

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЧЕРКАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет комп'ютеризованих технологій машинобудування та дизайну

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ  
з дисципліни

**КОНТРОЛЬ СТРУКТУРИ, ЕЛЕМЕНТНОГО ТА  
ФАЗОВОГО СКЛАДУ МАТЕРІАЛІВ**

для здобувачів освітнього ступеня бакалавр  
за спеціальностями галузі знань 13 “Механічна інженерія” денної форми  
навчання

Черкаси 2021

УДК 548

Затверджено вченою радою ФКТМД,  
протокол № \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ від \_\_\_\_\_.2020 р.  
згідно з рішенням кафедри  
фундаментальних дисциплін та  
прикладного матеріалознавства,  
протокол № \_\_\_\_\_ від \_\_\_\_\_.2021 р.

Упорядники: Бутенко Т.І., к. т. н., доцент  
Колінько С.О., к. ф.-м. н., доцент  
Ващенко В.А., д.т.н., професор

Рецензент: Яценко І.В. д.т.н., професор

**Конспект лекцій** з дисципліни «Контроль структури, елементного та фазового складу матеріалів» для здобувачів освітнього ступеня бакалавр за спеціальностями галузі знань 13 “Механічна інженерія” денної форми навчання [Електронний ресурс] / [Упоряд. : Т.І. Бутенко, С.О. Колінько., Ващенко В.А.]; М-во освіти і науки України, Черкас. держ. технол. ун-т. – Черкаси : ЧДТУ, 2021. – 75 с.

Розглянуто основні методи контролю стану поверхні матеріалів, методи оптичної мікроскопії та електронно-мікроскопічного аналізу матеріалів. Приділено увагу фізичним основам роботи мікроскопів. Розглянуто методи дослідження структури та мікроаналізу матеріалів, рентгеноструктурний аналіз матеріалів та лазерну мас-спектрометрію.

Призначений для здобувачів освітнього ступеня бакалавр за спеціальностями галузі знань 13 “Механічна інженерія” денної форми навчання.

Навчальне електронне видання  
комбінованого використання

Конспект лекцій  
з дисципліни «**Контроль структури, елементного та фазового складу матеріалів**»

для здобувачів освітнього ступеня “бакалавр”  
зі спеціальності 132 “Матеріалознавство” денної форми навчання.

Упорядники: Бутенко Тетяна Іванівна,  
Колінько Сергій Олександрович,  
Ващенко Вячеслав Андрійович.

В авторській редакції.

© Т. І. Бутенко, С. О. Колінько, В.А. Ващенко, упорядкування, 2021.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
НАВЧАЛЬНО – ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН.....	7
<b>Модуль 1. Методи контролю стану поверхні матеріалів. Електронно-мікроскопічний аналіз матеріалів.....</b>	<b>9</b>
<b>Тема 1.</b> Оптична мікроскопія. Предмет і завдання курсу. Вивчення оптичних характеристик матеріалів.....	9
<b>Тема 2.</b> Типи оптичних мікроскопів та їх технічні дані. Поляризаційні та флуоресцентні мікроскопи. Виміри товщини плівок за допомогою інтерференційного мікроскопа.....	16
<b>Тема 3.</b> Методи електронної мікроскопії. Фізичні основи роботи електронних мікроскопів. Відбивний, емісійний та дзеркальний електронні мікроскопи.....	23
<b>Тема 4.</b> Растрова електронна мікроскопія (РЕМ). Отримання зображення в РЕМ. Будова РЕМ та технічні можливості. Вивчення топографії, кристалічної структури, електричного і магнітного стану поверхні з допомогою вторинних електронів.....	28
<b>Тема 5.</b> Хімічний мікроаналіз з використанням Оже-електронів, рентгенівського випромінювання та катодолюмінесценції.....	37
<b>Тема 6.</b> Просвічуючий електронний мікроскоп та його характеристики. Вивчення структури поверхні за допомогою методів реплік та декорування. Просвітлювальна електронна мікроскопія (ПЕМ). Отримання зображення в ПЕМ. Будова ПЕМ та технічні можливості.....	40
<b>Тема 7.</b> Методики виготовлення зразків для ЕМ. Види реплік та методи їх отримання. Отримання тонких фольг. Застосування ЕМ для дослідження структури матеріалів.....	45
<b>Модуль 2. Методи дослідження структури та мікроаналізу матеріалів. Рентгеноструктурний аналіз матеріалів та лазерна мас-спектрометрія.....</b>	<b>49</b>

<b>Тема 8.</b> Вивчення кристалографічної структури поверхні. Основи методу дифракції повільних електронів. Профіль інтенсивності. Кількісні виміри дифракційної картини. Рентгенографічний аналіз: метод орієнтації монокристалів, вивчення фазового складу, текстури матеріалів. Рентгенівська топографія: методи Берга-Баррета, Ланга, Бормана. Скануюча тунельна та атомно-силова мікроскопія.....	49
<b>Тема 9.</b> Методи мікроаналізу матеріалів. Фізичні основи рентгеноспектрального аналізу елементного складу матеріалів. Гальмівне та характеристичне випромінювання.....	54
<b>Тема 10.</b> Одержання рентгенівських променів в рентгенівських трубках. Рентгенівські апарати та типи гоніометрів. Реєстрація рентгенівських променів. Детектори.....	59
<b>Тема 11.</b> Фізичні принципи методу лазерної мас-спектрометрії, будова мас-спектрометричної експериментальної установки, типи мас-спектрометрів. Принцип роботи мас-спектрометра.....	65
<b>Тема 12.</b> Основи якісного та кількісного аналізу. Способи реєстрації мас-спектрів. Принцип роботи мікрофотометра. Методи обробки та інтерпретації мас-спектрів.....	70
<b>ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА.....</b>	74

## ВСТУП

Конспект лекцій з навчальної дисципліни «Контроль структури, елементного та фазового складу матеріалів» складений відповідно до програми підготовки здобувачів освітнього ступеня «бакалавр» спеціальності 132 Матеріалознавство.

Предметом вивчення навчальної дисципліни є методи та засоби контролю структури, елементного та фазового складу матеріалів різного типу, зокрема металів, сплавів на їх основі, кераміки та композиційних матеріалів тощо, а також фізичні основи методів контролю.

Освоєння фундаментальних основ та техніки експерименту сучасних методів є складовою професійної діяльності матеріалознавця, яка передбачає роботу з різними речовинами і пошук нових матеріалів з комплексом практично важливих характеристик. За основу даного курсу взято визначення структури та складу матеріалів. Дисципліна ґрунтується на наукових досягненнях фізики, хімії, термодинаміки та комп'ютерних методах. Необхідність знань з даного розділу матеріалознавства мотивується потребою у контролі структури та складу різних матеріалів, які використовуються у народному господарстві і техніці.

Мета викладання дисципліни «Контроль структури, елементного та фазового складу матеріалів»: формування у майбутнього матеріалознавця системи знань з будови та фізико-хімічних властивостей різного типу матеріалів. Це передбачає виклад закономірностей внутрішньої будови металів, металічних сплавів, полімерів, пластиків, скла та композитних матеріалів, включаючи нанокompозити, а також фізичні основи методів покращення параметрів, які визначають основні експлуатаційні характеристики.

У програмі використовуються приклади з найновіших досягнень науки і техніки, включаючи і наноматеріалознавство. Передбачається використання технічних засобів навчання, з допомогою яких наглядно демонструються структурні особливості металів та інших матеріалів, моделюються процеси дифузії і кристалізації на комп'ютерах.

Основні завдання вивчення дисципліни «Структура і фізичні властивості матеріалів».

1. Оволодіння логікою та методологією наукового пізнання.
2. Формування знань про основні групи матеріалів та здатність обґрунтовано здійснювати їх вибір для конкретного використання.
3. Формування у студентів знань щодо будови металів, неметалів, композитів та функціональних матеріалів методи модифікації їх властивостей.
4. Вироблення у студентів навичок кваліфіковано вибирати матеріали для виробів різного призначення з урахування фізичних властивостей та обґрунтовувати вибір матеріалів для конкретних практичних цілей.

В результаті вивчення даного курсу студент повинен знати:

- основні закономірності будови металів та сплавів, їх зв'язок з фізико–хімічними властивостями;
  - фізичні основи класифікації матеріалів та основні механічні, електричні, магнітні властивості матеріалів;
  - вплив температури та інших факторів на основні характеристики матеріалів;
  - фізичні основи технологій та інших сучасних способів отримання матеріалів;
  - сфери практичного застосування матеріалів.
- вміти:
- застосовувати фундаментальні знання з матеріалознавства до аналізу поведінки металічних, полімерних та інших матеріалів в різних термодинамічних умовах, включаючи і нерівноважні;
  - проводити експериментальні дослідження матеріалів різного типу і аналізувати отримані результати;
  - використовувати методи покращення механічних, електричних, магнітних та антикорозійних властивостей матеріалів;
  - вибирати матеріали для конкретних практичних потреб і синтезувати з них нанокompозитні системи різного функціонального призначення.

## НАВЧАЛЬНО-ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН

№ п/п	НАЗВА ТЕМИ	НАЗВИ ПІДТЕМ
1.	<b>Тема 1.</b> Оптична мікроскопія.	Предмет і завдання курсу. Вивчення оптичних характеристик матеріалів.
2.	<b>Тема 2.</b> Типи оптичних мікроскопів та їх технічні дані.	Поляризаційні та флуоресцентні мікроскопи. Виміри товщини плівок за допомогою інтерференційного мікроскопа.
3.	<b>Тема 3.</b> Методи електронної мікроскопії.	Фізичні основи роботи електронних мікроскопів. Відбивний, емісійний та дзеркальний електронні мікроскопи.
4.	<b>Тема 4.</b> Растрова електронна мікроскопія (РЕМ).	Отримання зображення в РЕМ. Будова РЕМ та технічні можливості. Вивчення топографії, кристалічної структури, електричного і магнітного стану поверхні з допомогою вторинних електронів.
5.	<b>Тема 5.</b> Хімічний мікроаналіз з використанням Оже-електронів, рентгенівського випромінювання та катодолюмінесценції.	Хімічний мікроаналіз з використанням Оже-електронів, рентгенівського випромінювання та катодолюмінесценції.
6.	<b>Тема 6.</b> Просвічуючий електронний мікроскоп та його характеристики.	Вивчення структури поверхні за допомогою методів реплік та декорування Просвітлювальна електронна мікроскопія (ПЕМ). Отримання зображення в ПЕМ. Будова ПЕМ та технічні можливості.
7.	<b>Тема 7.</b> Методики виготовлення зразків для ЕМ.	Види реплік та методи їх отримання. Отримання тонких фольг. Застосування ЕМ для дослідження структури матеріалів.

8.	<b>Тема 8.</b> Вивчення кристалографічної структури поверхні.	Основи методу дифракції повільних електронів. Профіль інтенсивності. Кількісні виміри дифракційної картини. Рентгенографічний аналіз: метод орієнтації монокристалів, вивчення фазового складу, текстури матеріалів. Рентгенівська топографія: методи Берга-Баррета, Ланга, Бормана. Скануюча тунельна та атомно-силова мікроскопія.
9.	<b>Тема 9.</b> Методи мікроаналізу матеріалів.	Фізичні основи рентгеноспектрального аналізу елементного складу матеріалів. Гальмівне та характеристичне випромінювання.
10.	<b>Тема 10.</b> Одержання рентгенівських променів в рентгенівських трубках.	Рентгенівські апарати та типи гоніометрів. Реєстрація рентгенівських променів. Детектори.
11.	<b>Тема 11.</b> Фізичні принципи методу лазерної мас-спектрометрії, будова мас-спектрометричної експериментальної установки, типи мас-спектрометрів. Принцип роботи мас-спектрометра.	Фізичні принципи методу лазерної мас-спектрометрії, будова мас-спектрометричної експериментальної установки, типи мас-спектрометрів. Принцип роботи мас-спектрометра.
12.	<b>Тема 12.</b> Основи якісного та кількісного аналізу.	Способи реєстрації мас-спектрів. Принцип роботи мікрофотометра. Методи обробки та інтерпретації мас-спектрів.



# **Модуль 1. Методи контролю стану поверхні матеріалів. Електронно-мікроскопічний аналіз матеріалів**

## **Тема 1**

### **ОПТИЧНА МІКРОСКОПІЯ. ПРЕДМЕТ І ЗАВДАННЯ КУРСУ. ВИВЧЕННЯ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРІАЛІВ**

1. Метод оптичної мікроскопії вивченні структури металів та сплавів
2. Основні характеристики оптичної системи

#### **1. Метод оптичної мікроскопії вивченні структури металів та сплавів**

Залежно від сфери застосування регламентуються різні властивості матеріалів. Наприклад, для конструкційних матеріалів найбільш важливими є механічні властивості – характеристики поведінки матеріалів під дією зовнішніх навантажень (міцність, пластичність, твердість, ударна в'язкість та ін.); для інструментальних матеріалів найбільш важливими властивостями є зносостійкість і теплостійкість; електротехнічні матеріали характеризуються певними показниками фізичних властивостей – електричних, магнітних та ін.

Багато з цих властивостей визначаються структурою матеріалів, їх називають структурно чутливими. Під структурою матеріалу розуміють його внутрішню будову, що вивчається неозброєним оком або за допомогою спеціальних приладів, наприклад, мікроскопів, – оптичних, електронних та ін. Встановлення характеру залежності між структурними елементами (або однією прийнятою структурною характеристикою) і показниками властивостей матеріалу належить до одного з найбільш важливих завдань матеріалознавства і є важливим етапом контролю якості матеріалів.

Розглянемо можливості оптичної мікроскопії для аналізу структури матеріалів. Оптичний мікроскоп призначений для отримання збільшених, чітких і контрастних зображень елементів структури об'єктів. Можливість отримання таких зображень визначається властивостями світла як електромагнітного випромінювання і оптичними властивостями випробуваних матеріалів.

Дослідження структури матеріалів методом оптичної мікроскопії (мікроаналіз) широко використовується для вивчення різних матеріалів – металів, неметалів, біологічних об'єктів – в самих різних областях.

Оптичний мікроскоп складається з таких елементів:

- оптичної системи (об'єктив, окуляр, дзеркала, призми);
- освітлювальної системи (джерело світла, система лінз, світлофільтри і діафрагми);
- фотоапаратури (фотокамера, фотопластини);
- механічної системи (штатив, тубус, предметний столик).

За принципом дії оптичні мікроскопи поділяють на відбивальні, просвічувальні, універсальні. Для дослідження мікроструктури металів і сплавів призначені в основному відбивальні металографічні мікроскопи, рис. 1.1, а.

Оптична мікроскопія – один з найбільш поширених методів вивчення структури металів і сплавів, за допомогою якого можна проводити якісний і кількісний фазовий аналіз; визначати один з найбільш важливих параметрів структури, що впливає на механічні властивості, – розмір кристалічних зерен, з яких складаються сплави; виявляти наявність тріщин, пор, неметалевих включень та інших видів дефектів структури; виявляти зміни структури металу в результаті термічної, хіміко-термічної і термомеханічної обробки, лиття, обробки тиском, зварювання, різання.



Рисунок 1.1 – Загальний вигляд оптичних мікроскопів: а – відбивального (металографічного МІМ-7); б – просвічувального (біологічного Біолам Д11)

Збільшене зображення в оптичному металографічному мікроскопі формується у відбитому світлі; структура зразка виявляється із-за відмінності у відбивній здатності її елементів. Мікроскопічний аналіз включає приготування спеціальних зразків-мікрошліфів шліфуванням матеріалу з подальшим поліруванням і травленням за допомогою різних речовин.

Спрощена схема формування зображення в металографічному відбивальному мікроскопі наведена на рис. 1.2, а. Промені від освітлювача 1

(див. рис. 1.2, а), що заломлюються призмою 2, проходять крізь об'єктив 3, відбиваються від мікрошліфа 4, знову проходять крізь об'єктив 3, далі – крізь призму 5 і окуляр 6, за допомогою якого і проводять спостереження мікроструктури.

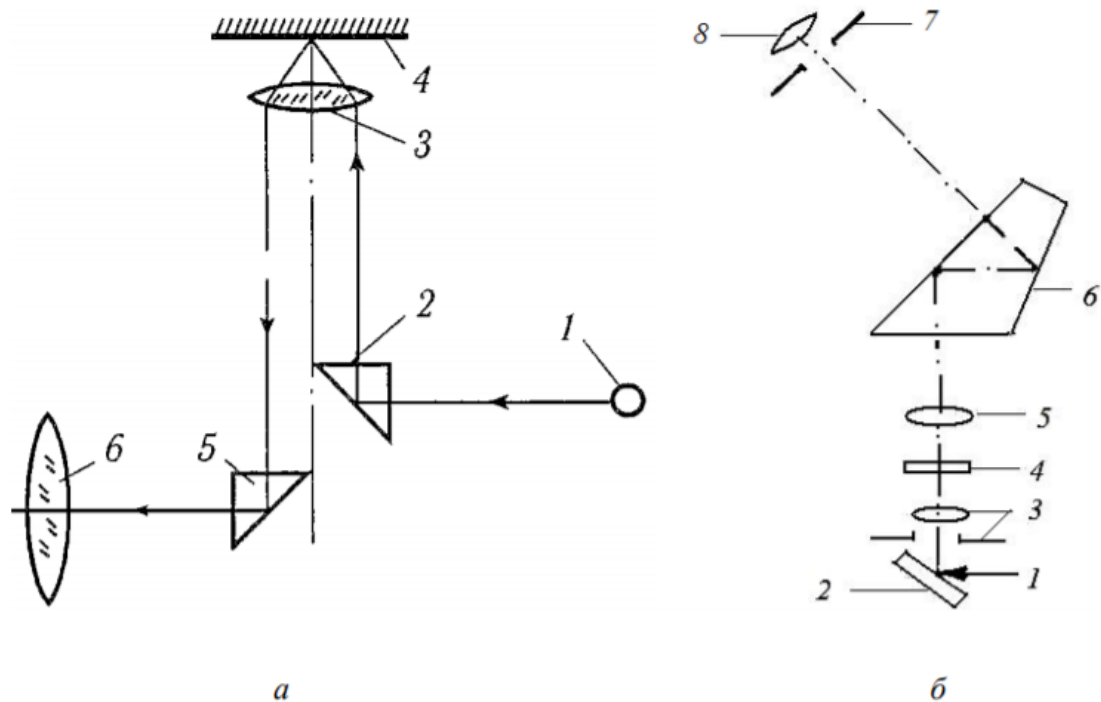


Рисунок 1.2 – Схема формування зображення в металографічному відбивальному (а) та просвічувальному (б) оптичних мікроскопах

Деякі приклади зображення мікроструктури металевих матеріалів (чорних і кольорових сплавів), отримані за допомогою металографічного оптичного мікроскопа, наведені на рис. 1.3; приклади зміни мікроструктури в результаті різних видів впливу на матеріал – на рис. 1.4. Оптичні просвічувальні мікроскопи, див. рис. 1.1, б, застосовуються для дослідження прозорих об'єктів, тобто зображення формується в світлі, що проходить крізь об'єкт. Прикладом оптичних мікроскопів на просвічування є біологічні мікроскопи, призначені для вивчення тонких плівок, порошоків різних матеріалів, досліджень в мікробіології, гістології, медицині, криміналістиці, фармацевтиці; будівельній, легкій, харчовій промисловості та ін.

