою) і нижче. Для елементів із меншими значеннями Z вона становить тільки 0,1% (за масою). Точність кількісного аналізу визначається інструментальними похибками, а також точністю внесення поправок і звичайно становить 1–5 %.

Похибка, що вноситься коректуючим розрахунком поправок, є систематичною та залишається постійною. Інструментальні похибки, що виникають безпосередньо в процесі вимірювання, визначають ступінь відтворення аналізу. Зокрема, на ці похибки впливають такі фактори: точність установки кута θ спектрометра, що відповідає максимуму інтенсивності рентгенівського випромінювання; стабільність роботи електроніки; статистика імпульсів; якість підготовки шліфа; процеси дифузії й випаровування при електронному бомбардуванні зразка; накладення ліній спектра; правильність установки рівня фону.

Залежно від задачі дослідження можна проводити аналіз речовини в точці, а скануванням – уздовж обраної лінії, або по ділянці мікрошліфа. Аналіз

розподілу елементів може бути виконаний у *якісному, напівкількісному та кількісному виглядах*.

При якісному аналізі визначається тип елементів, що входять до складу досліджуваної ділянки зразка. Якщо зразок має кілька фаз (ділянок), хімічний склад яких невідомий, то виконується якісний аналіз кожної фази.

Якісний аналіз звичайно проводиться для визначення характеру розподілу елементів по площі шліфа. Це реалізується шляхом одержання рентгенівського растрового зображення, аналогічно до формування зображення у вторинних електронах РЕМ. У той момент, коли сигнал, що свідчить про наявність того чи іншого елемента, надходить на кінескоп приладу, на екрані з'являється точка, що світиться. Густина точок є орієнтовною мірою концентрації досліджуваного елемента. За цими даними можна приблизно судити про склад різних ділянок шліфа, зокрема, про розподіл елементів у границях зерен, склад інших фаз і т. д. На жаль, *малі кількості елементів цим методом виявити не можна*, тому що при скануванні тривалість реєстрації в кожній точці невелика, що зумовлює похибку при підрахунку. Після якісного аналізу часто проводять кількісний аналіз в обраних точках. За отриманими даними можна визначати тип фази, виходячи з її хімічного складу.

Напівкількісний аналіз роблять, якщо потрібно визначити розподіл елементів уздовж ліній (лінійний аналіз). Він виконується скануванням поверхні зразка електронним променем у заданому напрямку з одночасним одержанням на екрані діаграми зміни інтенсивності рентгенівського випромінювання й, отже, концентрації елемента, що аналізується. При використанні відповідних еталонів, можна задати масштаб концентрації, що дозволяє напівкількісно оцінити зміну концентрації. У сучасних мікроаналізаторах лінійний аналіз виконується майже виключно методом покрокового сканування, тобто шляхом послідовного проведення аналізу в окремих точках.

Кількісний аналіз здійснюється в точці. Для його проведення підбираються певні умови, що забезпечують високу чутливість і точність аналізу.

2.5. Підготовка зразків

Оскільки діаметр електронного зонда становить ~ 1 мкм, а об'єм випромінюючої області – декілька мкм³, то дуже важливу роль при мікроаналізі має якість зразка й стандарту. Для одержання надійних результатів необхідно старанно готувати зразки. Поверхня, що аналізується, повинна бути зовсім плоскою, тобто добре відполірованою. Такий результат одержують при поліруванні алмазною пастою, адже полірування з окисом алюмінію або електрополіровка призводять до утворення нерівної поверхні. Травлення ж може змінити склад поверхневого шару.

Зразки також повинні бути провідними для запобігання нагромадження тепла й електричних зарядів. Під час аналізу непровідних зразків їхню поверхню покривають тонким (~ 200 Å) провідним шаром (Al, Cu, C) методом термічного напилення. Зрозуміло, що напилення треба провадити одночасно на зразок і на стандарт, хоча така тонка плівка дає дуже малу похибку при кількісному аналізі. Як стандарти на практиці звичайно використовують вельми чисті хімічні елементи, сполуки або сплави з відомим вмістом досліджуваного елемента. При цьому стандартний зразок повинен бути, як зазначалося, добре відполірованим, а також гомогенним і не змінювати свій склад у вакуумі та при електронному бомбардуванні.

У стандарті та зразку не завжди однаковий характер хімічного зв'язку між атомами. У таких випадках можливі хімічні зміщення однойменних ліній від елемента в стандарті та зразку.

При дослідженні ізоляторів, напівпровідників і біологічних зразків необхідно також враховувати нагрівання зразків під впливом електронного зонда. Дослідження показали, що навіть при напиленому шарі металу

температура таких зразків під плівкою може підвищуватися на декілька сотень градусів. Чим товстіша напилена плівка, тим нижча температура зразка.

Якщо зразок містить воду, то його провідність буде достатньою для стікання заряду; у цьому випадку біологічні матеріали можна вивчати без нанесення покриттів.

2.6. Кількісний аналіз

Рентгеноспектральний мікроаналіз дозволяє визначити хімічний склад зразка в інтервалі концентрацій від 0,01 до 100 % із точністю ± 2 % за умови, що вимірювання інтенсивності рентгенівського випромінювання проводиться дуже ретельно та при переводі величин цієї інтенсивності в вагові відсотки вводяться відповідні поправки.

2.6.1. Техніка вимірювання та обробка результатів

Для визначення концентрації елемента спектрометр настраюють на максимум інтенсивності випромінювання цього елемента в еталоні й вимірюється кількість імпульсів у цьому максимумі. Потім, не змінюючи настройки спектрометра, під зонд підводиться досліджуваний зразок і також вимірюється кількість імпульсів від зразка. Після цього як від еталона, так і від зразка вимірюється кількість імпульсів фону. Інтенсивність фону визначається при зміщенні спектрометра на 1° від положення, що відповідає максимуму інтенсивності характеристичної лінії. При цьому слід ретельно перевіряти, щоб новому положенню не відповідали максимуми інших, близько розташованих рентгенівських ліній.

Для досягнення найбільшої точності вимірювання інтенсивності рентгенівського випромінювання варто провадити аналіз по точках.

Найчастіше як еталон використовують чисті елементи. У деяких випадках

використовуються калібрувальні криві, отримані від декількох стандартів із заздалегідь відомою концентрацією досліджуваного елемента.

Після таких процедур вимірювання інтенсивності з вирахуванням фону, вагова концентрація C_A елемента A пов'язана з амплітудним значенням інтенсивності лінії від зразка J_A та від еталона J_{100} співвідношенням:

$$\frac{J_A}{J_{100A}} = K_A = C_A \times \text{поправкові коефіцієнти}.$$

У найпростішому випадку, коли поправок не потрібно, тобто калібрувальна крива лінійна, $K_A = C_A$.

А в загальному випадку під час кількісного аналізу враховуються поправки на атомний номер, поглинання та сенсibilізовану флуоресценцію.

Поправка на атомний номер

Ця поправка вводиться, коли номери основного й легуючого елементів відрізняються більше ніж на 4 одиниці. Якщо вимірюється концентрація важкого елемента в матриці легкого елемента з малим Z , вплив атомного номера проявляється у зменшенні інтенсивності рентгенівського випромінювання. Коли ж, навпаки, визначається вміст легкого елемента в матриці важкого, то інтенсивність рентгенівського випромінювання підвищується. За великої різниці атомних номерів цей ефект може бути значним. Але звичайно поправка на атомний номер є найменш істотною з трьох зазначених.

При врахуванні цієї поправки зв'язок концентрації з інтенсивністю запишеться

$$\text{як } K_A = C_A \frac{F_A}{F_{100A}},$$

де F_A – поправка на атомний номер зразка, а F_{100A} – поправка на атомний номер еталону.

Поправка на поглинання

Ця поправка є найбільш важливою. Рентгенівські промені, що генеруються всередині зразка, при проходженні через нього частково

поглинаються. Якщо досліджуваний елемент знаходиться в матриці з високим значенням коефіцієнта поглинання, то інтенсивність рентгенівського випромінювання буде нижчою, ніж тоді, коли він є в матриці з низьким значенням коефіцієнта поглинання, і відносна інтенсивність буде меншою за ту, яка була б при даному ваговому вмісті елемента. Концентрація з урахуванням цієї поправки буде:

$$K_A = C_A \frac{f_A}{f_{100A}},$$

де f_A – поправка на поглинання зразка, а f_{100A} – поправка на поглинання еталону.

Сенсибілізована флуоресценція

У випадку, коли пучок електронів збуджує характеристичне рентгенівське випромінювання одразу двох елементів A та B , що знаходяться в зразку, може спостерігатися сенсибілізована флуоресценція. Якщо випромінювання елемента B має достатню енергію, то при його поглинанні атомами елемента A може виникати характеристичне випромінювання елемента A . Внаслідок буде спостерігатися більш висока інтенсивність рентгенівського випромінювання елемента A .