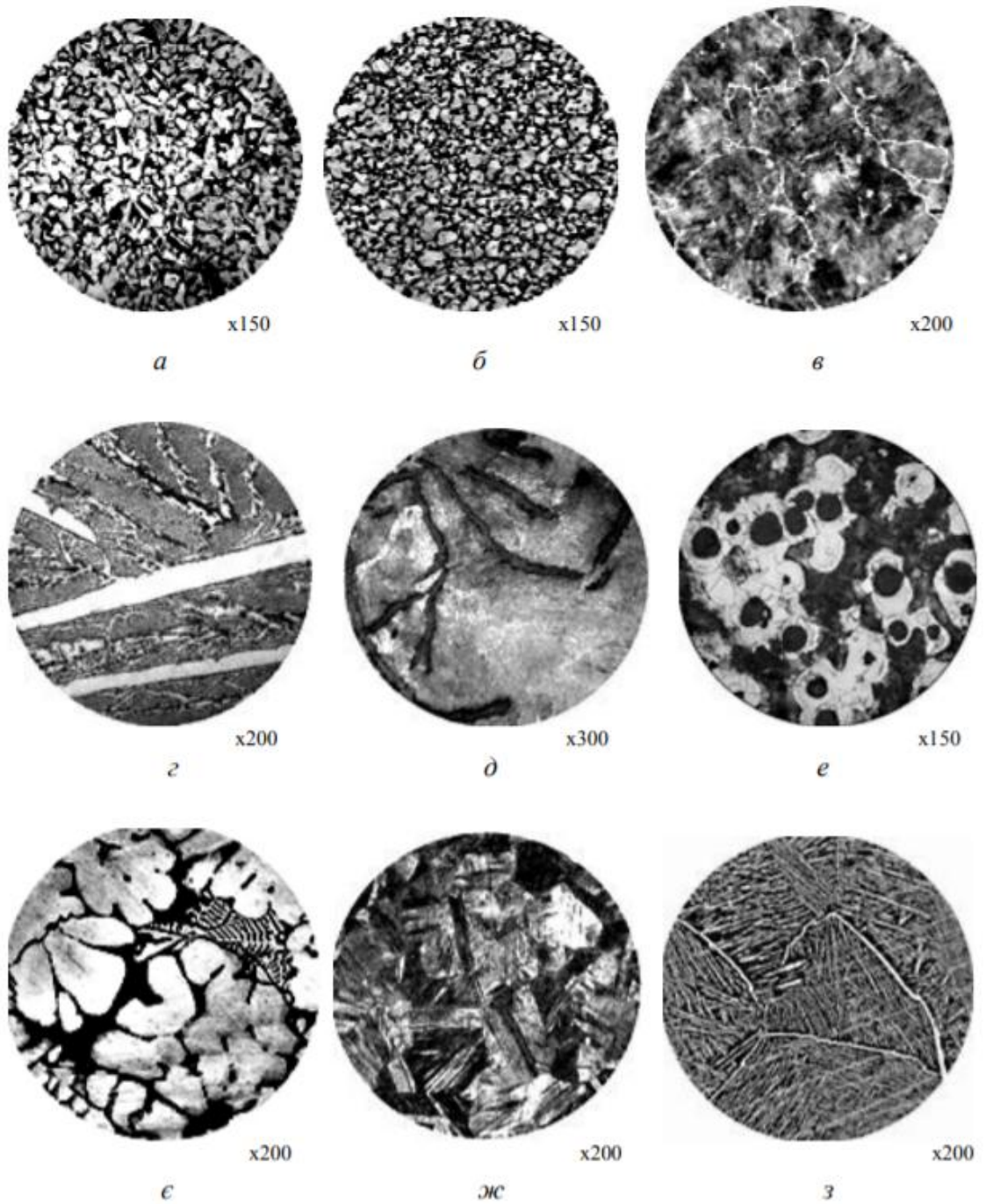


Рисунок 1.3 – Мікроструктура чорних і кольорових сплавів, виявлена за допомогою оптичного металографічного мікроскопа: а – конструкційна вуглецева сталь 20; б – конструкційна легована сталь 12Х18Н10Т; в – інструментальна вуглецева сталь У12; г – білий чавун; д – сірий чавун СЧ15; е – високоміцний чавун ВЧ 600-3; є – алюмінієвий сплав дуралюмін Д1; ж – мідний сплав бронза БрБ2; з – титановий сплав ВТ5-1

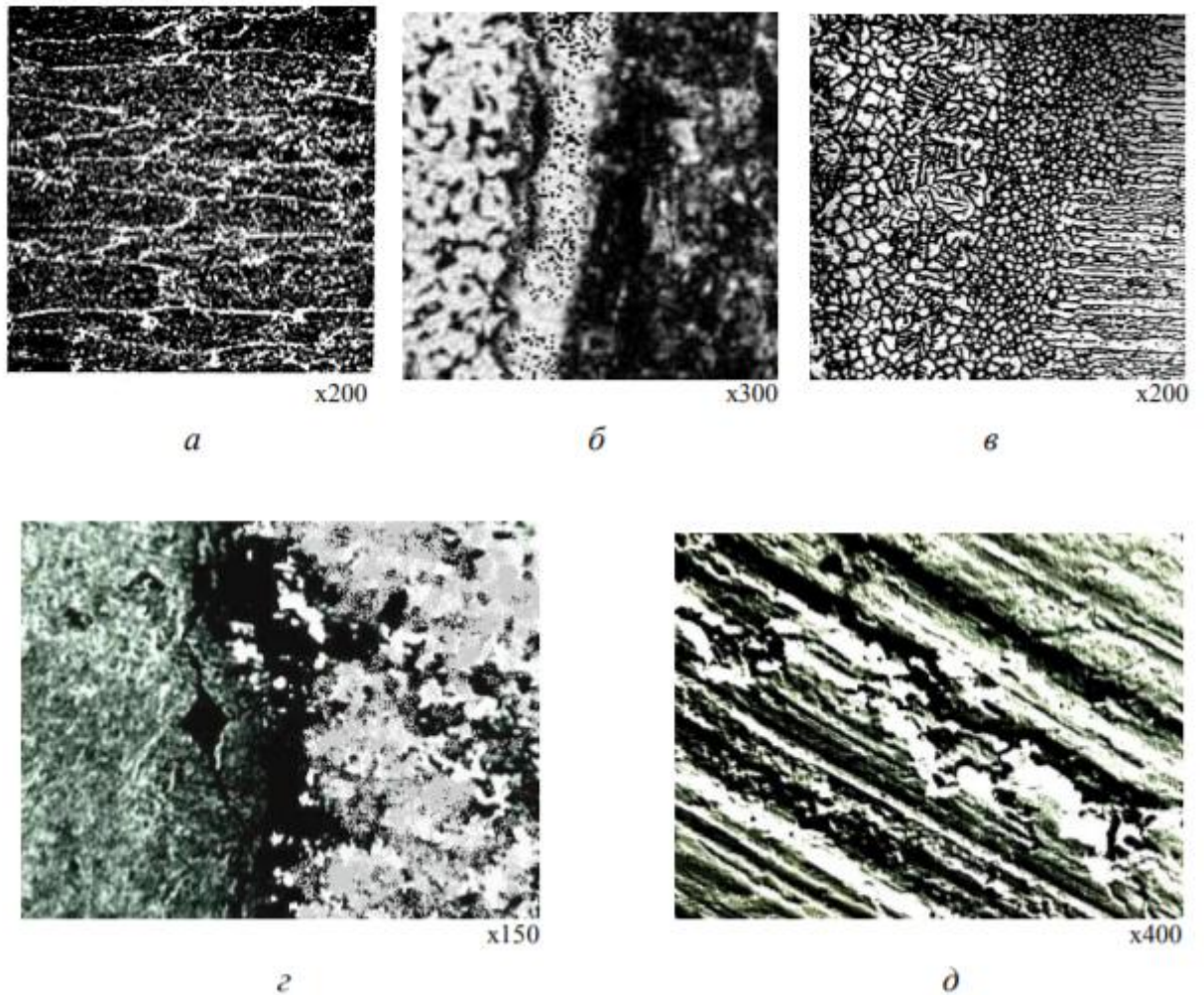


Рисунок 2.4 - Мікроструктура матеріалів після різних видів обробки: а – формування волокнистої структури сталі в результаті прокатування; б – мікроструктура зварного шва залізо-вуглецева сталь (ковальське зварювання); в – мікроструктура зварного шва алюмінієвого сплаву АД37 (лазерне зварювання); г – мікроструктура двошарової пластини алмаз-твердий сплав, отриманої спіканням, після мікроіндентування; д - мікроструктура поверхні сталі після обробки різанням

Спрощена схема формування зображення за допомогою оптичного просвічувального мікроскопа наведена на рис. 1.2, б; приклади зображень мікроструктур – на рис. 1.5. Промені від освітлювача 1, див. рис. 1.2, б, падають на дзеркало 2, відбиваються, проходять крізь апертурну діафрагму і конденсор 3, досліджуваний об'єкт 4 і попадають в об'єктив 5; далі проходять крізь призму 6, діафрагму 7 і потрапляють в окуляр 8, який дозволяє розглянути збільшене зображення об'єкту.

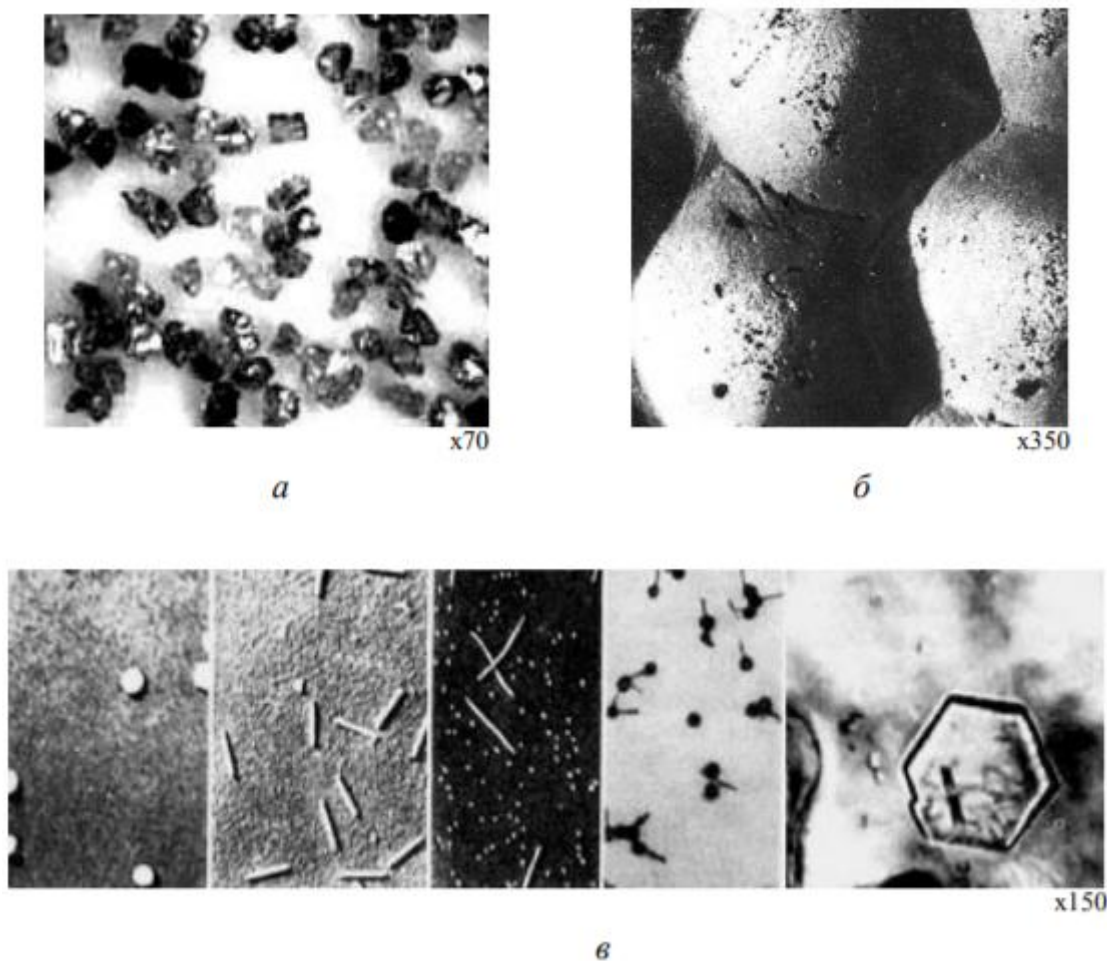


Рисунок 1.5 – Мікроструктура деяких об'єктів, виявлена за допомогою просвічувального оптичного мікроскопа: а – алмазний порошок 100/80; б – мікроструктура піноскла; в – мікрофотографії біологічних об'єктів (вірусів різного походження)

## 2. Основні характеристики оптичної системи

До основних характеристик оптичної системи оптичного мікроскопа належать:

- роздільна здатність – величина, зворотна найменшій відстані (граничному дозову)  $d$ , на якому два сусідніх елементи структури ще можуть сприйматися як роздільні. Граничний дозвіл ока людини становить 0,1...0,2 мм. Граничний дозвіл оптичної системи  $d$  визначається, перш за все, довжиною хвилі використовуваного випромінювання ( $d \sim \lambda$ , для світла  $\lambda = 0,4...0,8$  мкм) і складає  $d = 0,1...0,2$  мкм, тобто в  $10^3$  раз перевищує роздільну здатність людського ока;

- збільшення оптичного мікроскопа  $M$  визначається як добуток збільшень об'єктива і окуляра. Металографічний мікроскоп МІМ-7 має збільшення об'єктивів 6,3...100, а окулярів 7...20, тобто загальне збільшення

складає 44...2000. При цьому корисне збільшення (тобто збільшення, при якому помітні всі елементи структури об'єкту, що розділяються мікроскопом), як правило, не більше 1500;

■ глибина різкості  $h$  – найбільша відстань між двома точками об'єкту в різних площинах, зображення якої є достатньо різким. Для оптичного металографічного мікроскопа  $h = 0,2 \dots 0,4$  мкм.

## Тема 2

### ТИПИ ОПТИЧНИХ МІКРОСКОПІВ ТА ЇХ ТЕХНІЧНІ ДАНІ. ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ТА ФЛУОРЕСЦЕНТНІ МІКРОСКОПИ. ВИМІРИ ТОВЩИНИ ПЛІВОК ЗА ДОПОМОГОЮ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОГО МІКРОСКОПА.

1. Типи оптичних мікроскопів та їх технічні дані.
2. Поляризаційні та флуоресцентні мікроскопи.
3. Виміри товщини плівок за допомогою інтерференційного мікроскопа.

#### 1. Типи оптичних мікроскопів та їх технічні дані

Мікроскоп — оптичний прилад для отримання сильно збільшених зображень об'єктів (або деталей їхньої структури), невидимих неозброєним оком. Людське око є природною оптичною системою, що характеризується певною роздільною здатністю, тобто найменшою відстанню між елементами спостережуваного об'єкта (сприйнятими як крапки або лінії), при якому вони ще можуть бути відрізані один від одного. Для нормального ока при видаленні від об'єкта на т.з. відстань як найкращого бачення ( $D = 250$  мм) мінімальна роздільна здатність становить приблизно  $0,08$  мм (а у більшості людей — близько  $0,20$  мм). Розміри дрібних кристалів, деталей мікроструктури металів та сплавів тощо значно менше цієї величини. Для спостереження і вивчення подібних об'єктів і призначені мікроскопи різних типів. За допомогою мікроскопів визначають форму, розміри, будову та багато інших характеристик мікрооб'єктів. Мікроскоп дає можливість розрізняти структури з роздільною здатністю до  $0,20$  мкм.

Оптичний мікроскоп — мікроскоп, в конструкції якого використовується набір лінз, які при перегляді збільшують зображення дрібних об'єктів. Побудоване за допомогою лінз зображення проектується в окуляр. Освітлення об'єктів, що розглядаються, відбувається за допомогою невеликого рухомого дзеркальця, яке кріпиться під предметним столиком. Такий тип мікроскопів є традиційним, а також він простий у виготовленні і використанні. Оптичні мікроскопи діляться на монокулярні, бінокулярні, залежно від кількості окулярів і способу перегляду зображення (рис. 2.1. –2.4.).





Рисунок 2.1 – Бінокулярний лабораторний мікроскоп



Рисунок 2.2 – Лабораторний мікроскоп



Рисунок 2.3 – Стере-мікроскоп

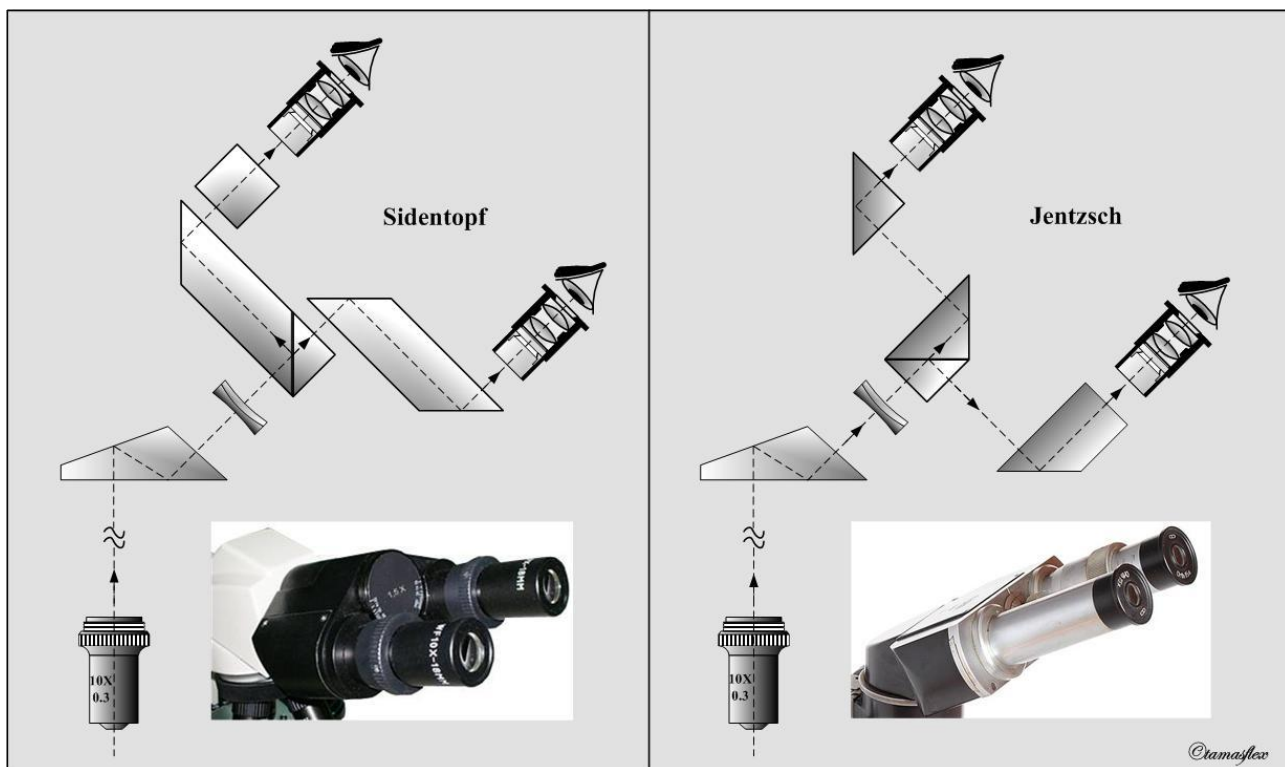


Рисунок 2.4 – Окулярні бінокулярного мікроскопа

## 2. Поляризаційні та флуоресцентні мікроскопи

Мікроскоп поляризаційний – мікроскоп із двома призми, який широко використовується для дослідження *шліфів* мінералів та порід у поляризаційному світлі (рис. 2.5-2.6). В напрямку оптичної осі світло спочатку поляризується в одній площині за допомогою поляризатора (призми Ніколя), а потім, після проходження через об'єкт дослідження (прозорий шліф) може бути поляризоване в перпендикулярній площині за допомогою аналізатора. В результаті досягається поява інтерференційного зображення мінералів у шліфі, яке залежить від оптичних властивостей кристалічних зерен.



Рисунок 2.5 – Поляризаційний мікроскоп Leica DMRX

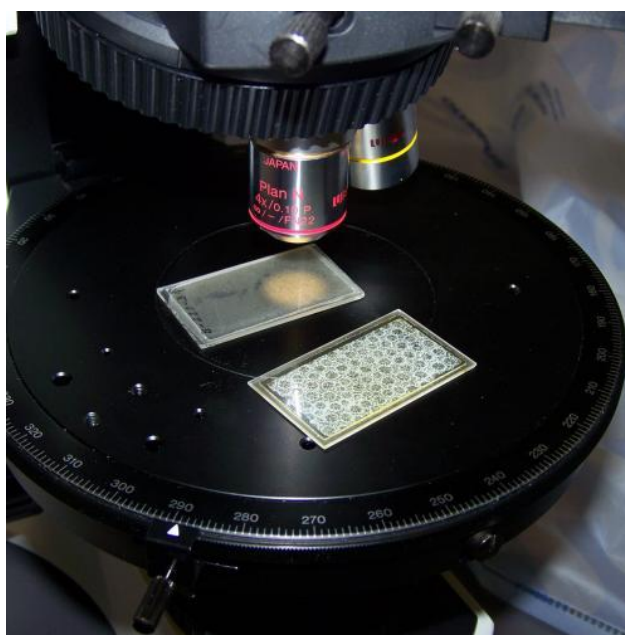


Рисунок 2.6 – Шліфи під мікроскопом

Флуоресцентна мікроскопія — метод отримання збільшеного зображення з використанням люмінесценції збуджених атомів та молекул зразка. В флуоресцентному мікроскопі зразок опромінюється світлом із більшою частотою, а зображення отримують на іншій, меншій частоті. Випромінювання зразка, відповідно, пропускається через фільтр, що відсікає світло на частоті збудження (рис.2.5).

Одним із видів флуоресцентної мікроскопії є конфокальна мікроскопія, метод, що дозволяє отримати зображення із певної глибини в середині зразка. Простіший метод, за допомогою якого можна досліджувати поверхню, називають епіфлуоресцентною мікроскопією.

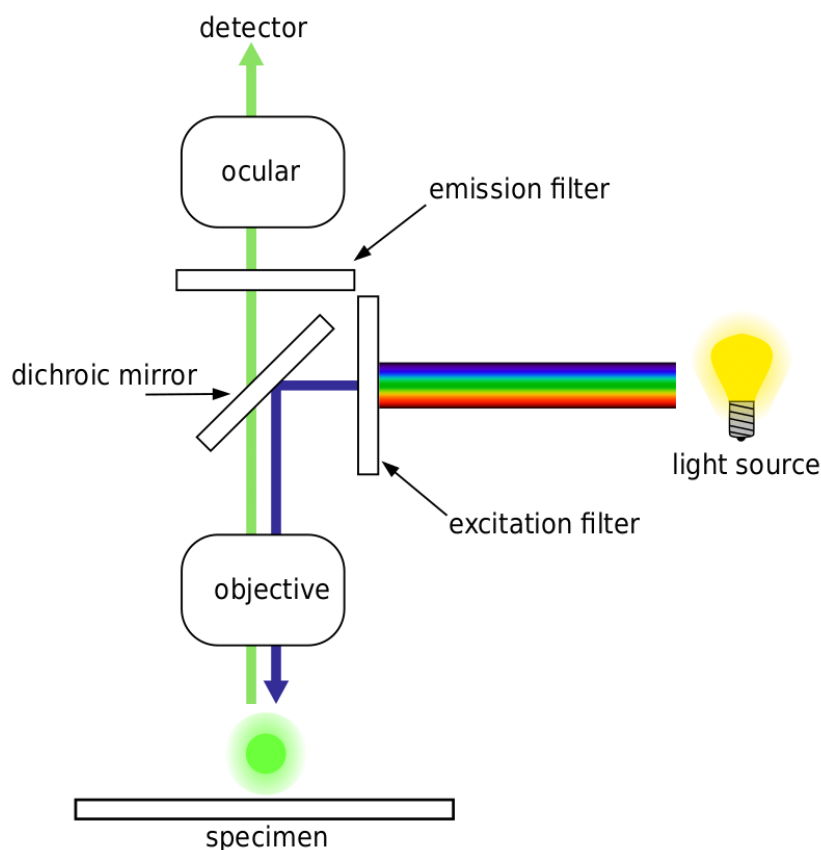


Рисунок 2.5 – Схематичний принцип дії флуоресцентного мікроскопа

### 3. Виміри товщини плівок за допомогою інтерференційного мікроскопа

Смути інтерференції використовуються для вимірювання товщини плівок вже протягом майже 80 років. Однак тільки в останні десятиліття цей метод набув широкого поширення [3], можна отримати два типи інтерференційних смуг: смуги рівної товщини і смуги одного хроматичного порядку. У першому випадку використовується монохроматичне світло, а інтерференція має місце в різкообмеженому повітряному зазорі між добре відбиваємою поверхнею зразка і напівпрозорим дзеркалом. Смути одного хроматичного порядку

спостерігаються при використанні білого світла, коли промінь, відбитий з області інтерференції, надходить на щілину спектрометра. Так як опис цього методу зустрічається в літературі досить часто, тут будуть зроблені лише деякі зауваження. Якщо вимірювана поверхня відбиває не дуже добре, її слід покривати відбиваючою плівкою. Для цієї мети часто використовуються срібло і алюміній, але можна наносити і багатошарову діелектричну плівку, відображення якої залежить від числа шарів і може бути вище відображення металевієї плівки. Перевагою діелектричної плівки можна вважати практичну відсутність поглинання, яке зменшує контрастність смуг. Більше того, оскільки товщина розраховується діленням відстані між сусідніми смугами на  $\lambda / 2$ , збільшується при зменшенні довжин хвиль. На жаль, металевих плівок з високим відображенням, наприклад, на довжині хвилі  $\lambda = 4000 \text{ \AA}$  не існує, тоді як багатошарову діелектричну плівку отримати можна, що дає більш високу роздільну здатність. Однак плівки ZnS і кріоліту, використовувані в 10 багатошарових покриттях, не точно слідує перепадам товщини плівки при товщині, яка перевищує 3000 і 2000  $\text{ \AA}$ . Тим часом срібні покриття точно відтворюють скачки товщини аж до товщини покриттів 6000  $\text{ \AA}$ . Всі три матеріали добре покривають поверхню плівки на відстані 0,7 мм від сходинки.

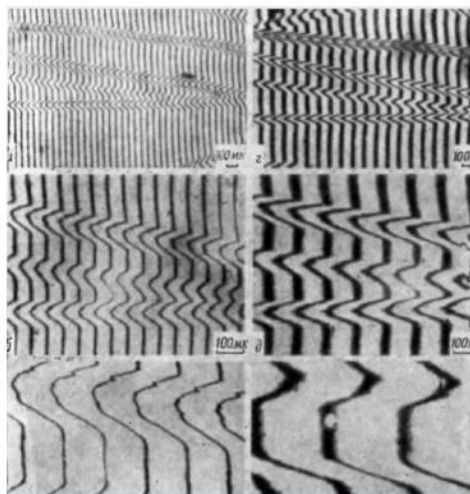


Рисунок 2.6 - Заглиблення на поверхні загартованої сталі: зліва – зображення, отримані методом двопроменевої інтерференції, справа – картинки багатопроменевої інтерференції [3]

Перед вимірюванням одержують на зразку так звану сходинку — різку бічну границю плівки на підкладці. Для цього маскують частину підкладки при осадженні плівки або хімічно видаляють частину нанесеної плівки. У мікроскоп спостерігають зсув інтерференційних смуг (рис. 2.7). Переміжні світлі й темні інтерференційні смуги із кроком  $L$  на поверхні як плівки, так і підкладки зміщаються відносно один одного біля їх границі на одиницю.

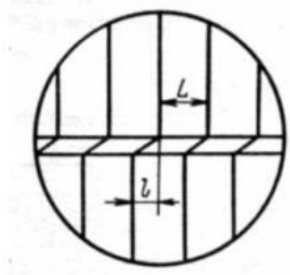


Рисунок 2.7 – Зсув інтерференційних смуг[1]

Вимірюючи за допомогою мікроінтерференційного мікроскопа зсув якоїнебудь певної смуги, розраховують товщину плівки за формулою[4]

$$d_n = \frac{1}{2} \lambda_c \left( \frac{l}{L} \right),$$

де  $\lambda_c$  — довжина хвилі монохроматичного світла, дорівнює 0,54 мкм;

L — крок між сусідніми інтерференційними смугами;

l — зсув інтерференційної смуги.

Точність цього методу вимірювання товщини плівки становить 15–30 нм.

## Тема 3

# МЕТОДИ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ ЕЛЕКТРОННИХ МІКРОСКОПІВ. ВІДБИВНИЙ, ЕМІСІЙНИЙ ТА ДЗЕРКАЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОННІ МІКРОСКОПИ

1. Фізичні основи роботи електронних мікроскопів.
2. Відбивний, емісійний та дзеркальний електронні мікроскопи.

### 1. Фізичні основи роботи електронних мікроскопів

Принципова оптична схема просвічу вального електронного мікроскопа (ПЕМ) мало чим відрізняється від принципової схеми простого оптичного мікроскопа. Поряд з цим зі зрозумілих причин інженерна реалізація ПЕМ є значно складнішим завданням, ніж інженерне виконання типового оптичного мікроскопа.

До найбільш важливих характеристик мікроскопів різних типів потрібно віднести роздільну здатність, що є мінімальною відстанню між двома точками досліджуваного об'єкта, які спостерігаються окремо одна від одної. У загальному випадку роздільна здатність оптичних приладів визначається співвідношенням

$$\delta l = 0,61\lambda/nsin\varphi,$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі де Бройля електронів, при взаємодії якого з об'єктом формується його зображення;

$n$  – коефіцієнт заломлення середовища між об'єктивною лінзою і об'єктом;

$\varphi$  – апертурний кут.

Така характеристика приладу, як збільшення, не є універсальною. Так можна отримати значне збільшення без будь-якого контрасту, що відповідає структурі об'єкта. На відміну від збільшення роздільна здатність є універсальною характеристикою оскільки в ній поєднується не лише збільшення, а й чіткість зображення структурних елементів, що знаходяться на рівні масштабу роздільної здатності.

Очевидно на основі виразу можна стверджувати, що для підвищення експлуатаційних характеристик приладів, тобто для зниження величини роздільної здатності, потрібно зменшувати довжину хвилі  $\lambda$ . У зв'язку з цим відомо, що згідно з де Бройлем довжина хвилі квантових частинок визначається співвідношенням

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

де  $h$  – постійна Планка.

У простому випадку нерелятивістського електрона його імпульс  $p$  визначається виразом

$$p = \sqrt{2m_0Ue},$$

де  $m_0$  – маса спокою електрона;  
 $U$  – напруга прискорення електронів;  
 $e$  – заряд електрона.  
Тоді можна записати:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}.$$

Отже, при використанні електронного пучка можна ефективно керувати довжиною хвилі електронів, змінюючи напругу їх прискорення. При цьому, чим більше напруга прискорення, тим менша довжина хвилі  $\lambda$ . В сучасних ПЕМ здебільшого використовуються напруги прискорення, що перевищують 100 кВ. Через це швидкість електронів наближається до швидкості світла, і відповідно для релятивістського випадку маса електрона  $m$  визначається співвідношенням

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

де  $v$  – швидкість електрона;  
 $c$  – швидкість світла.

При цьому кінетичну енергію прискорених релятивістських електронів можна визначити на основі виразу

$$E_k = mc^2 - m_0c^2.$$

За умови, що  $E_k = eU$  можна отримати вираз для довжини хвилі релятивістського електрону у наступному виді

$$\lambda = \frac{h}{\left[ 2m_0eU \left( 1 + \frac{eU}{2m_0c^2} \right) \right]}$$

Якщо в останній вираз підставити значення відомих сталих величин, можна отримати спрощений вид цього виразу у вигляді

$$\lambda = \frac{12,26}{\left[ U^{\frac{1}{2}} \left( 1 + 0,9788 \cdot 10^{-6} U \right)^{\frac{1}{2}} \right]},$$

що дозволяє отримувати значення довжини хвилі в ангстремах.

Отже, при збільшенні напруги прискорення електронів  $U$  відповідна довжина хвилі електронів зменшується. Розрахунки показують, що вже при енергії електронів 100 кеВ довжина хвилі без урахування релятивістського варіанту дає похибку 5% і складає величину 0.0037 нм. Цей факт свідчить про те, що при розрахунку електроннограм з використанням довжини хвилі електронів вкрай необхідно враховувати релятивістську поправку. Поряд з цим



досить малі значення довжини хвилі релятивістських електронів свідчать про значні можливості електронної мікроскопії.

Електронну оптику, що змінює траєкторію руху електронів, можна реалізувати на основі магнітних або електростатичних лінз. Основним елементом магнітних лінз є соленоїд, що розміщений у магнітопроводі, що фокусує викривлене магнітне поле в досить обмежений об'єм внутрішньої частини соленоїда (рис. 3.1).

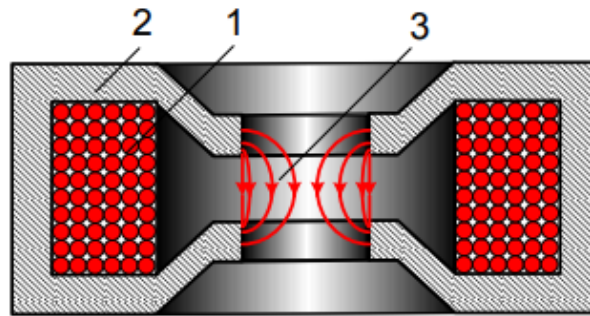


Рисунок 3.1 – Вигляд перетину вісесиметричної магнітної лінзи: 1 – соленоїд, 2 – магнітопровід, 3 – діюче на електрони викривлене магнітне поле

На рис. 3.2 наведені поздовжній та поперечний перерізи внутрішньої частини магнітної лінзи.

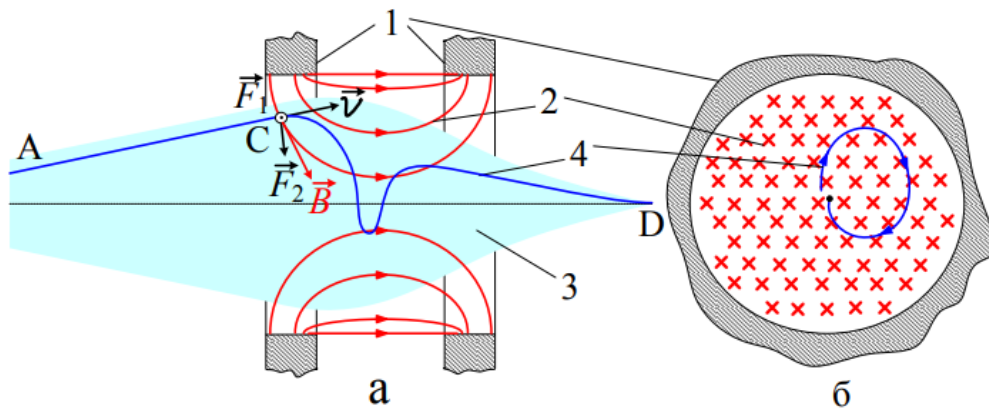


Рисунок 3.2 – Поздовжній (а) та поперечний (б) перерізи магнітної лінзи в області дії магнітного поля на траєкторію руху електронів: (1 – магнітопровід, 2 – силові лінії магнітного поля, 3 – загальна форма електронного пучка в магнітній лінзі, 4 – траєкторія руху електрона

Характерні особливості роботи електростатичної лінзи показано на рис. 3.3. Електростатична лінза в загальному випадку складається із співвісно розміщених діафрагм, між якими прикладена різниця потенціалів.