Ця поправка дуже мала, якщо $Z_A - Z_B$ більше 10 або якщо Z_B менше 20. З

урахуванням цієї поправки, $K_A = C_A \left(1 + \frac{I_f}{I_A} \right),$

де I_f – поправка на сенсибілізовану флуоресценцію зразка, а I_A – поправка на сенсибілізовану флуоресценцію еталону.

Поеднуючи всі три поправки, одержимо загальну формулу, що пов'язує величину відносної інтенсивності рентгенівських променів із концентрацією елемента:

$$K_A = C_A \left(\frac{F_A}{F_{100A}} \right) \left(\frac{f_A}{f_{100A}} \right) \left(1 + \frac{I_f}{I_A} \right).$$

Усі три поправки, що записані тут у спрощеній формі, насправді дуже громіздкі. Розрахунок C_A за приведеною формулою вручну неможливий. Для

цього застосовують метод послідовних наближень, а розрахунки виконують тільки з ЕОМ.

На даний час запропоновано багато емпіричних методів урахування цих поправок, багато величин протабульовано, та все ж для обчислення поправок застосовуються, переважно, комп'ютерні програми.

Для напівкількісних розрахунків, або коли не потрібна дуже висока точність, C_A знаходять за простим співвідношенням:

$$C_A = \frac{J_A}{J_{100A}} = K_A.$$

2.7. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи

У процесі виконання лабораторної роботи визначають концентрацію олова та свинцю в зразку сплаву PbSn.

Для цього необхідно в тримач зразків помістити: флуоресцентний екран для настроювання електронного зонда (комірка №1); зразки чистого олова (комірка №2), чистого свинцю (комірка №3) та сплаву свинець-олово (комірка №4).

Увімкнення приладу. Вимірювання

На мікроаналізаторі увімкнути тумблер «увімкнення приладу». На табло режимів робіт засвітиться середня лампочка. Ручкою режиму робіт перевести режим роботи (за годинниковою стрілкою) у положення, коли засвітиться лампочка «В». У колону зразків напустити повітря. Відкрити верхній блок колони, покласти тримач зразків на столик зразків і закріпити його гвинтом. Увімкнути тумблер «механічний» насос, відкрити воду для охолодження дифузійного насоса та увімкнути тумблер «диф». У цьому режимі провадити відкачку 20–25 хв. Потім режим роботи перевести в положення «ПВК» – попередній вакуум у колоні. Перемикач вакуумметра перемкнути в положення «2». При показі вакуумметра 2–3 мВ, перевести режим роботи в положення «ПВС» – попередній вакуум у спектрометрі. За відкачки спектрометра до 2–3

мВ (положення перемикача вакуумметра встановити на «3»), перевести режим роботи в положення «ВВ» – високий вакуум. Перемикач вакуумметра поставити в положення «2».

Тумблер «шлюз» увімкнути вгору. При цьому відкриється віконце з целюлозної плівки, що з'єднує вакуумний спектрометр із камерою зразків. У цьому режимі установка відкачується до досягнення показань вакуумметра 10 мВ. На правому щитку увімкнути тумблер “живлення колони”. Відкрити вентиль газового балону для подачі аргонно-метанової суміші в газовий лічильник, включити лічильну стійку ССД.

Підвести під мікроскоп, умонтований у камеру зразків, флуоресцентний екран (комірка №1). Увімкнути тумблер “підсвічування зразка” та навести на різкість поверхню флуорекрану. Увімкнути тумблер “високе” та “розжарювання катода”. На екрані з'явиться світна пляма електронного зонда. За необхідності, відрегулювати його розмір ручкою “лінза II” – ”тонко”.

Концентрацію свинцю визначають лівим, не вакуумним спектрометром, використовуючи кристал кварцу ($13\bar{4}0$), а концентрацію олова – вакуумним спектрометром на диспергуючому елементі – кристалі кварцу ($10\bar{1}0$).

Свинець. Перемикач спектрометрів поставити в положення «лівий спектрометр». Підвести під мікроскоп комірку №3 зі свинцем. На шкалі «лівий спектрометр» виставити кут $29^{\circ} 58'$. Зі стійки ССД подати високу напругу («високе») на детектор лівого спектрометра (близько 2 кВ). На широкополосному підсилювачі УШ-1 перевести тумблер «підсилення грубо» в положення “1”. На інтенсиметрі стрілка відхилиться на якесь значення шкали. Шляхом настроювання кута домогтися максимального відхилення, тобто налаштувати прилад на максимум випромінювання лінії L_{α_1} свинцю. У такому положенні визначити кількість імпульсів за допомогою перерахункового пристрою ССД. За 2–3 значеннями обчислити середнє. Не змінюючи положення кута, підвести під зонд сплав і також зробити 2–3 виміри інтенсивності. Після цього, змістивши приймач (лічильник) уліво або вправо на

один градус, визначити величину фону також шляхом 2–3-разового вимірювання кількості імпульсів. Концентрацію свинцю знайти за співвідношенням

$$C_{\text{Pb}} = I_0/I_{\text{Pb}},$$

де I_0 – середнє значення інтенсивності випромінювання від зразка за вирахуванням фону;

I_{Pb} – середнє значення інтенсивності від свинцю за вирахуванням фону.

Олово. На УШ-1 тумблер «підсилення грубо» поставити в положення 0,1. Перемикач спектрометрів перевести в положення «правий спектрометр» – засвітиться лампочка «кварц». На правому спектрометрі рукояткою «зміна кута» виставити кут $26^{\circ} 02'$, що відповідає положенню L_{α_1} лінії олова. Підвести під мікроскоп комірку №2 з оловом. Як і для свинцю, визначити спочатку інтенсивність рентгенівського випромінювання олова, потім – зразка. Виміряти фон від олова та зразка, надалі визначити концентрацію олова в зразку.

Вимикання приладу. Вимкнути зонд (вимикачі “високе” та “розжарення катода”) на правому пульті. Вимкнути тумблер “висока напруга”, через який напруга подається на детектор (стійка ССД). Ручкою режиму робіт перейти в положення “ПВС” проти годинникової стрілки. Під час цього закриється шлюз; перемикач “шлюз” поставити в нижнє положення. Знову повернутися в режим “ВВ”. Виключити тумблер “диф” (насос). Перекрити газ у балоні. Виключити ССД (спочатку “анод”, через хвилину – “розжарення”). Форвакуумний насос залишити працювати 20–25 хв. до охолодження дифузійного насосу. Перевести рукоятку режиму роботи за годинниковою стрілкою до засвічення центральної лампочки. Виключити “живлення колони”. Ручку вакуумметра поставити в положення “0”. Виключити “механічний” насос. На задній стінці приладу кнопкою напустити повітря в цей насос. Закрити воду. Виключити прилад: поставити перемикач “вкл. приладу” вниз.

2.8. Контрольні запитання

1. Навіщо потрібний вакуум у колоні?
2. Для чого в приладі є невакуумний і вакуумний спектрометри?
3. Яке призначення кристал-аналізаторів?
4. Чому в даній роботі використовуються L-лінії спектру?
5. Які дослідження можна провадити за допомогою рентгенівського мікроаналізатора?

Література

1. Боровский И. Б., Водоватов Ф. Ф. и др. Локальные методы анализа материалов. – М.: Металлургия, 1973.
2. Приборы и методы физического металловедения. В.2. Под ред. Вейнберга Ф. – М.: Мир, 1974.
3. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. – М.: Мир, 1979.
4. Батырев В. А. Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ. – М.: Металлургия, 1982.
5. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т.2.– Под ред. Петрова В. И. – М.: Мир, 1984.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

ЕЛЕКТРОНОГРАФІЯ

Мета роботи: *визначення структури тонких металічних плівок і поверхні металографічних шліфів методом дифракції електронів високої енергії.*

Застосування електронів для дифракції починається з 1927 р., коли Девіссон і Джермер (Davisson and Germer) уперше показали, що, згідно з гіпотезою Де-Бройля, матеріальні частинки можуть поводитися як хвилі. Пов'язуючись із передовими роботами зазначених авторів у Америці та Томсона (G.P. Thomson) в Англії, ця галузь швидко розвивалася не тільки в напрямі фізичних досліджень, але й як практичний метод, який доповнював рентгенівський. Особливого значення він набув у дослідженні вельми тонких плівок і поверхневих шарів, завдяки чому посів важливе місце в багатьох академічних і промислових лабораторіях.

3.1. Фізичні засади метода

За Де-Бройлем, електрони, що рухаються, мають хвильові властивості, тобто здатні дифрагувати й інтерферувати. На цьому ґрунтується застосування електронних променів для мікроскопічного дослідження в електронному мікроскопі та для *електронографії* – дифракційного вивчення структури речовини у приладі для дифракції електронів – *електронографі*.

Довжина хвилі λ , що пов'язана з рухом електронів, визначається рівнянням

$$\lambda = \frac{h}{m\nu},$$

де h – постійна Планка, m – маса електрона, ν – його швидкість. Для

прискорення електронів використовують електричне поле. Залежно від різниці потенціалів U , яку проходять електрони, довжину хвилі (за умов, коли релятивістською поправкою можна знехтувати) знаходять із співвідношення

$$\lambda = \frac{12,2}{\sqrt{U}},$$

де U вимірюється у вольтах, а λ – в $\text{\AA}$.