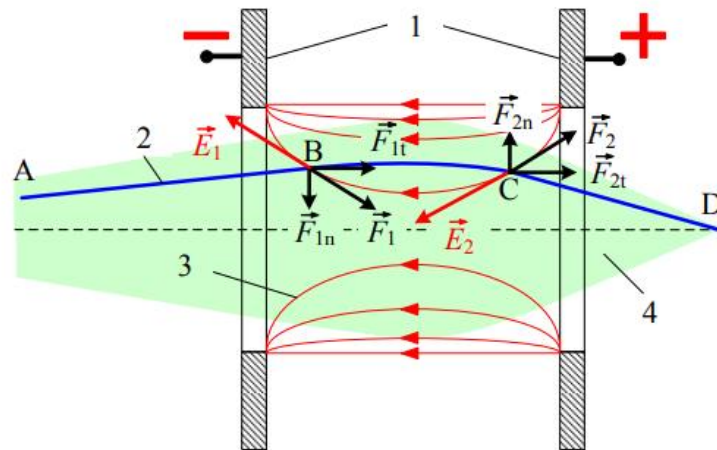


Рисунок 3.3 – Поздовжній переріз електростатичної лінзи: 1 – діафрагми, 2 – траєкторія руху окремого електрона, 3 – силові лінії електричного поля, 4 – загальна форма електронного пучка при проходженні електростатичної лінзи

На відміну від магнітних лінз під час використання електростатичних лінз змінюється не лише напрямок руху електронів, а й модуль їх швидкості. Це деякою мірою ускладнює юстирування приладу. Крім того, необхідно зазначити, що за допомогою магнітних лінз можна формувати більш інтенсивні електронні пучки. Це обумовлено використанням усього струму катода. Так, на відміну від магнітних лінз при електростатичному фокусуванні до 50 % струму втрачається за рахунок притягування електродами частини електронів.

Магнітна лінза також дозволяє отримати кращу якість фокусування, тобто менший розмір електронної плями у фокальній площині. Відомо, що чим більше відношення діаметра електронної лінзи до діаметра пучка, що проходить через лінзу, тим вища якість фокусування, тобто менша сферична аберація. Через це зазвичай електронні мікроскопи створюються на основі магнітних лінз. Поряд з ними в електронних мікроскопах завжди наявне електростатичне фокусування.

## 2. Відбивний, емісійний та дзеркальний електронні мікроскопи

За характером дослідження об'єктів електронні мікроскопи поділяють на:

- просвічуючі,
- відбивні,
- растрові,
- емісійні,

- тіньові,
- дзеркальні.

У просвічуючих електронних мікроскопах зображення створюється за допомогою електронних лінз електронами, які пройшли крізь досліджуваний об'єкт, у відбивних - розсіяними (відбитими) електронами.

У растрових електронних мікроскопах електронний пучок фокусується лінзами у тонкий проміньзонд, який неперервно оббігає (сканує) поверхню об'єкта. Зображення у таких мікроскопах спостерігається на екрані електронно-променевої трубки. За допомогою растрових електронних мікроскопах досліджують як прозорі, так і непрозорі для електронів об'єкти.

В емісійних електронних мікроскопах досліджуваний об'єкт сам випромінює електрони, які потім прискорюються і проходять крізь лінзи.

У тіньових електронних мікроскопах, як і в растрових, електронні лінзи служать лише для створення електронного зонда, який на віддаленому від об'єкта екрані або фотопластинці дає тіньове зображення об'єкта.

У дзеркальних електронних мікроскопах, за допомогою яких визначають розподіл електричного потенціалу біля поверхні досліджуваного зразка, електрони відбиваються від еквіпотенціальної поверхні, що створюється перед зразком.

Найпоширенішими електронними мікроскопами є просвічуючі і растрові.

## Тема 4

### РАСТРОВА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ (РЕМ)

1. Отримання зображення в РЕМ.
2. Будова РЕМ та технічні можливості.
3. Вивчення топографії, кристалічної структури, електричного і магнітного стану поверхні з допомогою вторинних електронів

#### 1. Отримання зображення в РЕМ

Растрова електронна мікроскопія є сучасним методом дослідження матеріалів, так як дає можливість вивчати окремі елементи субструктури твердого тіла. По електронним фотографіям можна визначати розмір зерен і їх морфологію, форму границь між ними, перехідні зони, структуру поверхні злому, топографію поверхні і розміри кристалів. Одночасне вивчення структури поверхні, концентраційного розподілення елементів і деяких фізичних властивостей матеріалів дозволяє встановити зв'язок між структурою і властивостями.

Дана лабораторна робота призначена, в основному, для дослідження об'єктів композиційних матеріалів і покриттів на основі тугоплавких сполук. Для комплексного дослідження об'єктів необхідно застосування РЕМ з лазерною мас – спектрометрією і рентгеноструктурним аналізом.

Растровий електронний мікроскоп РЕМ – 100у з рентгенівським мікроаналізатором дозволяє на високому рівні спостерігати і вивчати структуру поверхні неоднорідних органічних і неорганічних матеріалів, досліджувати мікрорельєф, розподіл хімічного складу по об'єкту (МРСА). Об'єктами дослідження можуть бути метали, неметали (порошки, скло, солі) композиційні матеріали, мінерали, мікросхеми, біологічні зрізи [1].

За допомогою електронної мікроскопії можна отримати інформацію про структуру сплавів без приготування мікрошліфа, про зміну елементного складу сплавів в процесі деформації або інших впливів. Інформативність метода РЕМ набагато збільшується при одночасному проведенні локального хімічного аналізу за допомогою приставок рентгенівського спектрографа хвильової або енергетичної дисперсії.

**Основними задачами,** що вирішуються за допомогою РЕМ, є наступні:

1. Вивчення структури гетерофазних матеріалів, властивості яких в більшості визначаються розмірами, розподілом і природою дуже дисперсних надлишкових фаз різного складу;

2. Вивчення структури поверхні руйнування (метод електронної фрактографії) із встановлення характеру руйнування і впливу різних фаз, в тому числі неметалічних включень на зароджувані тріщини;

3. Вивчення дефектності поверхні, що виникає в процесі виготовлення матеріалу, з метою встановлення причин і їх усунення;

4. Дослідження структури проміжних шарів між композиціями, а також між основою (підложкою) і покриттям;

5. Дослідження процесів деформації, рекристалізації, зв'язку структури матриці з дисперсними фазами в дисперсно – зміцнених матеріалах;

6. Створення нових каталізаторів із заданими властивостями поверхні (топографія і розміри пор носія і підложки), нових адсорбентів для очистки промислових викидів.

7. Вимірювання лінійних розмірів елементів мікроструктур в мікроелектронному виробництві.



## 2. Будова РЕМ та технічні можливості

Растровий електронний мікроскоп (РЕМ) – це прилад, в основу роботи якого покладений телевізійний принцип розгортки тонкого пучка електронів на поверхні досліджуваного об'єкта. РЕМ використовуються при дослідженні непрозорих для електронів об'єктів. Поверхня зразка сканується (пробігається) дуже тонким (50 – 100 А) електронним пучком – зондом, створеним за допомогою трьох електронних лінз. Електронна пляма, рухаючись по поверхні об'єкту, утворює на ній систему строк – растр. Звідси і назва – скануючий або растровий мікроскоп. Потрапляючи на поверхню, яка досліджується, електрони частково поглинаються, відбиваються, розсіюються, вибивають вторинні електрони, викликають рентгенівське випромінювання.

Схема одержання зображення показана на рис. 4.1.

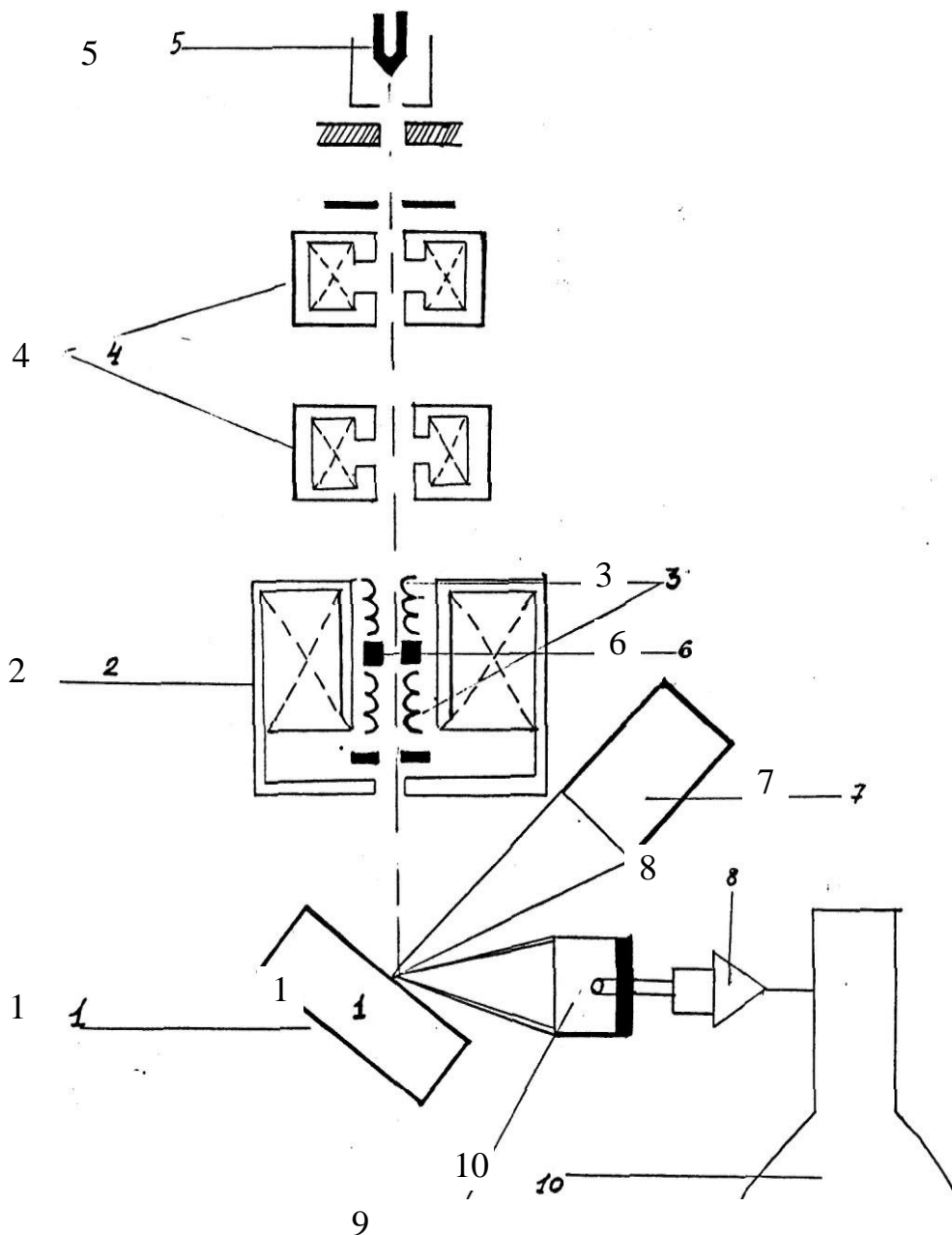


Рисунок 4.1 – Схема електронного мікроскопу PEM – 100у: 1 – зразок; 2 – 4 електромагнітні лінзи; 3 – котушка відхиляюча; 5 – катод; 6 – стигматор; 7 – детектор рентгенівського випромінювання; 8 – підсилювач фотопомножувача; 9 – детектор вторинних електронів; 10 – електронно – променева трубка

Поверхня зразка (1) взаємодіє з пучком електронів, прискорених напругою 30-40 kV. Спеціальний генератор здійснює сканування пучка по певній ділянці поверхні об'єкта. Пучок електронів формується за допомогою катода (5), 3-х електромагнітних лінз (2,4) та проміжних діафрагм. Зображення

формується у вторинних електронах, що виникають при взаємодії первинного пучка електронів з матеріалом об'єкта и спостерігається на екрані електронно-променевої трубки (10) Сигнал вторинних електронів підсилюється фотопомножувачем (9). Мікроскоп обладнано детектором рентгенівського випромінювання (7) для проведення мікро- рентгеноспектрального аналізу.

### 3. Вивчення топографії, кристалічної структури, електричного і магнітного стану поверхні з допомогою вторинних електронів

Однією із найбільших переваг растрової електронної мікроскопії є можливість дослідження поверхні зразків в режимі вторинних електронів без попередньої підготовки (металічні об'єкти). Товщина зразків визначається розмірами столика – об'єктотримача ( $h=6$  мм), але зразок не повинен бути більше  $1\text{ см}^3$ . Об'єкт можна розміщувати під будь – яким кутом до електронного пучка. Металічні та металокерамічні об'єкти ретельно знежирюють для отримання топографічного контрасту. Методи очищення поверхні порошків-конгломератів полягають у промиванні розчинниками (спиртом, бензином) і знежиренні при ультразвуковій обробці, поверхні мінералів – механічному очищенню, хімічному травленні. Ці методи слід використовувати так, щоб нанести найменше пошкодження поверхні зразка.

У випадку дослідження непровідних матеріалів, наприклад, силікатів, оксидів, або неметалічних включень в металічному зразку, електрони можуть збиратися на їх поверхні через відсутність стікання зарядів і створення просторового заряду, що призводить до засвічування плівки при фотографуванні. В такому випадку застосовуються напилювання на вакуумному напилювальному пості ВУП – 5 тонкої плівки (товщиною 10 – 20 мкм) металу, переважно Al, Zn, Cu.



**Рекомендовані наважки (P) металу для напилення на ВУП – 5 в залежності від товщини шару, що отримується ( $\alpha$ )**

Au		Pt		Ag		Ni	
$\alpha$ , Å	P,мг	$\alpha$ , Å	P,мг	$\alpha$ , Å	P,мг	$\alpha$ , Å	P,мг
1	0,2	1	0,2	1	0,1	5	0,4
5	1,0	5	1,1	5	0,5	-	-
7	1,4	-	-	-	-	-	-
10	2,0	10	2,0	10	1,0	10	0,8
15	2,7	-	-	-	-	-	-
20	4,0	20	4,4	20	2	20	1,6
25	5,0	-	-	-	-	-	-
30	6,0	30	6,5	30	3	-	-
50	10	50	11	50	5	-	-
75	15	-	-	-	-	-	-
100	20	100	22	100	10	100	8
130	25	150	33	-	-	-	-
160	31	-	-	160	16	-	-
180	35	-	-	-	-	-	-
200	40	200	44	200	20	-	-

**Вакуумний напилювальний пост ВУП-5**

При дослідженні частинок і волокон в композиційних матеріалах використовується методика підготовки і препарування ультрадисперсних частинок [10].

При дослідженні порошків на металічний столик – підложку наноситься шар аквадага (вуглецевої пасти) або звичайного лаку, на який через 2 – 3 с наносять щіточкою порошок. Якщо наносити порошок надто рано, він почне занурюватись в лак і змішуватись, утворюючи “рідке покриття” на частинках, які стають непридатними для дослідження. Надлишкові частинки здуваються зі столика гумовою грушею. Далі, частинки разом зі столиком напилюються тонким шаром вуглецю або металу .

При дослідженні порошків і атестації розмірів їх частинок більш точно, рекомендується таким же способом наносити їх на мікросітку з відомим періодом решітки, наприклад, 25 мкм (рис. 4.2.).

Також для визначення реального розміру елементу структури зразка використовують простий метод – розмір елементу на екрані мікроскопу, визначений за допомогою лінійки ділять на величину збільшення на індикаторі.



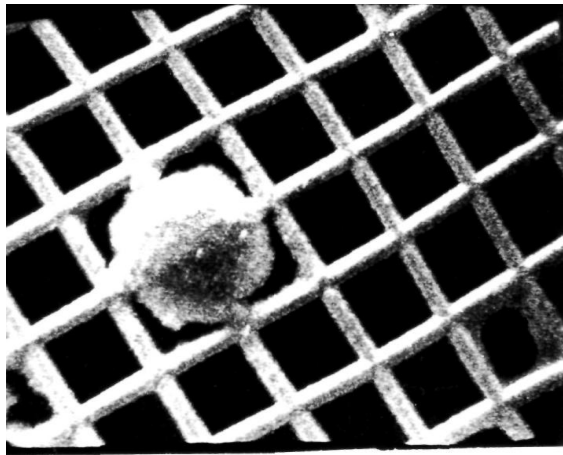


Рисунок 4.2 – Частинка порошку на сітці з періодом решітки 25 мкм, розмір частинки ~ 45 мкм

На рис. 4.3-4.5. представлені результати дослідження в режимі “вторинних електронів” поверхні порошоків Ni – Al і самофлюсуючого сплаву ПГСП – 3, а також покриттів на підложках сталь 08Кп і сталь-45 відповідно.

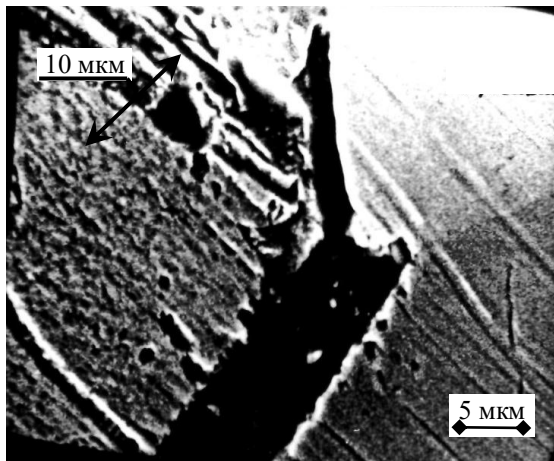
Інтерпретація результатів дослідження порошоків і покриттів проводиться в залежності від задач. З отриманих знімків можна визначити розмір частинок, їх морфологію, розподілення по розмірах, характер взаємодії фаз на поверхні, наявність дефектів і пор, тобто якість покриття.

Вивчення мікрорельєфу з отриманих сканограм у вторинних електронах поверхні дозволяє атестувати якість покриття.

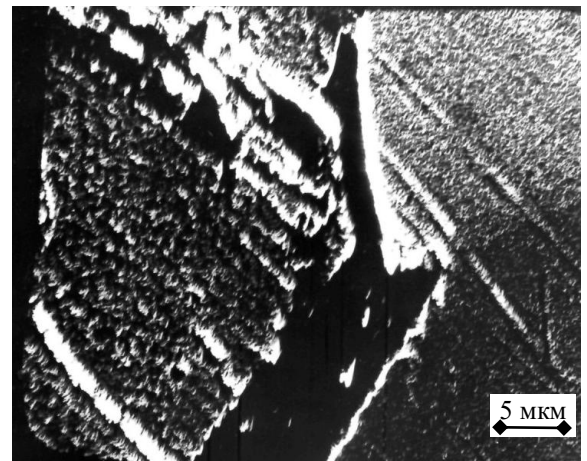
По знімках (рис. 4.3 а,б) поверхні основи (Fe – АРМКО) і електролітичного покриття Ni – Cr, отриманого з наступним спеціальним високошвидкісним охолодженням, виявлений дифузійний шар товщиною до 10 мкм (рис. 4.3. а) і перехідні шари Fe – Ni і Cr – Fe (1,5 – 2 мкм), які забезпечують адгезійну міцність формуючого покриття. Видимі борозни на поверхні вказують на погану якість металографічного шліфу, що добре виявляються на РЕМ – 100 завдяки достатньої глибини різкості, рис. 4.4.