Зазвичай у електронних мікроскопах і електронографах застосовують прискорюючу напругу 30–100 кВ, при цьому довжина хвилі знаходиться в межах 0,07–0,04 $\text{\AA}$.

Дифракція електронів, розсіяних кристалічною ґраткою, як і дифракція рентгенівських променів, описується рівнянням Вульфа-Брегга $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, де n – порядок відбивання, d_{hkl} – міжплощинні віддалі в ґратці, а θ – кут ковзання електронів. Ураховуючи малу довжину хвилі, а значить, малі кути дифракції 2θ , для першого порядку відбивання ($n = 1$) одержимо $\lambda \cong 2d_{hkl} \theta$ і $r_{hkl}/L = \tan 2\theta \cong 2\theta$, звідки

$$r_{hkl} = \frac{\lambda L}{d_{hkl}};$$

тут r_{hkl} – віддаль дифракційного (-ої) рефлексу (плями) від сліду первинного пучка, а L – віддаль від зразка до фотопластинки, зазвичай обидві віддалі вимірюються у мм (рис. 3.1).

Якщо зразок складається з безлічі хаотично орієнтованих кристаликів, то дифраговані електрони утворюють конуси променів, які перетинають екран (фотопластинку) за кільцями, діаметри яких дорівнюють D_{hkl} , а радіуси відповідно $r_{hkl} = D_{hkl}/2$. Наприклад, такий конус утворюється при обертанні вектора $O'P$ навколо вектора $O'O$. Вимірюючи r_{hkl} , легко знайти міжплощинні віддалі в кристалі

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{r_{hkl}}.$$

Однак ця формула незручна для практичного використання, бо величини λ та L важко визначити точно. Тому зазвичай прилад калібрують за дифракційною картиною відомої кристалічної речовини для необхідної довжини хвилі (прискорюючої напруги U). Калібрування зводиться до визначення так званої *сталі прилада (електронографа)*

$$C = \lambda L \text{ [мм} \cdot \text{\AA]}]$$

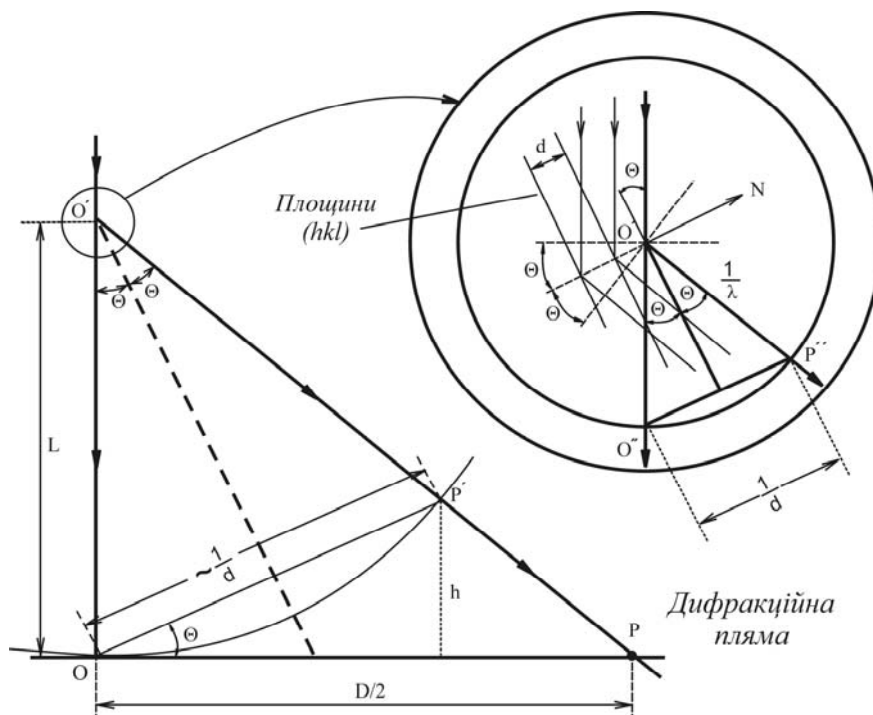


Рис. 3.1. Схема формування дифракційної картини

і подальшого її використанні для знаходження d_{hkl} у досліджуваній речовині за таких же умов дифракції (електронографування):

$$d_{hkl} = \frac{C}{r_{hkl}}.$$

Порівняно з рентгеноструктурним аналізом, точність визначення періодів кристалічної ґратки (на основі одержаних значень d_{hkl}) невелика, зазвичай вона нижча не менш як на порядок. Однак електронографічне дослідження має свої переваги. Так, інтенсивність дифракційних максимумів настільки велика, що дифракційну картину можна бачити на флуоресцентному екрані. Мала

довжина хвилі та велика інтенсивність дифракції дозволяє одержати різкі й інтенсивні рефлекси для набагато менших кристаликів і кількості досліджуваної речовини, як при рентгенографії. Чутливість електронографії до малих кількостей речовини дозволяє ефективно виявляти в зразках присутність кристалічних домішок, забруднень, поверхневих сполук тощо, які можуть дати власну дифракційну картину. Завдяки малій довжині хвилі електронів можна одержати багату дифракційну картину від об'єкта, що є монокристалічним або має мозаїчну будову, за його будь-якого розташування щодо первинного пучка.

Основними задачами електронографічного аналізу переважно є такі ж, як і для рентгеноструктурного: визначення кристалічної структури, фазовий аналіз і знаходження орієнтацій та текстури в зразках.

Внаслідок сильного поглинання електронів речовиною навіть при найбільшій енергії 100 кеВ, яка використовується у звичайній електронографії, вони не проникають у речовину більш як на декілька тисяч ангстрем. Тому об'єктами дослідження є шари, які за товщиною не перевищують 10^{-5} см. Вони або утворюються природним шляхом (наприклад, як окисні на поверхні твердих тіл), або виготовляються штучно. Шари різноманітних речовин товщиною $\leq 10^{-5}$ см, утворених різними способами, називаються *тонкими плівками* і є типовими об'єктами електронографії. Досліджуються також

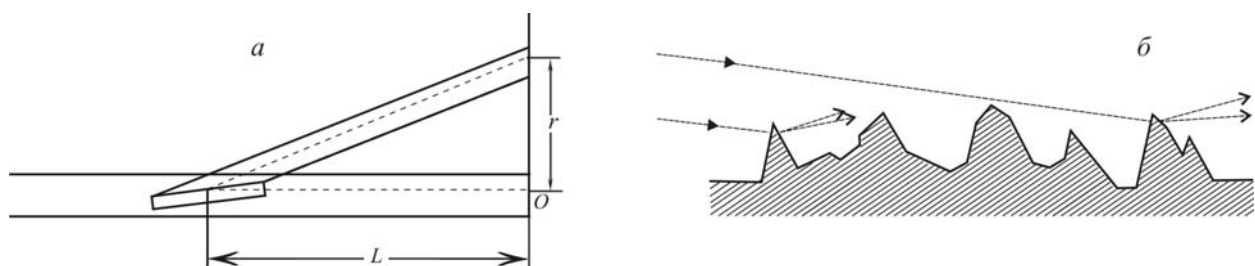


Рис. 3.2. Метод відбивання від плоского шліфа. *a* – хід електронних променів: *O* – положення первинного пучка на фотопластинці; *r* – радіус дифракційного кільця; *L* – віддаль зразок-фотопластинка. *б* – дифракція електронів від виступів поверхні

високодисперсні порошки, особливо останнім часом у зв'язку з бурхливим розвитком нанотехнологій.

У зв'язку з цим, розроблено два основних метода електронографування: “на проходження (просвічування)” та “на відбивання”. У першому випадку, як зазначалося, електрони проходять через тонкий об’єкт. У другому – дифракційну картину формує пучок електронів, який ковзає уздовж поверхні масивного зразка. При цьому найбільш імовірною є дифракція електронів від надтонких виступів на поверхні зразка. Тобто дифракція “на відбивання” насправді є дифракцією “на проходження” від надтонких утворень уздовж траєкторії пучка електронів на поверхні (рис. 3.2). Це дозволяє одержати дані про структуру поверхні реального твердого тіла.

Найчастіше для таких досліджень використовують плоскошліфовану поверхню або природні грані кристалів.

Шліфовка повинна бути вельми тонкою, бо при грубій дифракційні картини незадовільні. У випадку дослідження полікристалічних шліфів оптимальна ширина зразка, тобто довжина траєкторії пучка вздовж поверхні, повинна бути 8–10 мм. За меншої ширини дифракційні картини не дуже різкі, а при більшій – утворюється велика тінь від самого зразка, губляться внутрішні відбивання та слід первинного пучка.

Для дослідження граней монокристалів ширина зразка може бути значно меншою, наприклад, 3–4 мм.

3.2. Апаратура

Принципову схему серійного електронографа показано на рис. 3.3. Електрони в електронній гарматі 1 емітуються катодом прямого розжарення *A* та формуються в пучок прискорених електронів фокусуючим електродом *B* і анодом *B*.

До останніх прикладено прискорюючу напругу *U*. Основна частина електронного пучка, вирізаного діафрагмою в аноді, проходить уздовж оптичної осі приладу через систему магнітних лінз 2 та 3 та потрапляє на екран 5 для спостереження. Після останньої лінзи 3 він проходить через зразок 4, у

якому частина пучка дифрагує та дає бокові промені, симетричні до центрального. Саме ці промені утворюють дифракційні максимуми (плями, кільця, дуги тощо) на екрані. Після одержання візуального зображення екран зсувають із шляху пучка, і картину фотографують або записують за допомогою датчиків. Реєструючі засоби розташовані безпосередньо під екраном (на рис. 3.3 не показано).

Можливі три режими роботи електроннографа (рис. 3.3).

а) Схема роботи з однією лінзою. Це найпростіший варіант. У цьому випадку вмикається тільки лінза 3, і електронне зображення отвору анодної

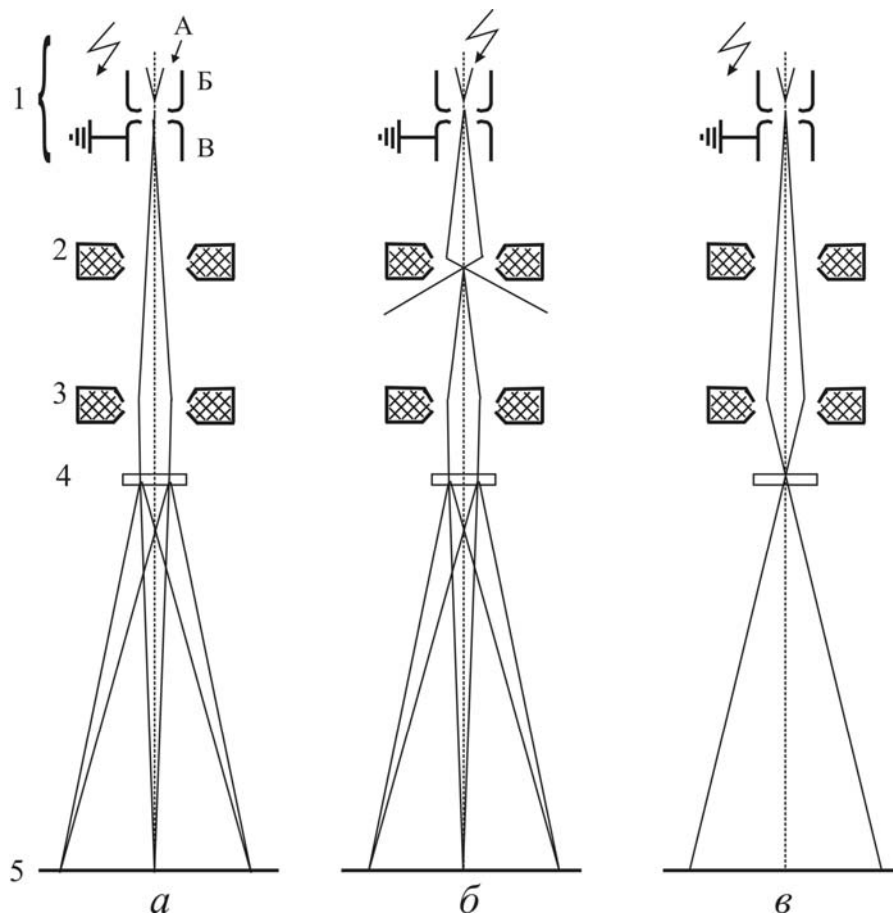


Рис. 3.3. Три схеми роботи електроннографа: *а* – з однією та *б* – двома магнітними лінзами; *в* – у режимі тіньового електронного мікроскопа

діафрагми фокусується на екран. Сфокусованими будуть також дифраговані промені. Зазвичай анодна діафрагма має діаметр не менший 0,1 мм. Оскільки лінза 3 працює як об'єктивна зі збільшенням $M \approx 1 : 1 = 1$, то приблизно такої ж ширини будуть дифракційні лінії.

б) *Схема роботи з двома лінзами.* При дослідженні речовин зі складною симетрією утворюється декілька десятків (а нерідко й до сотні) дифракційних ліній; вони розташовуються надто близько одна від одної, за більшістю перекриваються, й обробка електронограми вельми ускладнюється. У такому випадку необхідно збільшити роздільну здатність приладу. Остання покращується, якщо зменшити ширину дифракційних ліній.

Апаратурна ширина лінії зменшується при зменшенні зображення джерела електронів на екрані. Для цього використовують роботу обох лінз. Лінза 2 працює як конденсорна та формує зменшене зображення анодної діафрагми поблизу своєї фокальної площини (зазвичай “збільшення” лінзи $M_1 = 1/100 = 0,01$). Лінза 3 знову працює як об’єктивна та дає на екрані збільшене зображення мікронного джерела, утвореного лінзою 2. Переважно це збільшення $M_2 = 100/4 = 25$. Унаслідок загальне збільшення вихідного джерела електронів за роботи обох лінз є $M = M_1 \cdot M_2 = 0,01 \times 25 = 0,25$, тобто досягається зменшення його зображення. Для анодної діафрагми звичайним перерізом 0,15 мм це дає розмір пучка електронів на екрані, а отже апаратурну ширину дифракційних ліній, близько $0,15 \text{ мм} \times 0,25 \approx 0,04 \text{ мм}$. За умов незначних аберацій магнітних лінз і ретельному юстуванні електронографа можна реально одержати дифракційні картини з такою шириною ліній, у декілька десятків мікронів, тобто з високою роздільною здатністю.

в) *Схема тіньового електронного мікроскопа.* Як і в випадку а), за такої роботи ввімкнена тільки об’єктивна лінза 3. Але зображення джерела фокусується не на екран, а на вісь перед зразком. Тоді зразок пронизує розфокусований пучок електронів, який дає на екрані проєктивне (тіньове) зображення тієї частини зразка, через яку проходить. Пересуваючи зразок щодо пучка в горизонтальній площині, за допомогою такого тіньового електронного мікроскопа (переважно використовують збільшення 60–100 разів) легко знаходять ділянки, які викликають інтерес. Тоді лінзу 3 переводять у режим а) і одержують дифракційну картину.

3.3. Експериментальна частина

3.3.1. Приготування об'єктів для дифракції “на проходження”

У роботі пропонується визначити структуру тонкої металічної плівки. Таку плівку виготовляють за допомогою вакуумної установки (наприклад, серійної ВУП-2К) методом термічного випаровування та конденсації. Для цього невелику кількість металу (декілька *мг*) – наважку – зважують на аналітичних терезах, відкривають ковпак установки (див. Опис установки ВУП-2К) і кладуть у випаровувач. На певній віддалі від наважки (8–12 см) розташовують підкладку; найчастіше – це відколка (відколота частина) монокристала розчинної у воді солі (NaCl, KCl, KBr та ін.). Закривають ковпак, простір під ковпаком відкачують до вакууму $\sim 10^{-3}$ Па ($10^{-4} - 10^{-5}$ мм Hg), прогрівують (знегажують) підкладку внутрішнім нагрівником і, поступово розжарюючи нагрівач, випаровують наважку. Унаслідок, за умов зазначених типових маси наважки та віддалі наважка-підкладка, на поверхні відколки утворюється плівка з речовини наважки товщиною в декілька сотень ангстрем.

Для розрахунку товщини плівки ℓ (у *см*) можна застосувати формулу

$$\ell = \frac{m}{4\pi r^2 \rho},$$

де m – маса випареної наважки, *г*; r – віддаль від наважки (у випаровувачі) до підкладки (відколки), *см*; ρ – густина матеріалу, *г/см³*. Цю формулу використовують тільки для наближеної оцінки, оскільки вона передбачає рівномірний розподіл випаровування у просторі та однаковість густини речовини у наважці (табличні дані) та в плівці (вона зазвичай менша за табличну).

Плівку відокремлюють від підкладки шляхом розчинення солі у воді. Унаслідок, плівка впливає на поверхню води, її виловлюють на сітку, сушать і кладуть на предметний столик (тримач зразків) електронографа для дослідження.

3.3.2. Приготування об'єктів для дифракції “на відбивання”

Такі зразки зручно готувати як металографічні шліфи. Після травлення шліфа та його промивання для видалення залишків травника та випадкових забруднень, на половину шліфа наносять плівку-стандарт для визначення сталої приладу. Для цього найпростіше “зафарбувати” половину шліфа олівцем із грифелем м'якістю не менше 2М, тобто у такий спосіб нанести графітове покриття на частину поверхні. Можна також нанести на половину шліфа плівку-стандарт методом вакуумного випаровування і конденсації (див. 3.3.1). Для попередження забруднення поверхні усі операції слід робити швидко, щоби звести перебування щойно приготованого шліфа на повітрі до найменшого часу. Надалі шліф закріплюють у тримачі зразків, вводять у електроннограф і відкачують камеру об'єктів на вакуум.