По знімках терморегуєруючих порошоків (рис. 4.6. а,б,в) Ni – Al можна сказати, що ці частинки неправильної форми, розмір їх складає 20 – 50 мкм і на їх поверхні прикріплені більш менші частинки Ni – Al розміром 1,5 – 2 мкм.

По знімках порошоків самофлюсуючого сплаву ПГСП – 3 (рис. 4.6. г,д,е) можна судити про сферичну форму частинок з пористою структурою поверхні. Розмір пор ~ < 0,5 мкм. Розмір сфер – 40 мкм і менше.



а)

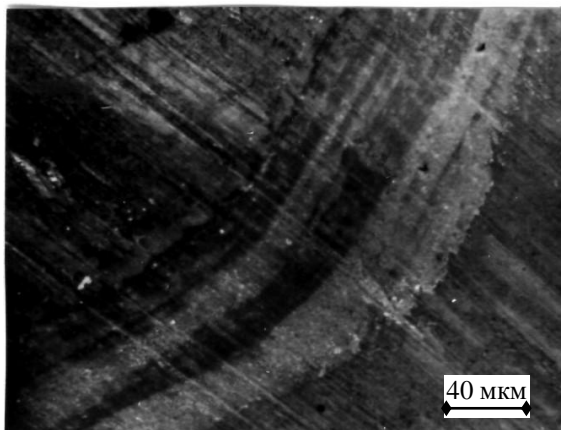


б)

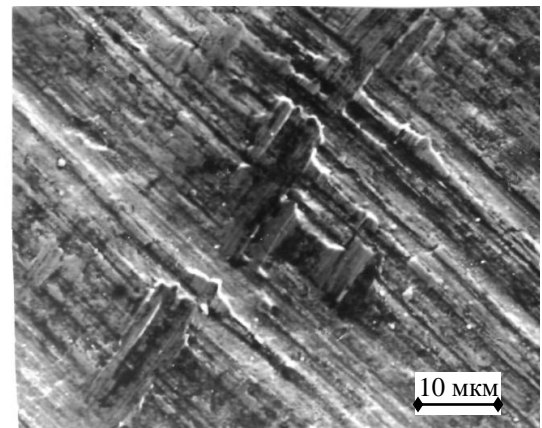
Рисунок 4.3 – Електронно – мікроскопічні знімки поверхні дифузійних шарів Fe – Ni – Cr:

а – топографія, зб. 1650; б – Y – модуляція, зб. 1650

На рис. 4.4.-4.5. представлені приклади дослідження структури і морфології покриттів в залежності від технологічних умов нанесення цих покриттів.

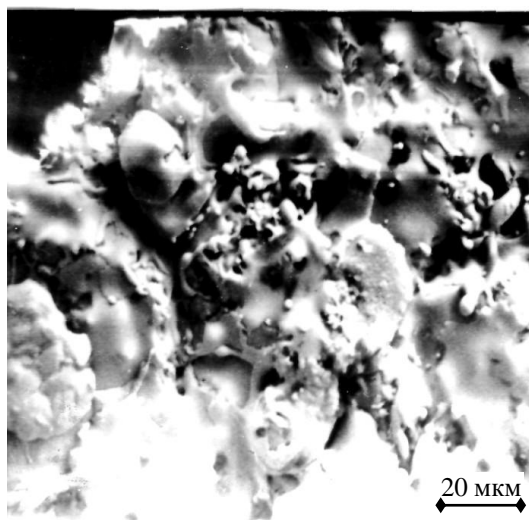


а)

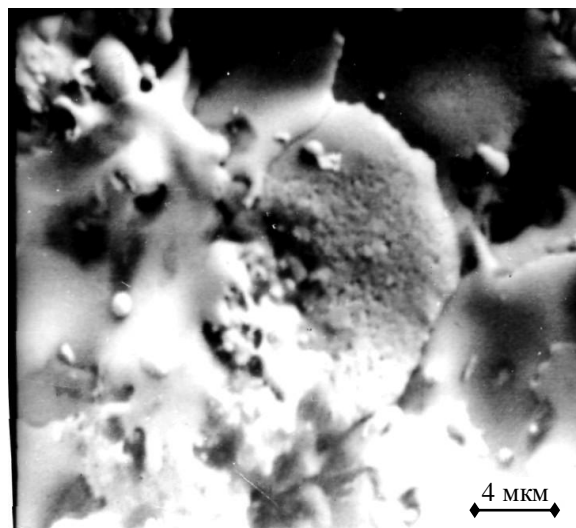


б)

Рисунок 4.4 – Електронно – мікроскопічні знімки поверхні з Ni – Al покриттям на сталі 08 Кп (РЕМ – 100у): а – зб. 120; б – зб. 500

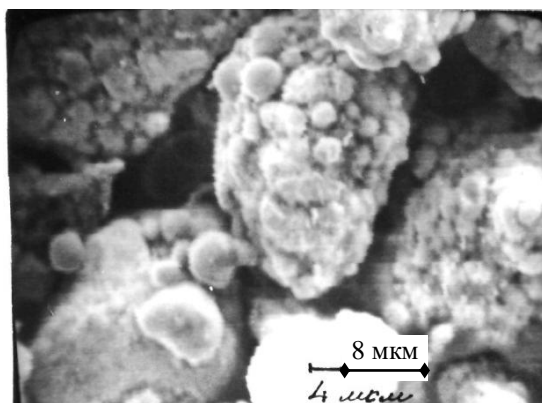


a)

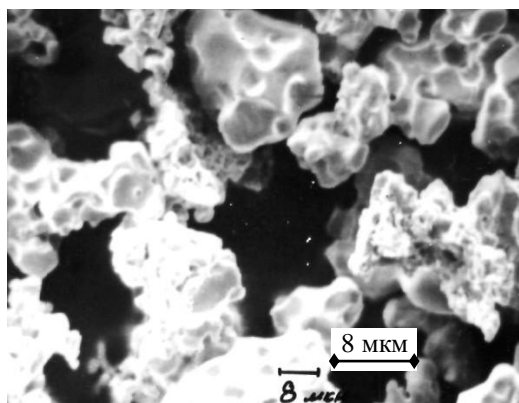


б)

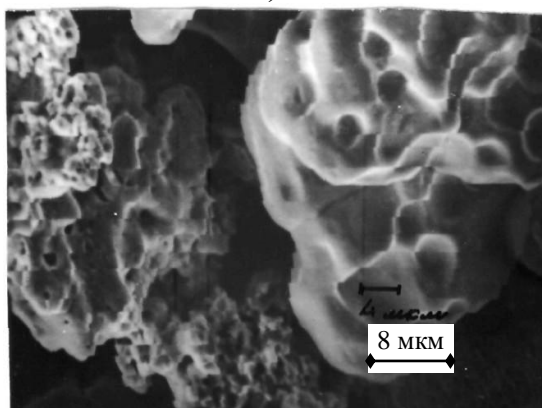
Рисунок 4.5 – Електронно – мікроскопічні знімки поверхні покриття із порошку ПГСР (РЕМ – 100у): а – покриття, зб. 200; б – покриття, зб. 1000



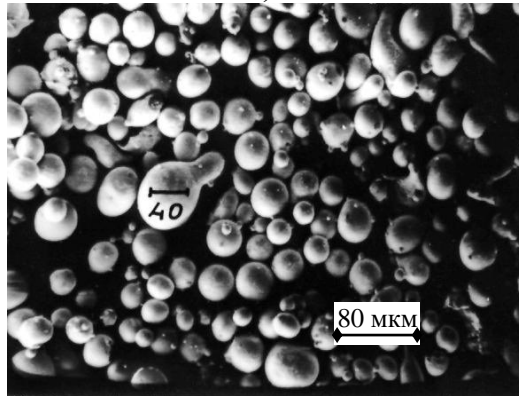
a)



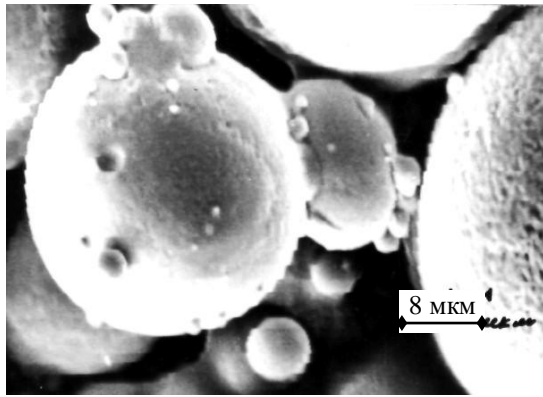
б)



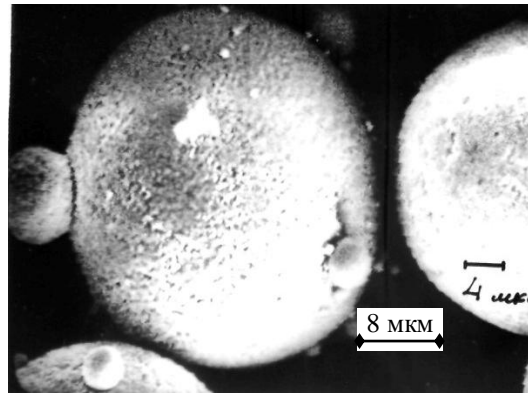
в)



г)



д)



е)

Рисунок 4.6 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні вихідних порошків, що використовуються для отримання плазмових покриттів (а-е) і вихідного порошку заліза після диспергування на УЗДН-А (ж) (РЭМ-100у):  
а, б, в – порошок ПН85Ю15 (Ni-Al), зб.1000, 500, 1000; г, д, е - порошок ПГСР-3 (сплав Ni, Cr, Si, B, Fe), зб.100, 1000, 1000

## Тема 5

# ХІМІЧНИЙ МІКРОАНАЛІЗ З ВИКОРИСТАННЯМ ОЖЕ-ЕЛЕКТРОНІВ, РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА КАТОДОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

1. Хімічний мікроаналіз з використанням оже-електронів.
2. Хімічний мікроаналіз з використанням рентгенівського випромінювання та катодолюмінісценції.

### 1. Хімічний мікроаналіз з використанням оже-електронів

Оже-спектроскопія — область електронної спектроскопії, в основі якої лежать вимірювання енергії та інтенсивності висилання оже-електронів.

За способом отримання інформації про поверхні методи аналізу поділяються на:

- емісійні, в яких використовується емісія частинок в результаті дії на поверхню різних факторів (температура, електричне поле),
- зондувальні, що засновані на емісії частинок або випромінювання, що діють на досліджувану поверхню.

Метод електронної оже-спектроскопії відноситься до зондувального методу. Він заснований на аналізі розподілених по енергії електронів, емітованих досліджуваною речовиною під дією пучка первинних електронів та виділення з загального енергетичного спектру тих, які виникли в результаті оже-процесу. Їхня енергія визначає енергетичну структуру оболонок атомів, що беруть участь у процесі, а струм в першому наближенні — їх концентрацією.

Scanning Auger Nanoprobe PHI-680 Physical Electronics



Рисунок 5.1 – Установка електронної оже-спектроскопії

Оже-процеси проявляються при бомбардуванні поверхні твердого тіла повільними електронами з енергією від  $10$  до  $10^4$  еВ. Бомбардування твердих тіл у вакуумі супроводжується вторинною електронною емісією. До складу вторинних електронів, що емітуються, крім власне вторинних електронів, входять пружньо- та непружньорозсіяні первинні електрони.

При бомбардуванні поверхні матеріалу електронами з енергією, достатньою для іонізації однієї з внутрішніх оболонок атома, наприклад К, виникає первинна вакансія, яка моментально (за  $10^{-14}$  —  $10^{-16}$  с) заповнюється електроном, що перейшов з іншої оболонки атома, наприклад М. В результаті чого виникає вторинна вакансія. Якщо  $E_K$  і  $E_M$  — енергії, необхідні для перенесення електрона з К і М рівнів на нескінченність, то енергія що виділилась рівна  $E_K - E_M$ . Енергія, що виникла може бути реалізована по різному. З одного боку, у вигляді випущеного кванта характеристичного рентгенівського випромінювання  $h\nu = E_K - E_M$  (радіаційний перехід), а з іншого боку передана електрону зовнішньої оболонки атома, наприклад N (безвипромінювальний перехід або оже-перехід).

Енергія  $|E_K - E_M| - E_N$  може бути додатня (або дорівнювати нулю). В цьому випадку електрон емітується у вакуум та реєструється як оже-електрон. Імовірність його виходу залежить від порядкового номера  $Z$  атомів досліджуваного матеріалу.

Інформація отримана цим методом відноситься до при поверхневої області досліджуваного зразка.

Емітовані електрони якого-небудь елемента, що виникли в результаті оже-процесу, завжди характеризуються деякими значеннями енергії. Звідси, якщо провести аналіз по енергіям електронів, емітованих речовиною під дією пучка первинних електронів, виділити з загального енергетичного спектру ті електрони, які виникли в результаті оже-процесу та визначити їх енергії, то можна зробити висновок про наявність на поверхні того чи іншого елемента.

На інтенсивність емісії оже-електронів суттєво впливають різні фактори, такі як, залежність перерізу іонізації внутрішніх рівнів атомів від енергії первинних електронів, обернений потік розсіяних електронів, імовірність переходу атома в не збуджений стан з виникненням фотона та дещо інше.

Суттєвий вплив на струм оже-електронів виявляють кутові умови вимірювань, які визначаються вибором кута падіння електронів на зразок і кута реєстрації оже-електронів. Кут вимірюється між напрямком пучка первинних електронів і нормаллю до досліджуваної поверхні, а кут — між нормаллю і напрямком оже-електронів, що потрапляють в пристрій який їх реєструє.

## **2. Хімічний мікроаналіз з використанням рентгенівського випромінювання та катодолюмінісценції**

**Рентгенівська спектроскопія** — загальна назва декількох методів рентгенівського спектрального аналізу. На основі деяких з них проводять елементний аналіз речовини за її рентгенівськими спектрами.

Якісний аналіз виконують за спектральним положенням характеристичних ліній у спектрі випромінювання досліджуваного зразка, його основа — закон Мозлі, що встановлює зв'язок між частотою характеристичного рентгенівського випромінювання елемента і його атомним номером; кількісний аналіз здійснюють за інтенсивностями цих ліній. Методом рентгенівського спектрального аналізу можуть бути визначені всі елементи з атомним номером  $Z > 11$  (у деяких випадках і більш легкі). Поріг чутливості методу в більшості випадків  $10^{-2}$ - $10^{-4}\%$ , тривалість — декілька хвилин (разом з підготовкою проби); метод не руйнує пробу.

Найпоширеніший вид методу — аналіз складу матеріалів за їх флуоресцентним рентгенівським випромінюванням — виконується за відносною інтенсивністю ліній, яка вимірюється з високою точністю рентгенівською спектральною апаратурою.

На основі загальної теорії аналізу розроблено декілька окремих методів. За відсутності в пробі елементів, що заважають, застосовують метод зовнішнього стандарту вимірюють інтенсивність аналітичної лінії і за допомогою аналітичного графіка зразка відомого складу (стандарту) знаходять концентрацію досліджуваного елемента в пробі.

Для багатокомпонентних проб застосовують метод внутрішнього стандарту, в якому ординатою аналітичного графіка служить відношення інтенсивностей визначуваного елемента і внутрішнього стандарту, — доданого в пробу в певній концентрації елемента, сусіднього в періодичній системі елементів з визначуванним. Іноді застосовують метод добавок в пробу визначуваного елемента або наповнювача у відомій кількості. Зі зміною інтенсивності аналітичної лінії можна визначити й початкову концентрацію елемента.

Особливий інтерес викликає метод рентгенівського мікроаналізу (електронно-зондовий мікроаналіз), який виконують за допомогою електронно-зондового мікроаналізатора по рентгенівському спектру досліджуваної ділянки. Цей метод є комбінацією рентгеноспектрального аналізу і растрової електронної мікроскопії. Він знаходить застосування там, де потрібно визначити склад зразка в мікрооб'ємах або його топографію. При цьому можна вирішувати наступні завдання: дослідження поверхні зламу; якісний і кількісний аналіз хімічного складу для ідентифікації різних фаз включень; аналіз розподілу елементів, включаючи дослідження дифузійних зон; визначення товщини шарів; виявлення феромагнітних і ферроелектричних доменів і тому подібне.

У цьому методі тонко сфокусований електронний промінь потрапляє на поверхню досліджуваного зразка, при цьому відбувається взаємодія електронів зі зразком. В результаті такої взаємодії виникають різні сигнали, що містять певну інформацію про зразок. До числа цих сигналів належить рентгенівське випромінювання, а також вторинні, відбиті й поглинені електрони, оже-електрони, катодолюмінесценція (виникає під час збудження люмінофора електронним пучком).

## Тема 6

### ПРОСВІТЛЮВАЛЬНА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ (ПЕМ). ПРОСВІЧУЮЧИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ МІКРОСКОП ТА ЙОГО ХАРАКТЕРИСТИКИ

1. Вивчення структури поверхні за допомогою методів реплік та декорування
2. Отримання зображення в ПЕМ.
3. Будова ПЕМ та технічні можливості.

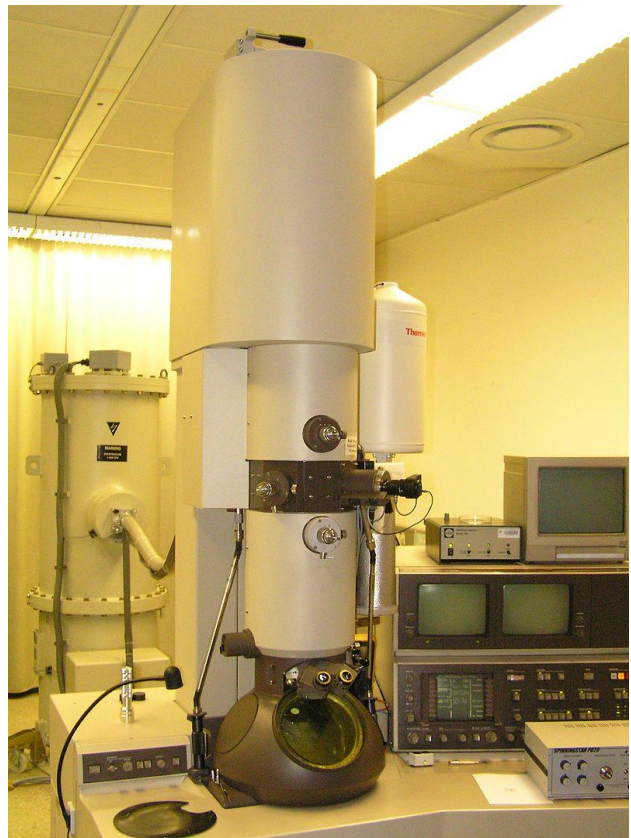
#### 1. Вивчення структури поверхні за допомогою методів реплік та декорування

Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) використовується для дослідження тонких об'єктів [1,3], зокрема, ця методика незамінна при дослідженні структури та фазового складу тонких плівок.