Завдання

1. Дослідження на проходження

1. Виготовити плівку алюмінію товщиною близько 100 Å для використання як стандарту.
2. Виготовити тонку плівку досліджуваної речовини за такою ж методикою, як і плівку алюмінію.
3. Одержати дві електроннограми: від стандарту та досліджуваної плівки. Час між зніманням цих двох електроннограм звести до найменшого.
4. Обробити електроннограми. Експериментальні дані занести до таблиць 3.1 і 3.2*.

*При обробці електроннограм можна використати візуальний спосіб оцінки інтенсивностей ліній як найбільш простий. Для цього, як і в рентгенографії, використовується дев'ятибальна шкала, що непогано узгоджується з числовими значеннями:

Д.д.с. – 100	Д.с. – 70	С. – 36	Сер.с. – 18	Сер. – 11
Сер.сл. – 8	Сл. – 5	Д.сл. – 2	Д.д.сл. – 1	

(Д.д.с. – дуже, дуже сильна; Д.с. – дуже сильна; С. – сильна; Сер.с. – середньо-сильна; Сер. – середня; Сер.сл. – середньо слабка; Сл. – слабка; Д.сл. – дуже слабка; Д.д.сл. – дуже, дуже слабка).

Радіуси кілець вимірюють із можливою точністю. Початком відліку є слід первинного (недифрагованого) пучка, який зазвичай випаює точку в фотоемульсії. При використанні лінійки зі скошеним краєм вимірювання діаметрів можна робити з похибкою до 0,1 – 0,2 мм.

5. Визначити постійну приладу $C = \lambda L$ за умов знімання. Для цього використати формулу $C = r_{hkl} d_{hkl}$, у якій замість r_{hkl} необхідно брати експериментальні значення з таблиці 1, а відповідні значення d_{hkl} – із довідників (для алюмінію).
6. Визначити сталу ґратки а за нею природу досліджуваної плівки.

Аналіз знайдених міжплощинних віддалей для кубічної, гексагональної та тетрагональної сингоній дозволяє індексувати відбивання та визначати періоди ґратки. Для цього використовуються ті ж закономірності, що й при розрахунку рентгенограм.

У випадку кубічної сингонії $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2}$, звідси відношення обернених квадратів міжплощинних віддалей повинні відповідати відношенням цілих чисел:

$$\frac{1}{d_{h_1 k_1 \ell_1}^2} : \frac{1}{d_{h_2 k_2 \ell_2}^2} : \frac{1}{d_{h_3 k_3 \ell_3}^2} \dots = (h_1^2 + k_1^2 + \ell_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + \ell_2^2) : (h_3^2 + k_3^2 + \ell_3^2) \dots$$

Практично у розрахунковій таблиці 3.2 зручно записувати відношення квадрата міжплощинної віддалі першого відбивання до квадрата міжплощинної віддалі кожного наступного відбивання $d_{h_1 k_1 \ell_1}^2 / d_{h_i k_i \ell_i}^2$, а потім приводити ці відношення до цілих чисел; останні після необхідної перевірки за фактором повторюваності та інтенсивністю ліній беруть за суму квадратів індексів відбивання $h^2 + k^2 + \ell^2$. Період ґратки визначають за відомою формулою

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}.$$

Таблиця 3.1

Результати обробки електронограми від стандарту (плівки алюмінію)

Номер кільця	Інтенсивність, (відн. вел.)	r_{hkl} , мм	hkl (узяти для ГЦК гратки)	d_{hkl} , Å	$C = r_{hkl} \cdot d_{hkl} = \lambda L$, мм·Å
1					
2					
3					
4					
5					

Стала $C = \langle r_{hkl} d_{hkl} \rangle = \dots\dots\dots$ Похибка у визначенні C дорівнює $\Delta C = \langle \Delta r_{hkl} d_{hkl} \rangle = \dots\dots\dots$

Похибка Δr_{hkl} при вимірюванні радіуса кільця $\approx 0,1$ мм.

Таблиця 3.2

Розрахунок електронограми від плівки невідомої речовини кубічної сингонії.

Постійна приладу C дорівнює середньому значенню з таблиці 3.1.

Номер кільця	Інтенсивність, (відн. вел.)	r_{hkl} , мм	$d_{hkl} = \frac{C}{r_{hkl}}$	d_{hkl}^2 , Å	$\frac{d_{h_1 k_1 \ell_1}^2}{d_{h_i k_i \ell_i}^2}$	$h^2 + k^2 + \ell^2$	hkl	a , Å	Δ , Å
1									
2									
3									
4									

5									
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--

2. Дослідження “на відбивання”

1. Одержати дві електронограми. Першу знімають для визначення сталої приладу; при цьому електронний пучок ковзає по “зафарбованій” частині зразка, тобто по графітовому покритті (або по плівці-стандарту). Далі зразок пересувають паралельно собі так, щоби пучок ковзав уздовж непокритої стандартом поверхні, і одержують другу електронограму. Час між одержанням цих електронограм необхідно звести до найменшого.
2. Експериментальні дані для електронограми від шару графіту (або плівки-стандарту) на поверхні шліфа занести в таблицю типу 3.1. Знайти сталу приладу для даних умов знімання.
3. При обробці електронограми від вільної поверхні шліфа використати сталу приладу, одержану внаслідок обробки електронограми від стандарту. Дані занести в табл. 3.3.
4. Зробити фазовий аналіз за результатами вимірювань, занесених у табл. 3.3. Визначити природу основної та додаткової(-их) фаз на поверхні металічного шліфа.

Таблиця 3.3

Результати обробки електронограми від шліфа

Номер (пів- кільця)	Інтенсив- ність, (відн. вел.)	$r_{hk\ell}$, мм	$d_{hk\ell} = \frac{C}{r_{hk\ell}}$	$d_{hk\ell}^2$	$\frac{d_{h_1k_1\ell_1}^2}{d_{h_1k_1\ell_i}^2}$	$h^2 + k^2 + \ell^2$	$hk\ell$	Фази	
								Основна; $a, \acute{A}$	Додаткова; $a, \acute{A}$
1									
2									
3									
4									
5									

Література

1. Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. Одри М. – Глоэра: Машиностроение, Лен. отделение, 1980. – 375 с.
2. Пинскер З. Г., Диффракция электронов. – М.-Л., 1949; Вайнштейн Б. К., Структурная электронография. – М., 1956.
3. Звягин Б. Б., Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. – М.: “Наука”, 1964. – 282 с.
4. Шишаков Н. А. Основные понятия структурного анализа. – М.: Изд. АН СССР, 1961. – 368 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Мета роботи: *вивчення термоаналітичних методів, які використовуються для дослідження хімічних реакцій, фазових та інших фізико-хімічних перетворень, що відбуваються під впливом тепла в твердих тілах.*

4.1. Загальні положення

Хімічні реакції, зміна агрегатного стану або фазові перетворення завжди супроводжуються зміною внутрішньої енергії системи. *Якщо перетворення відбувається з поглинанням тепла, то це **ендотермічний процес**, а якщо з виділенням тепла – **екзотермічний**.* Такі теплові ефекти можуть бути виявлені методами ***термічного аналізу*** або ***диференційно-термічного аналізу*** (ДТА). Перетворення у багатьох випадках пов'язані також зі зміною маси зразка, що з великою точністю може бути визначено за допомогою ***термогравіметричного методу*** (ТГ).

4.2. Історія виникнення й розвитку методу термічного аналізу речовин

Вихідною точкою появи термічного аналізу як методу можна вважати 1887 р. Тоді термічний метод був застосований Ле-Шательє для дослідження глинястих мінералів. Невелика кількість глини нагрівалася до температури 1300 К з постійною швидкістю. За допомогою термопар, розміщеної в пробі, і гальванометра, підключеного до її клем, спостерігали за тим, як температура

проби відповідає температурі нагрівника. Результати вимірювання було зареєстровано фотографуванням через рівні проміжки часу вузької світлової смуги, яка відбивалася на фотопластинку від дзеркала гальванометра.

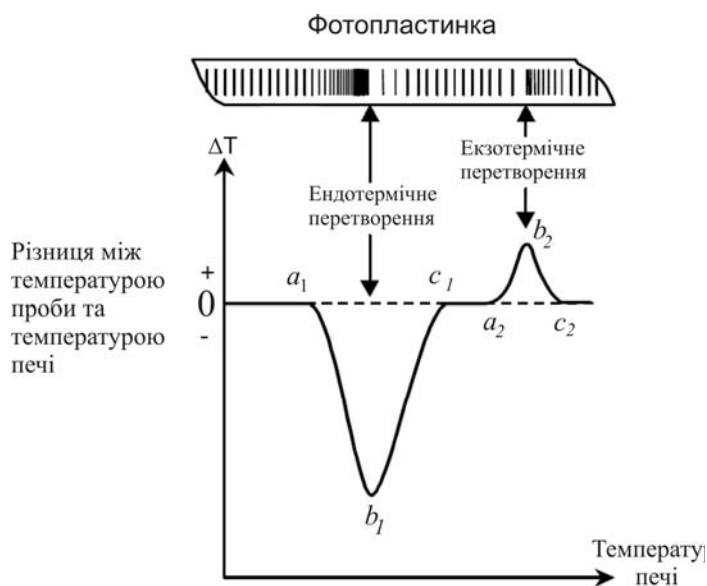


Рис. 4.1. Метод Ле-Шательє

Відомо, що каолінит ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_6$) – мінерал, з якого складається біла глина, втрачає воду при температурі близько 900 К. Цей процес є *ендотермічним*. Однак під час подальшого нагрівання дегідратованого мінералу при температурі близько 1200 К формуються продукти розпаду з виділенням тепла, тобто внаслідок *екзотермічного* процесу.