Наразі тонкі плівки ( $d = 10^{-9} - 10^{-6} \text{ м}$ ) широко застосовуються в різних галузях науки і техніки. Найважливіші завдання, які вирішуються плівковим матеріалознавством – отримання плівкових матеріалів з широким спектром властивостей (електрофізичних, механічних, оптичних), розвиток методів синтезування плівкових систем з наперед заданими властивостями.

З тонкими плівками пов'язані такі галузі промисловості, як:

- металообробка – на робочий інструмент наносять покриття, яке забезпечує його зносостійкість;
- нанесення декоративних і захисних покриттів;
- мікротехнологія і виробництво мікроелектронних пристроїв – виготовлення функціональних шарів;
- оптика – отримання просвітлюючих і відбиваючих покриттів. Тонкі плівки – це особливий вид стану конденсованої речовини. За своєю структурою і властивостями плівки можуть істотно відрізнятися від своїх масивних аналогів. Відмінність обумовлена специфікою їх формування: тонкі плівки отримують при





конденсації молекулярних потоків речовини на підкладці (на поверхні твердого тіла).

Крім того, на властивості тонкоплівкових матеріалів впливають розмірні ефекти. Зміна властивостей пояснюється збільшенням ролі поверхні при зменшенні об'єму, оскільки об'єм  $V$  тіла змінюється пропорційно кубу лінійних розмірів, а площа  $S$  поверхні – квадрату. Відповідно, відношення  $S/V$  веде себе пропорційно  $1/r$ . Тому, сили поверхневого натягу, які в масивних зразках не відіграють суттєвої ролі, в нанооб'єктах стають суттєвими. А, оскільки вони діють в приповерхневому шарі, їх поведінку можна розглядати, як прикладення зовнішнього тиску, який може змінити, зокрема, температуру плавлення і міжплощинні відстані.

Структурні та фазові дослідження на трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ) є важливими при вивченні властивостей тонких плівок. ТЕМ дозволяє отримувати пряме зображення об'єкта за допомогою електронного променя. Техніка просвічування електронами тонких об'єктів дозволяє отримувати розділення до 0,08 нм. Це суттєво перевищує можливості оптичного мікроскопа і пояснюється збільшенням роздільної здатності приладу при зменшенні довжини хвилі  $\lambda$  електромагнітного випромінювання. Згідно з гіпотезою де-Бройля електрон має властивості електромагнітної хвилі з  $\lambda = h/mv$ , де  $\lambda$  – довжина хвилі,  $h$  – стала Планка,  $m$  – маса електрона,  $v$  – швидкість електрона. Прискорюються електрони в сильному електричному полі, тому довжина хвилі електрона залежить від величини прискорюючої напруги  $U$ :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2E_0})}}, \quad (1)$$

де  $m_0$  – маса спокою електрона,  $e$  – заряд електрона,  $E_0 = m_0c^2$  – енергія спокою електрона. За формулою (1) можна обчислити довжину хвилі електрона для різних значень прискорюючої напруги:

#### Таблиця

#### Довжина хвилі електрона при різних значеннях прискорюючої напруги

U (кВ)	$\lambda$ (пм)
100	3,70
300	1,97
1000	0,87

## 2. Отримання зображення в ПЕМ

Дифракційна картина утворюється внаслідок інтерференції електромагнітних хвиль, відбитих від кристалографічних площин кристалу і підлягає закону Вульфа-Брегга:

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

де  $d$  – міжплощинна відстань;  $\theta$  – кут ковзання (рис.3);  $\lambda$  – довжина хвилі.

Враховуючи, що кут  $\theta$  дуже малий можемо наближено вважати, що  $\sin\theta \sim \theta$ , а  $2\theta \sim R/L$  (рис.2.3). Тоді формула (2) набуде вигляду:

$$d \frac{R}{L} = \lambda, \quad (3)$$

де  $L$  – відстань від кристалу до екрана;  $R$  – відстань максимуму дифракційної картини  $P$  від її центра  $O$ .

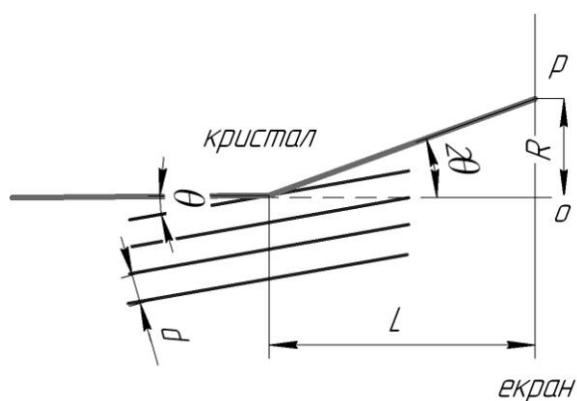


Рисунок 6.1 – Дифракція електронів на кристалі

У полікристалічному зразку окремі кристали мають різну орієнтацію один відносно одного, тому дифракційна картина, в цьому випадку, матиме вигляд концентричних кілець різного радіуса  $R$  відносно її центра  $O$  (рис.2.4.).

### 3. Будова ПЕМ та технічні можливості

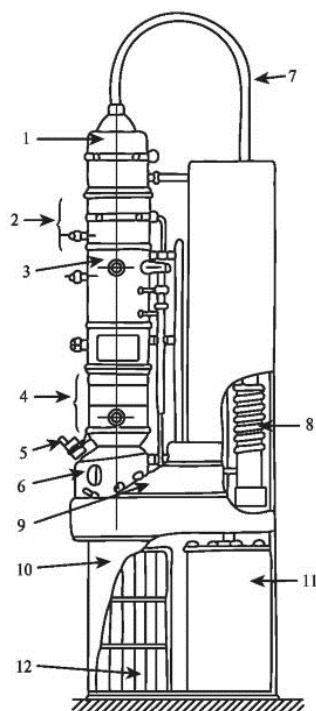


Рисунок 6.2 – Трансмісійний електронний мікроскоп: 1 – електронна гармата; 2 – конденсорні магнітні лінзи; 3 – об'єктив; 4 – проєкційні магнітні лінзи; 5 – світловий мікроскоп; 6 – тубус з оглядовими вікнами; 7 – високовольтний кабель; 8 – вакуумна система; 9 – пульт управління; 10 – стенд; 11 – високовольтне джерело живлення; 12 – джерело живлення лінз

ТЕМ (рис.6.2.) складається з електронної гармати (джерела електронів), системи магнітоелектричних лінз та системи детектування електронів. В електронній гарматі електрони вилітають із розігрітого катода за рахунок явища термоелектронної емісії і прискорюються високою напругою. Конденсорні лінзи формують паралельний електронний пучок, який потрапляє на зразок. У камері мікроскопа створюється високий вакуум ( $1,33 \cdot 10^{-4} - 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ ) для усунення взаємодії електронів з молекулами повітря.

Найпоширенішим режимом роботи ТЕМ є світлопольний режим, при якому лінза об'єктива формує на екрані двовимірну проєкцію зразка (рис. 6.3). Більш темні ділянки зображення будуть відповідати тим ділянкам зразка, які сильніше поглинають електрони. Отже, зображення зразка на екрані буде темним на світлому полі. Світле поле утворюватимуть ті електрони, які пройшли за межами зразка.

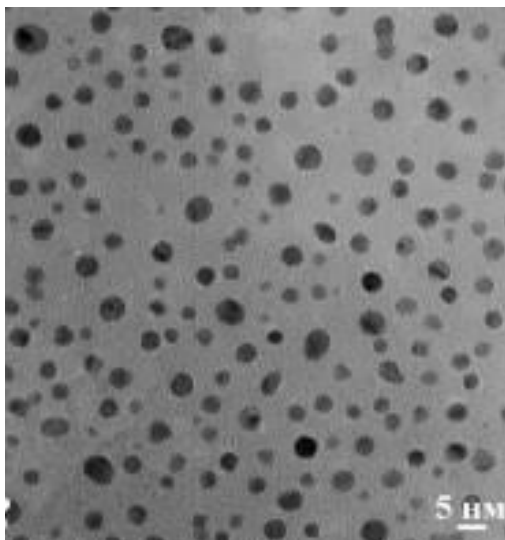


Рисунок 6.3 – Світлопольне зображення наночастинок золота на вуглецевій плівці

Темнопольний режим – це режим спостереження дифракції електронів на кристалічному зразку. При вимкненні лінзи об’єктива чи зміні її фокусу, на екрані отримаємо дифракційну картину у вигляді світлих максимумів на темному полі. Це пов’язано з тим, що, завдяки впорядкованому розташуванню атомів, кристал можна розглядати, як просторову дифракційну решітку для електромагнітних хвиль.

У полікристалічному зразку окремі кристали мають різну орієнтацію один відносно одного, тому дифракційна картина, в цьому випадку, матиме вигляд концентричних кілець різного радіуса  $R$  відносно її центра  $O$  (рис.6.4.).

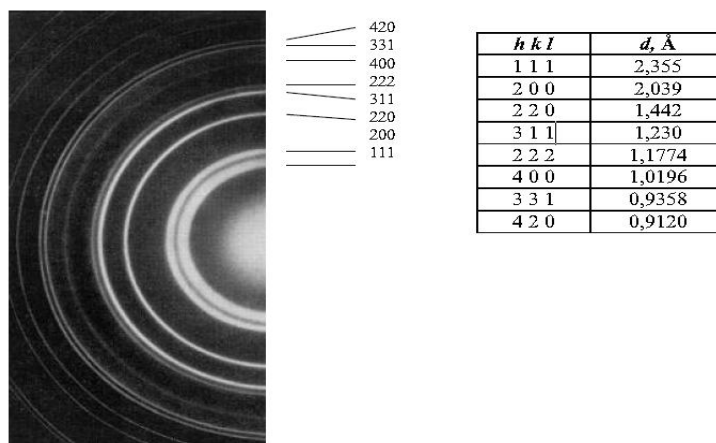


Рисунок 6.4 – Електронограма плівки золота

## Тема 7

### ЗАСТОСУВАННЯ ЕМ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ МАТЕРІАЛІВ

1. Методики виготовлення зразків для ЕМ.
2. Види реплік та методи їх отримання.
3. Отримання тонких фольг.

#### 1. Методики виготовлення зразків для ЕМ

Методики призначені для виготовлення реплік порошків різного походження, в тому числі металеві, неметалеві та ґрунти для дослідження в ЕМ-200. При роботі з дисперсними об'єктами дослідження (в т.ч. геліо- та золеподібні розчини ґрунтів) звертають увагу на форму частинок, розмір, фази, розподіл.

**Підготовка об'єктів дослідження (порошків та ґрунтів) з диспергуванням на УЗДН-А.**

При підготовці дисперсних об'єктів треба мати підложку, краще вуглецеву, тому що вона міцніша і з часом не старіє: не згинається і не ламається. При нанесенні дисперсних об'єктів важливо, щоб не виникали великі скупчення, "грудки", щоб частинки були роз'єднано розташовані.

Для того, щоб отримати таке нанесення, краще використовувати УЗДН-А – ультразвуковий низькочастотний диспергатор. Порошок розміщують у спирті або у воді у бюксі. На електронних вагах ВЛМ-200 зважують порошок у кількості 5-10 г. Диспергують 10 хв.

Параметри на УЗДН-А: синхронізація та інтенсивність – 5-6 (по шкалі приладу). Насадку випромінювача розміщують у бюксі так, щоб її п'ята знаходилась на висоті 10-12 мм від дна бюкса. Якщо порошок металевий магнітний, то встановлюється спеціальна насадка для диспергування таких об'єктів і нанесення їх на підложку.

Електричні коливання, які генеруються транзисторним генератором, перетворюються магнітострикційними перетворювачами випромінювачів в механічні пружні коливання відповідних частот, які впливають на середовище, що підлягає диспергуванню. Потім продисперговану суспензію наносять на вуглецеву підложку: або піпеткою, набравши краплю суспензії, або за допомогою диспергатора, підносячи підложку до випромінювача з залишками суспензії і подаючи на нього різко струм. При цьому маленькі частинки осядуть на підложку, рідина висохне, а частинки залишаться на підложці. Зробити таке нанесення 2-3 рази.

Можна зробити суспензію, розмішуючи вручну, наносити краплю за допомогою піпетки. Можна наносити маленькі, у вигляді пилу, частинки насухо, без допомоги диспергатора, на мокру підложку: для цього частинки

вбирають у резинову грушу. Потім випускають пил під скляний ковпак (стакан). При цьому частинки можуть осідати по фракціям: спочатку більш важкі (крупні), потім більш дрібні, потім легкі. Можна отримати декілька підложок з частинками по фракціям.

Якщо частинки неметалеві, то їх можна напиляти у вакуумному пості ВУП-5 вуглецем або металом.

## 2. Види реплік та методи їх отримання

Розрізняють 3 типи реплік:

- оксидні,
- лакові,
- напилені.

Оксидні репліки мають обмежене застосування у металознавстві.

Лакові репліки (колоїдні) дозволяють отримати розділення до  $50 \text{ \AA}$ . У зв'язку з відносною простотою їх отримання застосовуються для дослідження об'єктів, які не мають дуже тонку структуру.

Найбільшу роздільчу здатність (тобто точність відтворення мікрогеометрії) мають репліки, утворені напиленням важких металів. Недоліком є низька механічна міцність. Тому використовують репліки з 2-х частин: переривчастого шару важкого металу, який утворює контраст та утримує тонкий та механічний вуглецевий шар.

Для підвищення контрасту вуглецеву плівку відтіняють. Методика відтінення полягає в тому, що на поверхню отриманої вуглецевої плівки напилюється переривчастий шар металу під гострим кутом ( $14-18^\circ$ ) до поверхні. При такому косому напиленні виступи мають більш густе осадження, ніж впадини, які місцями утворюють тіні. На негативі тіні представляються темними, а "височина" – світлими.

### Способи відділення репліки від зразка

В техніці препарування реплік відділення та виловлювання їх є найбільш важливою операцією, якщо врахувати, що приходиться мати справу з плівкою, товщиною в кілька ангстремів.

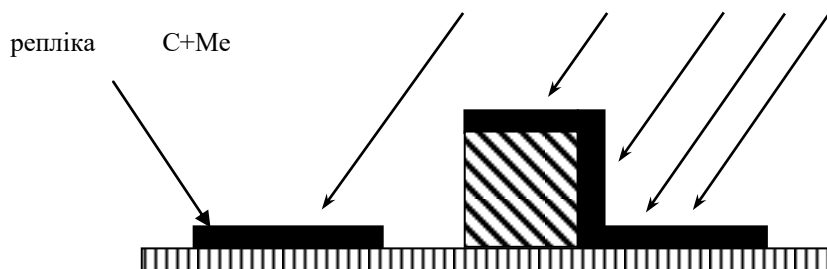


Рисунок 7.1 – Спосіб нанесення плівки C+Me на репліку

Відомі такі методики відшаровування реплік:

- а) відділення у 0,5 % HF;
- б) відділення у H<sub>2</sub>O;
- в) відділення за допомогою желатину.

Два перших способів полягають у тому, що зразок з нанесеною на нього плівку (С-Ме) занурюється в розчин HF або H<sub>2</sub>O реплікою угору. Сила поверхневого натягу відділяє репліку і вона залишається плавати на поверхні H<sub>2</sub>O або кислоти. Після промивання репліка виловлюється на утримуючу сітку, обережно висушується на фільтруючому папері.

При механічному відділенні репліки (за допомогою желатину) на її поверхню наноситься крапля 10 %-го розчину желатину у воді, розігрітого на водяній бані. При правильному сушінні желатин утворює прозору плівку, яка, коли висохне, відділяється від зразка разом з реплікою. Якщо плівка самостійно не відділилась, то її можна відчепити від зразка пінцетом, перенести в чашку з гарячою водою (70-80 °С) желатином вниз. При цьому відбувається інтенсивне розчинення желатину. Після ретельного промивання репліка виловлюється на предметну сітку.

У випадку невідділення репліки ні з одним із вказаних методів, приходиться удаватися до розчинення зразка в спеціальному розчиннику. Репліка, яка підготовлена одним із способів, переноситься в об'єктотримач електронного мікроскопу для наступних досліджень.

### 3. Отримання тонких фольг

Виготовлення плівкових структур заданої конфігурації здійснюється за допомогою трьох методів (рис.7.2):

- неруйнівної або змінної маски,
- руйнівної (одноразової) або контактної маски,
- променевої обробки тонких шарів речовини по заданій програмі.

В перших двох методах маска (трафарет) перекриває частину потоку атомів речовини, що повинна осідати на підкладинці, тобто маска дозволяє точно відтворювати спроектовану топологію тонкоплівкової структури або витравлювати частину попередньо нанесеної плівки.

У третьому методі електронний, іонний або лазерний сфокусовані промені при скануванні поверхні попередньо нанесеної плівки витравлюють на ній по заданій програмі певний рисунок або стимулюють проведення певних реакцій. Неруйнівна маска виготовляється заздалегідь окремо від підкладинки. Вона являє собою тонкий шар речовини (здебільшого - це нікельована фольга з берилієвої бронзи) товщиною 80÷100 мкм з отворами, розміри форма й розташування яких визначається топологією ІМС, природою, функціональним призначенням і параметрами окремих її елементів. Неруйнівна маска накладається на підкладинку і крізь її отвори наноситься на підкладинку речовина, необхідна для створення даного елемента мікросхеми (метал, напівпровідник, діелектрик). Її позитивною рисою є те, що вона може

використовуватись декілька разів.

Проте вона має обмежену точність відтворення розмірів елементів  $\pm 5$  мкм, що не завжди задовольняє розробників ІМС. Тому для більш точного відтворення розмірів окремих елементів при виготовленні ІМС використовується метод руйнівної маски.

Метод руйнівної (контактної) маски полягає в тому, що на підкладинку наноситься допоміжний шар речовини, в якому утворюються отвори. Форма цих отворів визначається формою елементів ІМС, що виготовляються. Крізь ці отвори можна наносити шари певних речовин або витравлювати вікна (оголяти підкладинку) у суцільному заздалегідь нанесеному на підкладинці шарі речовини. Після цього руйнівну маску розчиняють у спеціальних розчинниках, котрі не впливають на нанесені крізь маску або заздалегідь осаджені до створення маски матеріали. Формування руйнівної маски здійснюють за допомогою методу фотолітографії.