На фотопластинці Ле-Шательє у випадку, коли ніщо не впливало на рівномірне підвищення температури проби, було одержано лінії, розташовані на однаковій віддалі одна від одної (рис. 4.1). Однак під час втрати каолінітом структурної води (поглинання тепла) лінії ущільнилися (ділянка a_1b_1), а при утворенні продукту, що відбувалося з виділенням тепла, вони з'явилися на більших відстанях (ділянка a_2b_2). Із щільності ліній Ле-Шательє зробив наближений висновок про відносний вміст каолініту в глині.

Принцип вимірювання, який використовується тепер для термічного аналізу, дещо відрізняється від простого методу Ле-Шательє. У сучасній апаратурі теплові ефекти в пробі вимірюються за так званою “диференціальною схемою”, запропонованою Аустеном та вдосконаленою Хоулдсворсом і Каббом (1923 р.).

4.3. Диференційно-термічний аналіз

Частина приладів для термічного аналізу за методом ДТА складається зазвичай із трьох термопар (рис. 4.2). Однією з них (термопара №1) вимірюється температура печі; іншими двома (термопари №2 та №3, включені назустріч одна одній) – різниця температур між піччю та пробою, для чого використовують високочутливий гальванометр. Проба розміщується в одному з трьох отворів блоку тримача проби, і в неї вводиться спай термопари №3. Спаї решти термопар, одна з яких вимірює температуру печі, а інша задіяна у вимірюванні різниці температур (№1 і №2), оточують інертною речовиною. У ній не відбуваються ніякі зміни під впливом тепла, але вона створює умови теплопередачі, майже тотожні тим, у яких перебуває досліджувана речовина.

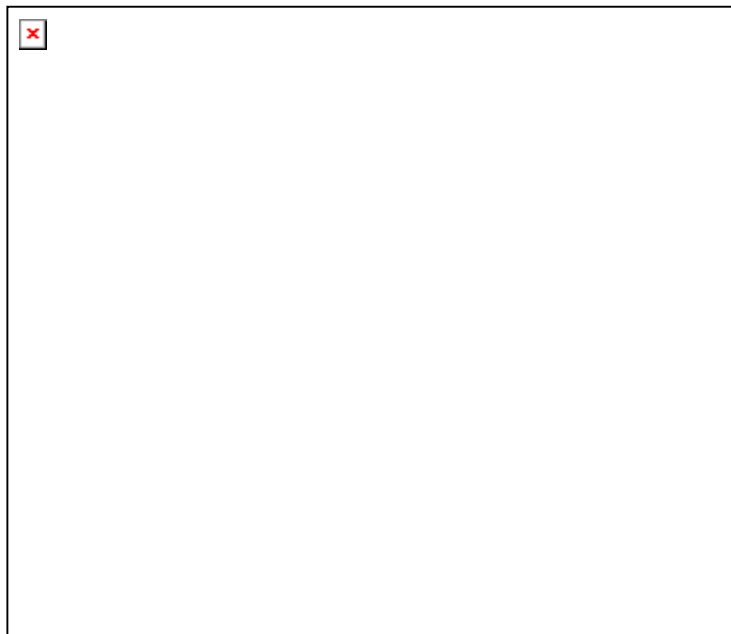


Рис. 4.2. Схема диференційно-термічного аналізу

Тримач проби нагрівається за допомогою електричної печі, що регулюється. За такою схемою, при рівномірному збільшенні температури тримача, температура проби й інертної речовини рівномірно підвищується, поки в пробі не почнеться хімічна реакція або інше перетворення з тепловим

ефектом. Із цього моменту залежно від типу реакції (екзотермічна чи ендотермічна) починається, відповідно, підвищення чи пониження температури проби.

Унаслідок різниці потенціалів між полюсами термопарі №3 почне підвищуватися або зменшуватися швидкими темпами. Оскільки ця різниця не буде компенсуватися напругою термопарі №2, що рівномірно збільшується, гальванометр дасть показання, що за знаком і величиною відповідають різниці температур.

Якщо показання гальванометра знімати залежно від температури, яка вимірюється термопарою №1 за допомогою мілівольтметра (наприклад, через кожні 5 або 10 К), і дані зобразити графічно, то одержані криві можуть мати вигляд, як на рис. 4.1. По осі ординат відкладено різницю температур (пропорційну відхиленню гальванометра) між пробою та інертною речовиною. По осі абсцис відкладено час, пропорційний температурі в печі (у випадку, якщо вона збільшувалася рівномірно). Горизонтальна суцільна частина кривої та її пунктирна ділянка є основною лінією, що була б отримана, якби в досліджуваній речовині не відбувалися ніякі термічні перетворення. Ендотермічний максимум відкладають від основної лінії вниз, а екзотермічний – вверх. Мінімумом кривої вважається найбільш наближена до основної лінії точка між двома ендотермічними чи екзотермічними процесами, які супроводжують або перекривають один одного. У випадку, якщо реакції значно перекривають одна одну, мінімум на кривій може не виявитися, а з'явиться тільки точка перегину. Термічні перетворення характеризують як піковими температурними значеннями (точки b_1 і b_2 на рис. 4.1), за яких швидкість процесу є найбільшою, так і температурами початку (точки a_1 і a_2) та кінця (точки c_1 і c_2) термічного процесу.

Криві ДТА записуються автоматично. Із термопар сигнал подається на пристрій, що реєструє його величину через певний інтервал часу. Градування термограми проводиться звичайно за температурою, що вимірюється в інертному матеріалі. Описаний вище класичний варіант апарату для ДТА

(поряд із більш сучасними моделями) широко застосовується і сьогодні, хоча правильність принципу вимірювання в нього дещо сумнівна. Справа в тому, що пікове значення температури, яке одержують апаратом даного типу, не є дійсною температурою перетворення, а є температурою інертної речовини в момент, коли швидкість перетворення у пробі досягає максимуму. На зазначену похибку методу звернули увагу Берг, Сміт і Баршед. Ідея ж виміру температури в самому досліджуваному матеріалі тривалий час залишалася нереалізованою.

Зі створенням методу диференційно-термічного аналізу фахівці прагнули використати експериментальні криві для визначення кількісних співвідношень. Спочатку шукали надійні залежності між висотою піка кривої ДТА і вмістом шуканого компонента в пробі. На цей час вихідною для кількісної оцінки є площа, обмежена кривими й основною лінією. Такий метод кількісної оцінки є хоча й правильним, але не досить точним і дещо незручним. Так, похибка при кількісній обробці кривих становить $5\div 10\%$. Підвищити точність вимірювання можна, якщо збільшити точність визначення різниці температур між пробкою й інертною речовиною. На практиці це досягається заміною термопар №2 і №3 (рис. 4.2) на блоки термопар, які посилюють сигнал на приладі, що реєструє різницю температур, і цим самим підвищують точність її визначення. Розвиток методу ДТА в напрямку підвищення точності кількісного визначення теплових ефектів привів до створення нового методу дослідження – *диференційної скануючої калориметрії* (ДСК).

4.4. Термогравіметрія

Поряд із методом диференційно-термічного аналізу речовин інтенсивно розвивалася й інша гілка термічного аналізу – *метод термогравіметрії* (ТГ). За ним можна з високим ступенем точності простежити за зміною маси проби під час підвищення температури.

Початкова схема методу полягала в тому, що пробу нагрівали до певної температури, потім охолоджували та зважували з аналітичною точністю.

Процес повторювали, щораз збільшуючи температуру. Якщо результати зважування для окремих температурних значень подати в координатах

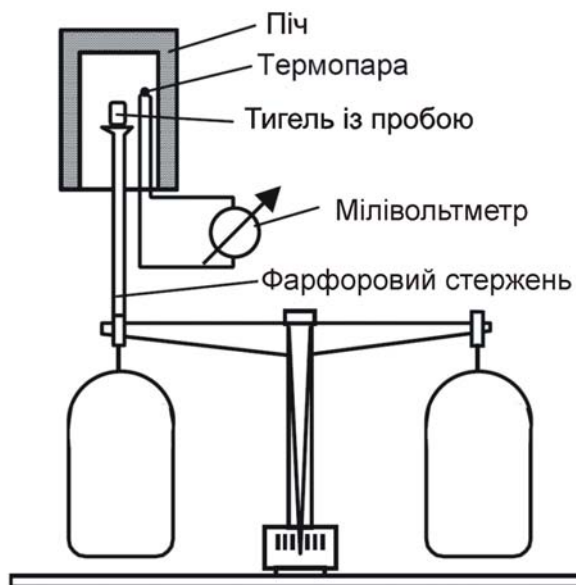


Рис. 4.3. Термотерези

температура–маса зразка і з'єднати отримані точки, то вийде **термогравіметрична крива**.

Описаний метод є тривалим і неточним, хоча застосовується і сьогодні (наприклад, при аналітичному визначенні втрати маси за прожарювання речовини). Значно швидше й точніше робити вимірювання за допомогою **термотерезів**, які безперервно реєструють зміну маси проби.

Пробу кладуть у тигель (рис. 4.3), який опирається на коромисло терезів. Надалі тигель нагрівають у

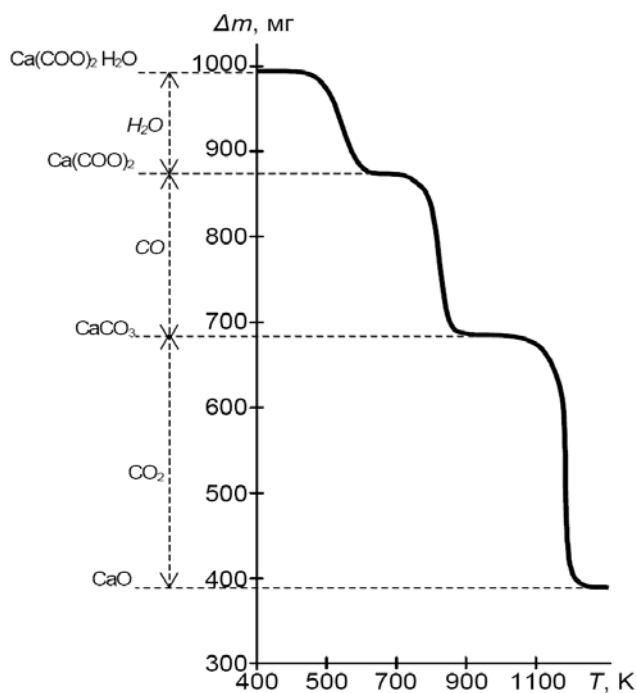


Рис. 4.4. Термогравіметрична крива

електричній печі так, щоб його температура рівномірно зростала. Температура печі вимірюється за допомогою термопари, до кінців якої підключений мілівольтметр, і час від часу (наприклад, кожні 5...10 K) маса зразка фіксується.

Результати вимірювань, зображені графічно, дають термогравіметричну криву (наприклад, рис. 4.4). Якщо зміна маси реєструється автоматично, то ТГ крива будується залежно не від температури, а від часу; однак така

заміна по осі абсцис зворотна, якщо водночас фіксується й залежність температури в печі від часу. Найпростіше змінна по осі абсцис замінюється в тому випадку, коли підвищення температури в печі відбувається рівномірно за часом.

На основі кривої ТГ можна судити про те, як змінювалася під час нагрівання маса проби. Наприклад (рис. 4.4), за яких температур і на скільки (міліграмів) змінилася маса проби осаду ацетату кальцію, а отже, як відбувалися хімічні перетворення



Залежно від типу термотерезів, зміна маси вимірюється з чутливістю від 0,5 до 0,1 %, тому за результатами вимірювань можна робити досить точні стехіометричні розрахунки.

Принцип вимірювань у методі ДТА й відповідний прилад досить прості. Можливо, через це протягом тривалого часу вони застосовувалися майже без змін. Зате в методі ТГ конструкція термотерезів постійно вдосконалювалася. Перші термотерези сконструював японський дослідник Гонда в 1915 р. Згодом інші йшли шляхом удосконалення саме його конструкції. Зокрема, були запропоновані конструкції, що використовують різні способи гасіння коливань терезів, а також такі, що дозволяють автоматично реєструвати зміну маси. Серед тих, які використовуються у цей час, є терези: що качаються на призмах, із підвішеним коромислом, із гальмуючою ниткою, пружинного типу та з рідинним, повітряним або електромагнітним гасінням. Але жодному з численних типів не можна віддати безумовну перевагу.

4.5. Деривативна термогравіметрія

Ускладнення в обробці кривих ТГ привели Ф. Паулика, І. Паулика та Л. Ердеї (1954 р.) до розробки методу *деривативної термогравіметрії* (ДТГ). Автори виходили не з принципу вдосконалення диференційного, а з

обчислювальних методів вимірювання. Спочатку вони виконали графічне диференціювання кривої ТГ. Були одержані значення зміни маси між окремими, можливо найбільш щільно розташованими й розбитими на строго рівномірні проміжки часу, точками кривої ТГ. Знайдені в такий спосіб значення зміни маси відкладалися на новому графіку по ординаті для відповідних точок часу на абсцисі, а відповідні точки з'єднувалися лінією.

Однак графічне диференціювання за того рівня розвитку обчислювальної техніки виявилось досить трудомістким і неточним. Тому для інструментального визначення похідної кривої ТГ автори сконструювали установку, що працює за принципом індукції.

Із коромисла термотерез одна чашка була вилучена й замість неї підвішена котушка з великою кількістю витків, яка поміщалася в однорідне поле двох підковоподібних постійних магнітів і підключалася до клем гальванометра високої чутливості.

За допомогою зазначеного простого пристрою можна точно записати як криву ТГ, так і її похідну (швидкість відхилення терезів). Якщо терези вийшли з рівноваги, то разом із ними рухається й котушка, витки якої перетинаються силовими лініями поля магніту. Унаслідок у котушці виникає струм, сила якого пропорційна швидкості руху. Зміна сили індукованого струму фіксується відхиленням гальванометра.

Випробування такої конструкції показали, що тлумачення основної кривої значно полегшується одночасним записом *деривативної термогравіметричної кривої*. Аналіз останньої дає більш повну й правильну картину термічних перетворень, які відбуваються в пробі. Якщо процеси, що відбуваються один за одним, на термогравіметричній кривій змішуються, то на деривативній вони чітко розділені.

4.6. Дериватографія

За допомогою методу ДТА легко встановити напрям і величину зміни ентальпії (теплоти утворення), пов'язаної з хімічними реакціями й іншими

процесами, що відбуваються в досліджуваній речовині за впливу тепла. З іншого боку, за допомогою методів ТГ і ДТГ можна з високим ступенем точності визначити характер і величину зміни маси проби зі зміною температури. На основі кривих ТГ і ДТГ можна також робити стехіометричні розрахунки або обчислення процентного вмісту компонентів. Ґрунтуючись на зазначених можливостях цих методів, виникла ідея їх одночасного використання для вивчення перетворень у речовині, які відбуваються в процесі зміни температури. Апарат, у якому було сполучено різні методи термічного методу аналізу – ДТА, ТГ і ДТГ, – одержав назву *дериватографа*.

4.7. Принцип роботи та будова дериватографа

У 1955 р. Ф. Паулик, І. Паулик і Л. Ердеї запропонували першу конструкцію дериватографа – апарата для комбінованого термічного аналізу, за допомогою якого всередині однієї проби одночасно вимірювалися температура, зміна маси, швидкість зміни маси та зміна ентальпії досліджуваної речовини. Пізніше апарату додали можливість проведення квазіізотермічних і квазіізобарних ТГ досліджень до температур 1300 К. Схему такого апарата показано на рис. 4.5.

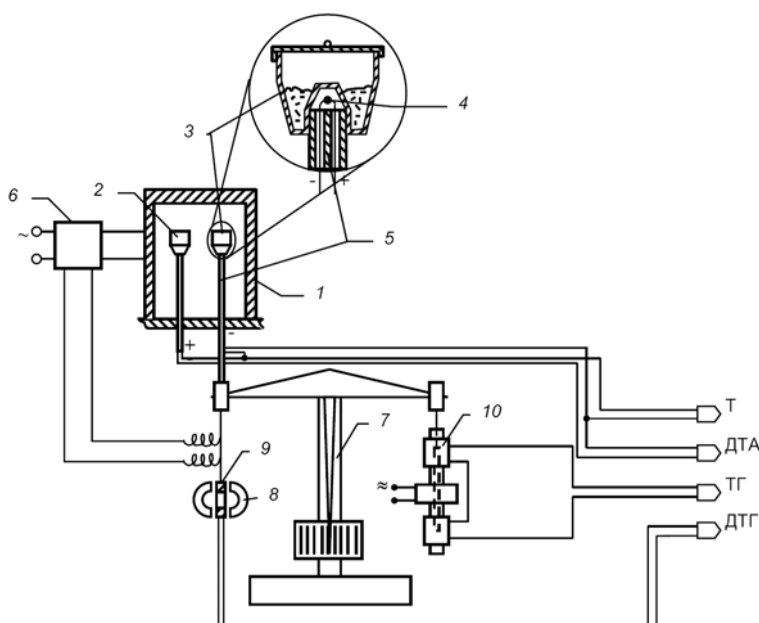


Рис. 4.5. Принципова схема дериватографа: 1 – піч; 2 – тримач інертної речовини; 3 – тримач проби; 4 – термопара; 5 – керамічна трубка; 6 – регулятор нагрівання; 7 – терези; 8 – магніт; 9 – котушка; 10 – диференційний трансформатор перетворення ТГ