Рисунок 7.2 – Методи створення конфігурацій плівкових структур

Метод контактної (руйнівної) маски забезпечує кращу за метод неруйнівної маски точність відтворення форм і якості країв структур. Наприклад, мінімальна ширина лінії, що забезпечується методом руйнівної (мкм), становить мкм, при використанні ультрафіолетового випромінювання мкм, а при використанні рентгенівських променів  $\sim 0.03$  мкм. Для одержання конфігурацій елементів із тонких плівок використовуються також гравірування за допомогою лазерного або електронного променів. На порядку денному стоїть питання про гравірування також за допомогою іонних променів.



## Модуль 2. Методи дослідження структури та мікроаналізу матеріалів. Рентгеноструктурний аналіз матеріалів та лазерна мас-спектрометрія

### Тема 8

#### ВИВЧЕННЯ КРИСТАЛОГРАФІЧНОЇ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНІ

1. Основи методу дифракції повільних електронів.
2. Скануюча тунельна та атомно-силова мікроскопія.

##### 1. Основи методу дифракції повільних електронів

Дифракція повільних електронів скор., ДПЕ, ДЕНЕ інакше дифракція електронів низької енергії (англ. *Low-energy electron diffraction* скор., LEED) — метод дослідження структури поверхні твердих тіл, заснований на аналізі картин дифракції низькоенергетичних електронів з енергією 30-200 еВ, пружно розсіяних від досліджуваної поверхні. Дозволяє вивчати суперструктуру поверхні.

Використання для аналізу поверхні електронів саме низьких енергій обумовлено двома основними причинами.

- Довжина хвилі де Бройля для електронів з енергією 30-200 еВ становить приблизно 0,1-0,2 нм, що задовольняє умові дифракції на атомних структурах, а саме, довжина хвилі дорівнює або менше міжатомних відстаней.
- Середня довжина пробігу таких низькоенергетичних електронів становить кілька атомних шарів. Внаслідок цього більшість пружних розсіянь відбувається в самих верхніх шарах зразка, отже, вони дають максимальний внесок в картину дифракції.

На рис. 8.1. представлена схема експериментальної установки для прямого спостереження картин ДПЕ. В електронній гарматі електрони, що випускаються катодом (що знаходиться під негативним потенціалом  $-V$ ), прискорюються до енергії  $eV$ , а потім рухаються і розсіюються на зразку в безпольовому просторі, оскільки перша сітка дифрактометра і зразок заземлені. Друга і третя сітки, що знаходяться під потенціалом трохи менше потенціалу катода ( $V - \Delta V$ ), служать для відсікання непружно розсіяних електронів. Четверта сітка заземлена і екранує інші сітки від флуоресцентного екрана, що перебуває під потенціалом порядку  $+5$  кВ. Таким чином, електрони, пружно розсіяні на поверхні зразка, після проходження гальмівних сіток прискорюються до високих енергій, щоб викликати флуоресценцію екрана, на якому і спостерігається дифракційна картина. Як приклад на малюнку показана картина ДПЕ від атомарно чистої поверхні  $\text{Si}(111)7\times 7$ .

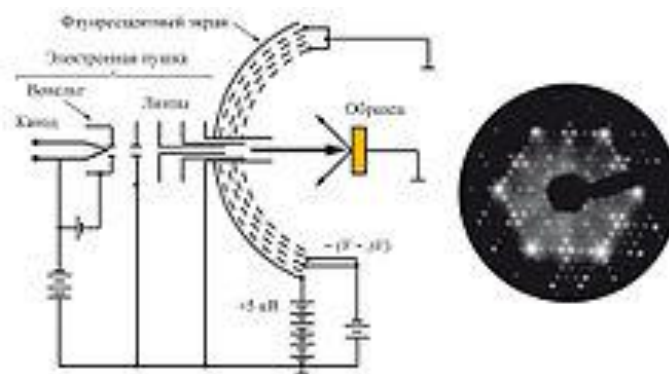


Рисунок 8.1 – Схема стандартної чотирисіточної установки ДПЕ і вид картини ДПЕ від поверхні Si(111)7×7 на флуоресцентному екрані

Метод ДПЕ дозволяє:

- якісно оцінити структурну досконалість поверхні — від добре впорядкованої поверхні спостерігається картина ДМЕ з чіткими яскравими рефlekсами і низьким рівнем фону;
- визначити обернену ґратку поверхні з геометрії дифракційної картини;
- оцінити морфологію поверхні за профілем дифракційного рефlekсу;
- визначити атомну структуру поверхні шляхом порівняння залежностей інтенсивності дифракційних рефlekсів від енергії електронів ( $I-V$  кривих), розрахованих для структурних моделей, з залежностями, отриманими в експерименті.

Методи дифракції повільних і швидких електронів розрізняються енергією використовуваних електронів і, відповідно, різною геометрією (в ДПЕ пучок електронів падає на досліджувану поверхню практично перпендикулярно, а в ДБЕ під ковзаючим кутом близько  $1-5^\circ$ ). Обидва методи дають подібну інформацію про структуру поверхні. Перевагою ДПЕ є більш проста конструкція, а також більш наочна і зручна для інтерпретації отримана інформація. Перевага ДШЕ полягає в можливості проведення досліджень безпосередньо в ході нарощування плівок на поверхні зразка.

## 2. Скануюча тунельна та атомно-силова мікроскопія.

Принцип дії скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) досить простий, але кардинально відрізняється від усіх попередніх методик, що застосовувалися у фізиці поверхні.

Тонке металеве вістря, змонтоване на електромеханічному приводі (X, Y, Z -позиціонованому), служить зондом для дослідження ділянок поверхні зразка (рисунок 8.1). Коли таке вістря підводиться до поверхні на відстань  $<10\text{\AA}$ , то при додаванні між вістрям і зразком невеликої (від 0,01 до 10 В) напруги зміщення  $V_s$  через вакуумний проміжок  $\sigma_z$  починає протікати тунельний

струм  $I_t$  близько  $10^{-9}$  А. Вважаючи, що електронні стани (орбіталі) локалізовані на кожній атомній ділянці, при скануванні поверхні зразка у напрямі X і/або Y з одночасним виміром вихідного сигналу в ланцюзі можна отримати картину поверхневої структури на атомному рівні.

Ця структура може бути відображена в двох режимах: вимірюючи тунельний струм і підтримуючи відстань  $\sigma_z$  від вістря до поверхні зразка або вимірюючи зміни в положенні вістря (тобто відстань до поверхні зразка) при постійному тунельному струмі (другий режим використовується частіше). [2]

Взагалі СТМ можна розглядати як поєднання трьох концепцій : сканування, тунелювання і локального зондування. Саме сканування як засіб відображення об'єкту широко застосовується і в інших типах мікроскопів, наприклад в растровому електронному мікроскопі, а також в телевізійній техніці, а електронне тунелювання з успіхом використовувалося для вивчення фізичних властивостей твердого тіла задовго до появи СТМ (як і контактна спектроскопія).

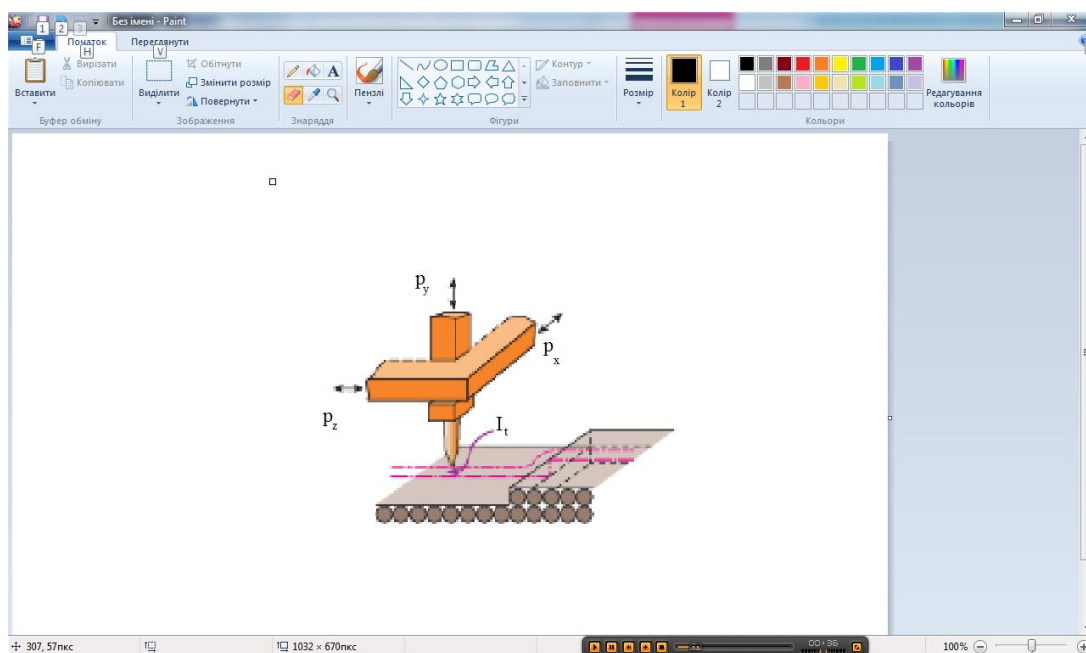


Рисунок 1.1 – Принцип дії СТМ

Усе це робить СТМ унікальним мікроскопом, який не містить лінз (а значить, зображення не спотворюється із-за аберації), енергія електронів, що формують зображення, не перевищує декількох електронвольт (тобто менше енергії типового хімічного зв'язку), що забезпечує можливість неруйнівного контролю об'єкту, тоді як в електронній мікроскопії високого розділення вона досягає декількох кілоелектронвольт і навіть мегаелектронвольт, викликаючи утворення радіаційних дефектів. Існують такі режими роботи СТМ:

- *Режим постійного струму* (constant - current mode). У цьому режимі  $I$  і  $V$  підтримуються постійними,  $X$  і  $Y$  варіюються для сканування голкою досліджуваної ділянки поверхні, а  $Z$  при цьому вимірюється.
- *Режим постійної висоти* (constant - height mode). Іноді зображення, що отримуються в цьому режимі, називають струмовими (current imaging). У цьому режимі  $Z$  і  $V$  підтримуються постійними, зміни  $X$  і  $Y$  служать для сканування, а  $I$  вимірюється.
- *Режим спектроскопії* (scanning tunneling spectroscopy (STS)). Відмінною рисою цього режиму є те, що варіюється  $V$ .

Принцип роботи АСМ.

Принцип роботи атомно-силового мікроскопа заснований на реєстрації силової взаємодії між поверхнею досліджуваного зразка і зондом. В якості зонда використовується нанорозмірна голка, що розташована на кінці пружної консолі, званої кантилевером.

Сила, що діє на зонд з боку поверхні, призводить до вигину консолі. Поява височин або западин під голкою призводить до зміни сили, що діє на зонд, а значить, і зміни величини вигину кантилевера. Таким чином, реєструючи величину вигину, можна зробити висновок про рельєф поверхні.

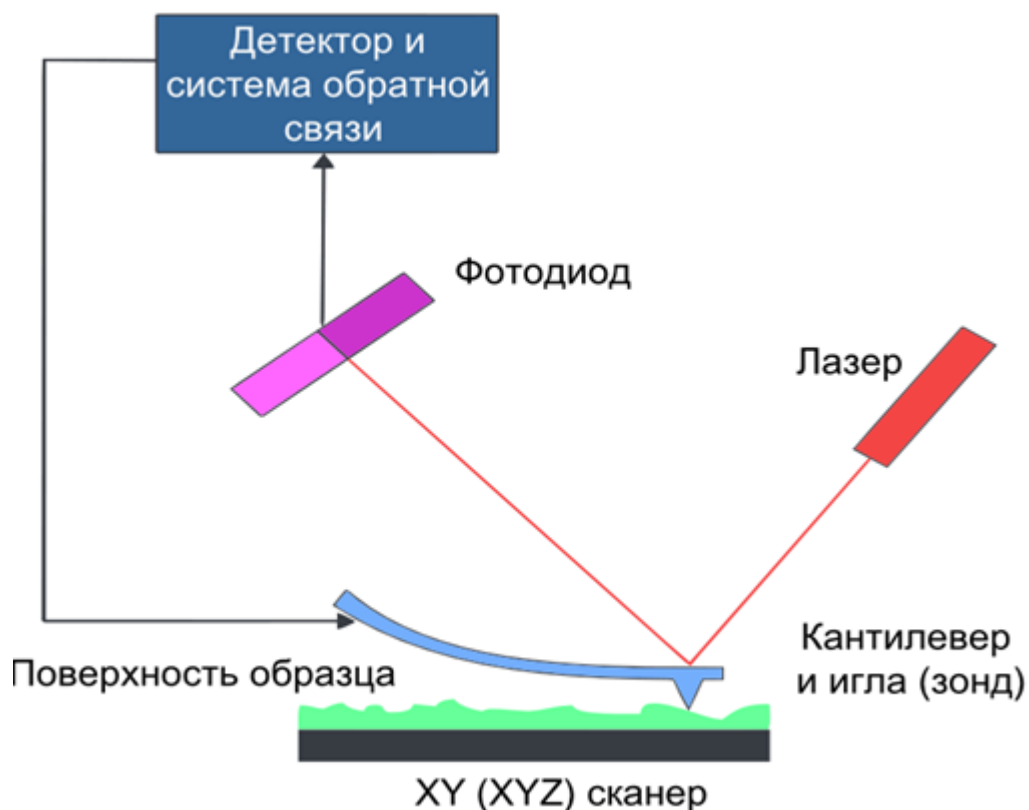


Рисунок 8.2. Схема роботи атомно-силового мікроскопа

Під силами, що діють між зондом і зразком, в першу чергу мають на увазі сили Ван-дер-Ваальса, які спочатку є силами тяжіння, а при подальшому зближенні переходять в сили відштовхування.



Рисунок 1.3 – Графік залежності сили Ван-дер-Ваальса від відстані між кантилевером і поверхнею зразка

Існують такі режими роботи АСМ:

Залежно від характеру дії сили між кантилевером і поверхнею зразка виділяють три режими роботи атомно-силового мікроскопа :

- контактний (англ. contact mode);
- напівконтактний (англ. semi - contact mode або tapping mode);
- безконтактний (англ. non - contact mode).

## Тема 9

### МЕТОДИ МІКРОАНАЛІЗУ МАТЕРІАЛІВ

1. Фізичні основи рентгеноспектрального аналізу елементного складу матеріалів.
2. Гальмівне та характеристичне випромінювання.

#### **1. Фізичні основи рентгеноспектрального аналізу елементного складу матеріалів**

У рентгенівському мікроаналізі (РМА), який часто називають електронним мікрозондом, джерелом інформації є характеристичне рентгенівське випромінювання, що виникає під дією електронного бомбардування досліджуваної проби. Аналіз характеристичного рентгенівського випромінювання дає як якісну, так і кількісну інформацію щодо елементного складу зразка розміром кілька мікрометрів.

Історично растровий електронний мікроскоп і електронний мікрозонд розроблялися як два різних прилади. Очевидно, що обидва ці прилади абсолютно однакові і розрізняються лише за способом використання інформації, одержуваної цими приладами. Сучасні прилади деяких фірм можуть працювати як рентгенівські мікроаналізатори, так і растрові мікроскопи.

В мікроаналізі для аналізу рентгенівського характеристичного спектру використовують рентгенівські спектрометри. Збудження первинного випромінювання здійснюється в порівняно малих об'ємах зразка дуже вузьким електронним зондом, який використовують в РЕМ. Тому базою для рентгенівського мікроаналізу є електронно-оптична схема растрового мікроскопа. Блок-схема комбінованого приладу показана на рис. 9.1.

Для кількісного рентгеноспектрального аналізу використовують два типи спектрометрів:

- з дисперсією за довжинами хвиль (кристалдифракційний спектрометр);
- з дисперсією за енергіями з напівпровідниковим детектором.

Блок розгортки дає можливість вимірювати і реєструвати на екрані електронно-променевої трубки (монітора) і сигнали від електронів, і сигнали від рентгенівського випромінювання.

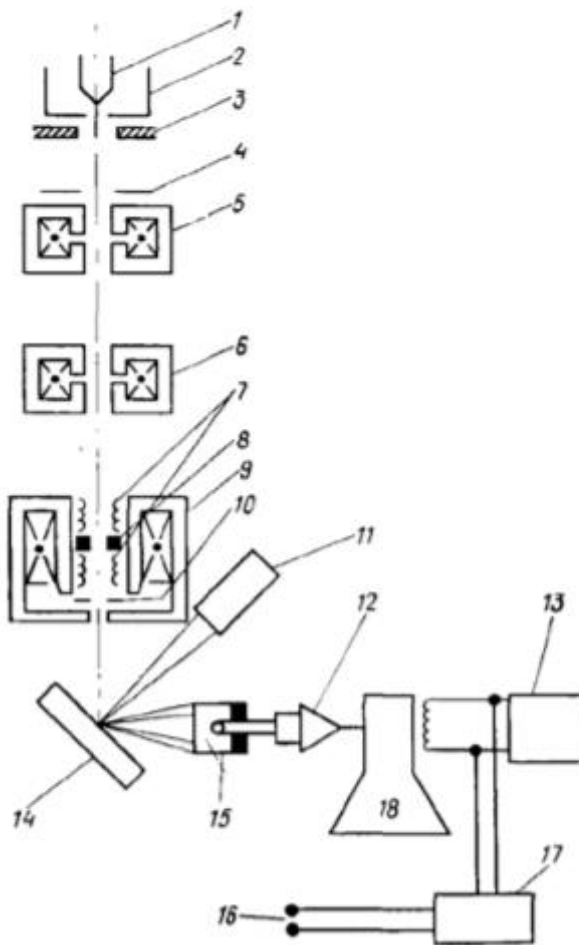


Рисунок 9.1 – Схема електронної та рентгенівської оптики комбінованого приладу РЕМ-РМА: 1 – катод; 2 – модулятор; 3 – анод; 4 – діафрагма; 5-9 – лінзи; 10 – діафрагма; 11 – детектор рентгенівського випромінювання; 12 – підсилювач фотопомножувача; 13 – генератори розгортки; 14 – зразок; 15 – детектор вторинних електронів; 17 – управління збільшенням; 18 - монітор

## 2. Гальмівне і характеристичне рентгенівське випромінювання

Хімічний склад з використанням растрового електронного мікроскопа і рентгенівського мікроаналізатора визначають вимірюванням енергії або інтенсивності рентгенівського випромінювання.