Установка працює автоматично. Криві, що характеризують термоактивовані зміни (криві ТГ, ДТГ і ДТА), записуються універсальним мікрровольтовим реєстратором. Сигнал ТГ, що відповідає зміні маси зразка, виробляється диференціальним трансформатором, прикріпленим до одного коромисла терезів. Швидкість зміни маси вимірюється за допомогою котушки з великим числом витків, підвішеної до коромисла терезів, яка рухається в однорідному полі постійного магніту. Силове поле магніту індукуює в котушці, що рухається, струм, сила якого пропорційна відхиленню коромисла терезів. Фіксація напруги на клеммах котушки дає криву деривативної термогравіметрії (ДТГ). Вимірювання теплових ефектів у пробі речовини під час хімічних і фізичних перетворень відбувається як і в класичній установці для диференціально-термічного аналізу. Конструкція тигля (тримача), що містить пробу, зображена на рис. 4.5 у збільшеному вигляді. Його дно має заглиблення, щоби спай термоджонки, просунутої в подвійний отвір порцелянового стрижня-тримача тигля, міг розташуватися якнайближче до середини зразка. Якщо ця термоджонка ввімкнена назустріч іншій, розташованій у центрі тигля, заповненого інертною речовиною, то вимірювання напруги на вільних кінцях цих двох термоджок дає можливість побудувати криву ДТА. Приклади кривих ДТА, ДТГ і ТГ, одержані за допомогою дериватографа, показані на рис. 4.6.

Квазіізотермічний режим роботи дериватографа створюється за допомогою регулятора нагрівання, підключеного до котушки термотерезів (рис. 4.5). Таким чином, нагріванням управляє сигнал ДТГ. Цей режим роботи забезпечує набагато більшу селективність методу. Крім того вид кривих за такого режиму роботи дериватографа практично не залежить від умов дослідження (у випадку використання ізобарного режиму). Квазіізотермічний режим забезпечується такою послідовністю операцій: 1) швидке підвищення температури проби до початку зміни маси; 2) у край повільне збільшення температури (із постійною швидкістю) до закінчення перетворення, що відбувається зі зміною маси проби. Операції 1) і 2) повторюються, доки

температура в печі не досягне максимального значення. Переваги такого підходу ілюструються рис. 4.7.

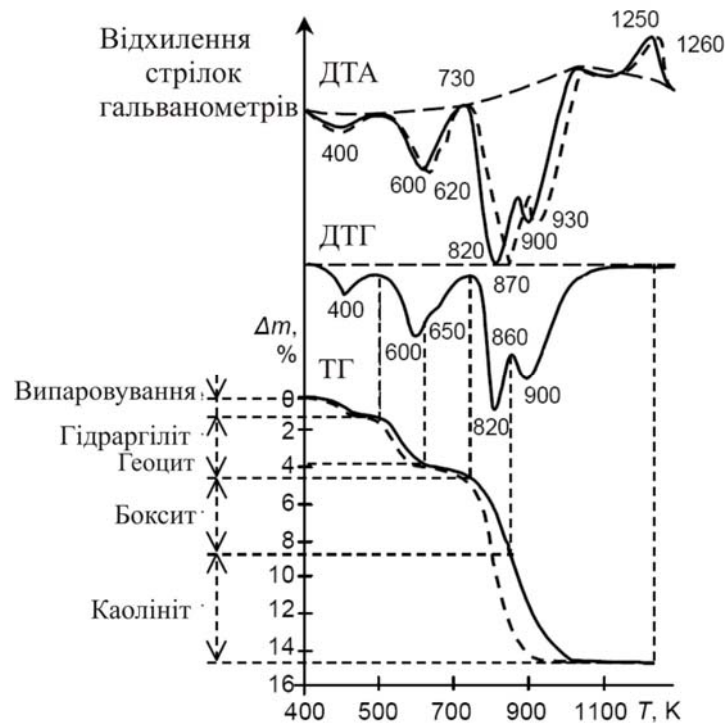


Рис. 4.6. Зіставлення результатів досліджень

Використання квазіізотермічного режиму роботи дає додаткову інформацію про порядок проходження та кінетику й механізм процесів,

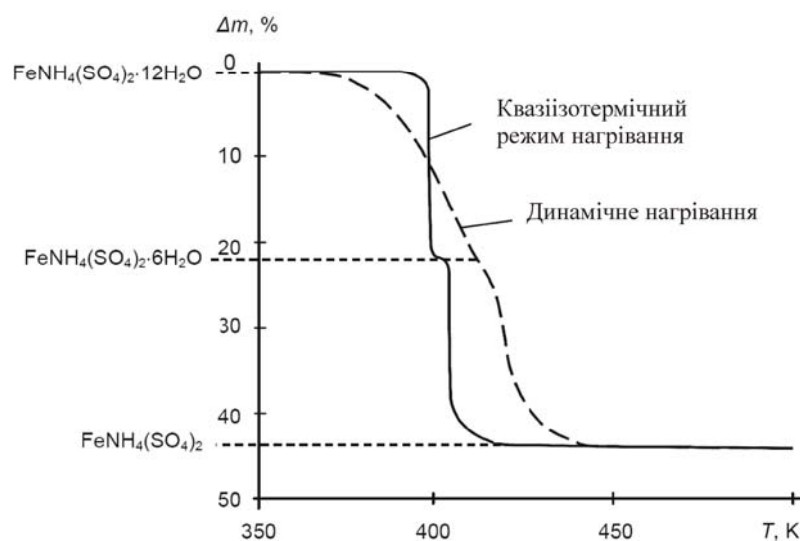


Рис. 4.7. Зіставлення результатів ТГ (штрихова лінія) і квазіізотермічних (суцільна лінія) досліджень

пов'язаних зі зміною маси речовини у випадку, коли про це важко судити за результатами неізотермічного (рівномірного) нагрівання зразка.

4.8. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи

Для проведення термогравіметричних вимірювань на дериватографі необхідно:

- зважити тигель без зразка та зі зразком. Визначити початкову масу проби (досліджуваного порошку);
- закріпити тигель із пробой на тримачі термopари;
- помістити тигель у піч, для чого включити опускання печі; переконатися, що піч опустилася на необхідну глибину, про що буде свідчити загоряння лампочки;
- увімкнути самописець;
- включити нагрівання печі;
- записати термогравітограми.

Завдання

1. Виконати термогравіметричне дослідження гідроокису кальцію, забрудненого карбонатом кальцію.
2. Визначити температури розкладу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та CaCO_3 .
3. Визначити втрату маси у процесі нагрівання зразка й розрахувати ступінь забруднення гідроокису кальцію карбонатом кальцію.

Контрольні питання

1. У чому полягає метод диференціально-термічного аналізу?
2. Що таке термогравіметрія?
3. Для чого потрібна диференційна термогравіметрія?

4. Принцип роботи та будова дериватографа.

Література

1. Уэндлан У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978.
2. Шестак Я. Теория термического анализа. – М.: Мир, 1987.
3. Зломанов В. П., Новоселова А. В. Р-Т-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген. – М.: Наука, 1987.
4. Гесс Г. И. Термохимические исследования. – Л.: Изд-во АН СССР, 1958.
5. Труды Первого совещания по термографии /Под ред. Л. Г. Берга. – М.: Наука, 1953.
6. Аграпович Г. И., Коршунов Ю. Н., Ляликов Ю. С. Справочник по физико-химическим методам анализа веществ. – Л.: Судостроение, 1979.

Навчально-методичне видання

Зиман Золтан Золтанович

Ткаченко Микола Васильович

Глушко Володимир Іванович

Подус Леонід Петрович

**Методичні вказівки до виконання спецпрактикуму з
мікроскопії, спектроскопії та термічного аналізу
твердих тіл: 1. Растрова електронна мікроскопія.
2. Рентгеноспектральний мікроаналіз.
3. Електронографія.
4. Термічний аналіз.**

Редактор Агаркова І. Ю.

Коректор Ткаченко Л. Є.

Макет обкладинки

Відповідальний за випуск Сіренко А. Ф.

Підп. до друку 14.06.08. Формат 60 x 84/16. Папір офсетний № 1.

Друк ризографічний. Ум. друк. арк. 2,09. Обл.-вид. арк. 2,25.

Наклад 100 прим.

61077, Харків, майдан Свободи, 4

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна

Надруковано ФОП "Петрова І.В."

61144, Харків, 144. вул. Гв. Широнінців, 79-в, к. 137.

Тел. 362-01-52

Свідоцтво про державну реєстрацію ВОО № 948011 від 03.01.03