Рентгенівське випромінювання виникає під дією бомбардування зразка сфокусованим пучком електронів. Рентгенівське випромінювання, що виникає, поділяють на гальмівне і характеристичне.

Гальмівне рентгенівське випромінювання виникає, коли первинні електрони гальмуються в кулонівському полі атомів досліджуваного матеріалу. Кінетична енергія первинних електронів в цьому випадку частково або

повністю перетворюється в енергію рентгенівського випромінювання. Випромінювання має безперервний спектр з енергіями від нуля до енергії пучка падаючих електронів.

Для проведення мікрорентгеноспектрального аналізу гальмівне випромінювання небажане, тому що воно надає основний внесок у рівень фону, і його не можна виключити, що вимагає оптимізації умов збудження випромінювання.

Другим видом непружної взаємодії, внаслідок якої утворюється рентгенівське випромінювання, є взаємодія первинного електронного пучка з електронами внутрішніх оболонок, яка призводить до вибивання зв'язаного електрона внутрішнього рівня (К-, L-, M-оболонок), залишаючи атом у збудженому стані з вакансією на одному з рівнів («діркою»).

Коли атом переходить в стаціонарний початковий стан, вакансія заповнюється електроном з більш високих енергетичних рівнів, надлишкова енергія виділяється у вигляді кванта рентгенівського випромінювання. Також може статися перехід без радіації з випусканням оже-електрона, тому що випускання оже-електрона і рентгенівського кванта – це конкуруючі процеси. Енергія випущеного кванта залежить тільки від енергій рівнів атома, які беруть участь в процесі переходу електрона.

Ці енергії є характерними (характеристичними) для кожного елемента. Тому таке випромінювання називають характеристичним випромінюванням. Кожний атом має певну кількість внутрішніх рівнів енергії, між якими можливі переходи тільки певного типу, тому характеристичне рентгенівське випромінювання має дискретний лінійчатий спектр.

Розглянемо деякі поняття, необхідні для розуміння мікрорентгеноспектрального аналізу. Оскільки іонізація здійснюється вибиванням електрона з внутрішньої оболонки, а енергії як оболонок, так і підоболонок чітко визначені, то необхідна мінімальна енергія для вибивання електрона з оболонки, і ця енергія має певну величину. Її називають критичною енергією, граничною енергією іонізації або просто енергією іонізації даного рівня. Вона ж є енергією поглинання рентгенівського випромінювання. Кожна оболонка і підоболонка має різні енергії іонізації.

Енергетичні рівні оболонок змінюються дискретно зі зміною атомного номера, що було зафіксовано Мозлі в його законі

$$E = p(z - q),$$

де  $E$  – енергія;  $z$  – атомний номер;  $p, q$  – сталі.

Енергія характеристичного рентгенівського випромінювання завжди менша від енергії іонізації оболонки, з якої був видалений початковий електрон. В ході видалення електрона з К-рівня (видалення К-електрона) атом переходить з нормального в К-збуджений стан; у процесі видалення L-електрона (незалежно, з якої підоболонки  $L_1, L_2, L_3$  це сталося) атом переходить в L-збуджений стан і т.п. Для видалення К-електрона потрібно найбільша енергія, тому, що енергія зв'язку К-електрона найбільша в будь-якому атомі, незалежно від  $z$ .



Новоутворена внаслідок цього вакансія може бути заповнена, якщо один з електронів рівня, розташованого вище того, на якому утворилася вакансія, перейде на оболонку з «діркою». Перехід може відбутися як з L-, так і M-оболонки. Ці оболонки мають різну енергію, а, отже, різну енергію має також і характеристичне рентгенівське випромінювання, що виникає.

Ці лінії позначаються по-різному. Так, лінія  $K_{\alpha}$  рентгенівського характеристичного спектра утворюється переходом з L-оболонки, а лінія  $K_{\beta}$  – з M-оболонки. Ці оболонки поділяються на підоболонки з різними енергіями, і лінія  $K_{\alpha}$  поділяється на  $K_{\alpha 1}$  (перехід з  $L_3$ ) і  $K_{\alpha 2}$  (з  $L_2$ ), а  $K_{\beta}$  розщеплюється на  $K_{\beta 1}$  (з  $M_7$ ),  $K_{\beta 2}$  (з  $N_{2,3}$ ),  $K_{\beta 3}$  (з  $M_2$ ),  $K_{\beta 4}$  (з  $M_5$ ) і  $K_{\beta 5}$  (з  $M_{4,5}$ ). Всі переходи в процесі заповнення вакансії на K-рівень відносять до ліній K-серії. У атомів з M- і N-оболонками можливі лінії M- і N-серії.

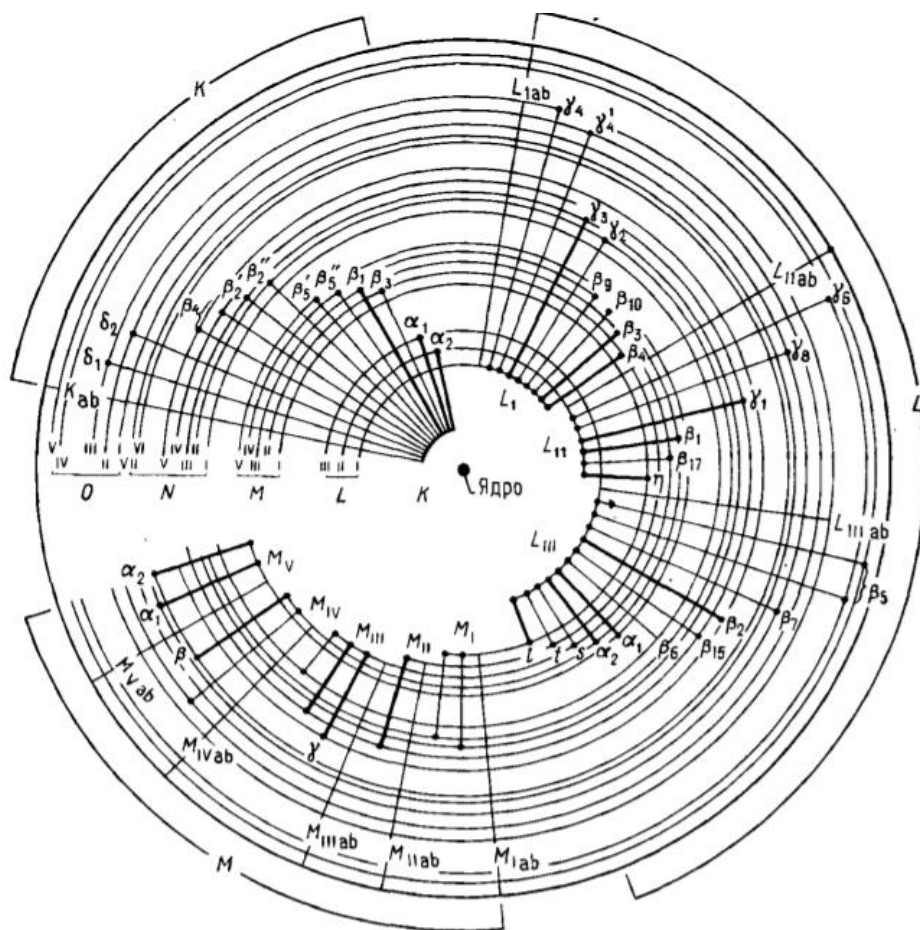


Рисунок 9.2 – Діаграма енергетичних рівнів і електронних переходів у процесі утворення характеристичних ліній рентгенівських K-, L-, M- спектрів

Оскільки енергія іонізації K-рівня найбільша в будь-якому атомі, то з появою ліній K-серії завжди є лінії L-серії, M-серії та інших більш довгохвильових серій. Це пов'язано з тим, що а) вакансії можуть виникати

одночасно не тільки на К-рівні, а й на L, M ... та ін. рівнях і б) після заповнення вакансій на К-рівні з L, к ньому, в свою чергу, також з'являється вакансія, яка заповнюється переходом з зовнішніх M-оболонки або N-оболонки та ін.

Отже, виникають серії ліній, причому виникають одночасно. Для цього необхідно, щоб енергія кожного електрона в електронному пучку була достатньою для виривання електронів з K, L, M та ін. оболонок.

Отже, якщо для елемента спостерігається лінія К-спектра, то одночасно присутні також лінії L, M, ... спектрів цього елемента.

Так виникають серії ліній рентгенівського випромінювання. На рис. 9.2 зображена діаграма серій ліній рентгенівського випромінювання, характерна для будь-якого елемента.

Лінії рентгенівського характеристичного спектра, крім енергії, характеризуються ймовірністю відповідного переходу. Отже, лінії мають різну інтенсивність. Термін «відносна інтенсивність ліній» означає відносну ймовірність утворення цих ліній. Найбільш інтенсивні лінії кожного елемента, які називають «головні лінії», використовують у мікрорентгено-спектральному аналізі для аналітичних цілей.

Наявність того чи іншого елемента в зразку визначається наявністю цих «головних ліній» в спектрі проби і, навпаки, якщо можна визначити енергії чи довжини хвиль рентгенівського характеристичного спектра, то можна зробити висновок щодо елементів, що містяться в пробі. Це основа рентгеноспектрального аналізу. Кількісний аналіз можливий, якщо визначити інтенсивності цих характеристичних (їх ще називають аналітичними) ліній.

## Тема 10

### ОДЕРЖАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ В РЕНТГЕНІВСЬКИХ ТРУБКАХ. РЕНТГЕНІВСЬКІ АПАРАТИ ТА ТИПИ ГОНІОМЕТРІВ. РЕЄСТРАЦІЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ. ДЕТЕКТОРИ.

1. Рентгенівські апарати та типи гоніометрів.
2. Одержання рентгенівських променів в рентгенівських трубках.
3. Реєстрація рентгенівських променів. Детектори.

#### 1. Рентгенівські апарати та типи гоніометрів

Визначення фазового складу речовин методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) проводиться на рентгенівському дифрактометрі і полягає в отриманні та аналізі дифракційної картини, яка виникає в результаті інтерференції рентгенівських променів, що розсіюються атомами речовини.

Крім визначення фазового складу матеріалів (вихідних матеріалів металургійного виробництва, продуктів синтезу, покриттів, тонких плівок і т. ін.), методом РСА можна контролювати зміни фазового складу при їх термічній та хіміко-термічній обробці.

Дифрактометр ДРОН-3М містить три основних вузла:

- високовольтне джерело живлення рентгенівської трубки (до 50 кВ);

- дифрактометричний вузол, який складається з рентгенівської трубки в захисному кожусі та гоніометра з блоком детектування (лічильником). Рентгенівський гоніометр - пристрій для відліку кутів повороту зразка та детектора по відношенню до первинного пучка рентгенівських променів. Він забезпечує синхронний поворот зразка та лічильника навколо загальної вісі з потрібними кутовими швидкостями та їх окремий поворот навколо тієї ж осі від електромоторів чи вручну;

- лічильно-реєструючий та керуючий



пристрій, в якому реєструються електричні імпульси, в які перетворюються кванти рентгенівського випромінювання (сцинтиляційний або пропорційний лічильник - детектор рентгенівського випромінювання).

## 2. Одержання рентгенівських променів в рентгенівських трубках

Розрахунок дифракції на кристалічній ґратці оснований на представленні кристала у вигляді систем паралельних площин. Кожна така площина проходить через велику кількість вузлів ґратки і називається сітчастою площиною. Припускається, що сітчасті площини дзеркально відбивають рентгенівські хвилі.

Для виникнення дифрактометричного максимуму необхідним є підсилення хвиль, які відбиваються всіма паралельними сітчастими площинами, при інтерференції. Ця умова виконується лише при певних співвідношеннях між довжиною хвилі та кутом її падіння на сітчасті площини.

Кожна фаза, яка має кристалічну структуру, характеризується певним, властивим тільки даній фазі, набором дискретних значень міжплощинних відстаней  $d/n$  від максимального і нижче.

Залежність інтенсивності випромінювання від кута дифракції, що зафіксована лічильником квантів випромінювання, називається дифрактограмою (рис. 10.1.). Як впливає з рівняння Вульфа-Бреггів, кожному значенню міжплощинної відстані відповідає лінія на дифрактограмі від полікристалічного зразка під певним кутом  $\theta$  (при постійному значенні  $\lambda$ ).

Таким чином, певному набору міжплощинних відстаней для кожної фази на дифрактограмі буде відповідати певна система ліній (дифракційних максимумів). Відносна інтенсивність цих ліній на дифрактограмі залежить перш за все від структури фази. Отже, визначивши місцеположення ліній на дифрактограмі (кут  $2\theta$ ) та знаючи довжину хвилі випромінювання, на якому було знято дифрактограму, можна визначити значення міжплощинних відстаней  $d/n$  за формулою Вульфа-Бреггів :

$$d/n = \lambda / (2 \sin \theta) \text{ або } n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Визначивши набір  $d/n$  досліджуваного матеріалу та зіставивши його з відомими даними  $d/n$  для чистих речовин, їх різних сполук, можна встановити, яку фазу складає даний матеріал. Задача якісного фазового аналізу значно полегшується, якщо відомий хімічний склад матеріалу, тому що тоді можна зробити попередні припущення про можливі в даному матеріалі фази.

Дифрактограма багатофазної системи представляє собою результат накладення дифрактограм окремих фаз, інтенсивності ліній яких пропорційні кількості фази зразка. Тому фаза, вміст якої в зразку невеликий, буде представлена на дифрактограмі лише обмеженим числом найінтенсивніших ліній. Фазовий аналіз включає порівняння експериментальних та теоретичних (табличних та розрахункових) значень інтенсивності ліній.

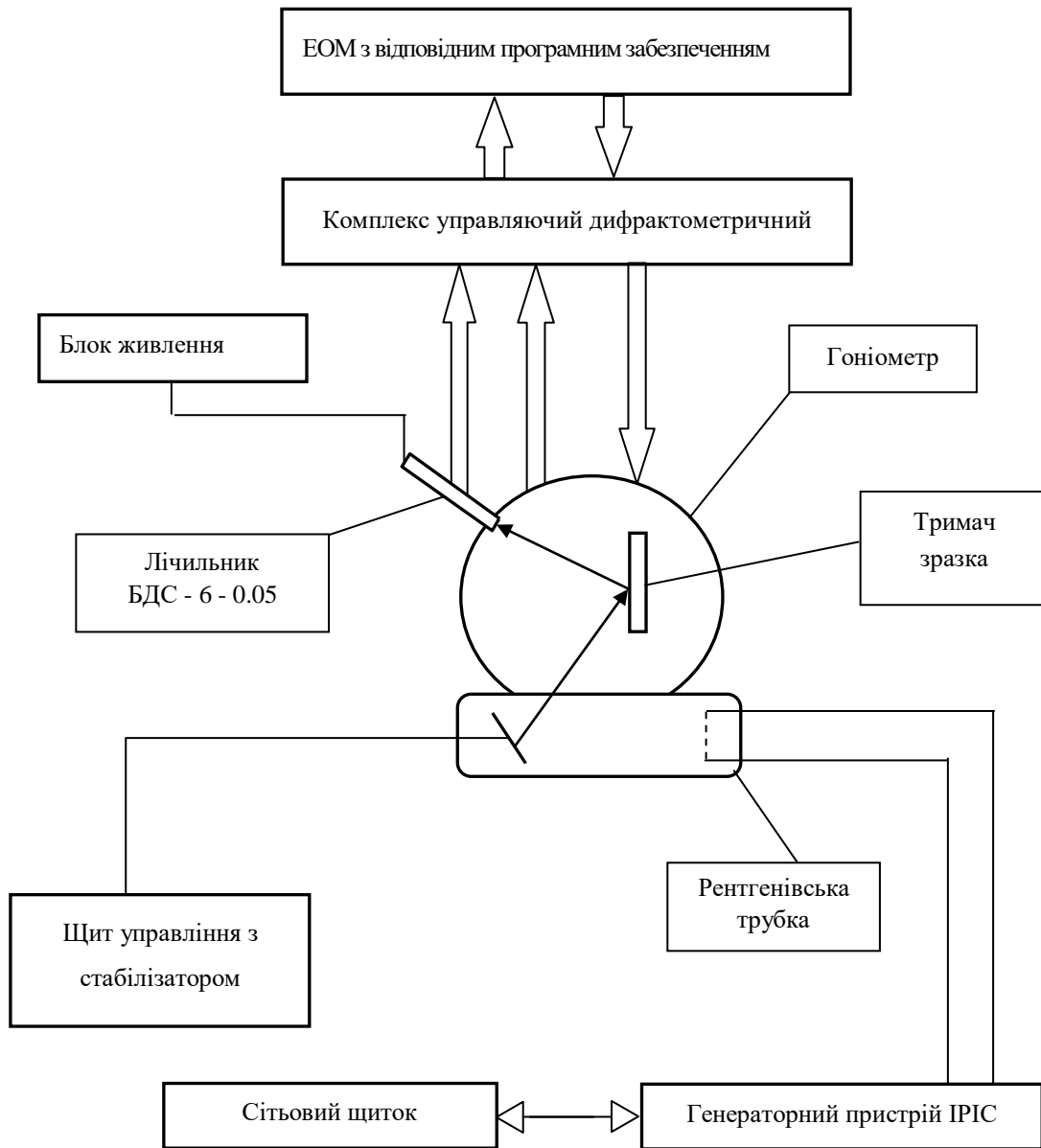


Рисунок 10.1. – Принципова схема дифрактометра ДРОН-3М

Для визначення фазового складу зразка при зйомці дифрактограми необхідним є підбір таких умов, які дозволяють отримувати високу точність і високу чутливість у визначенні інтенсивності ліній, достатню точність при визначенні міжплощинних відстаней та експресність аналізу.

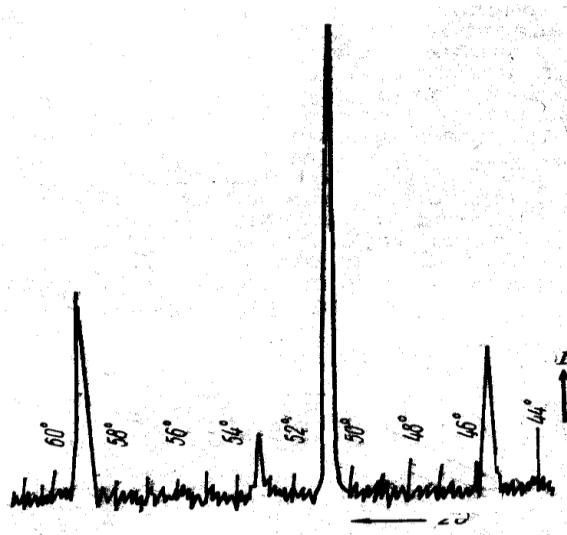


Рисунок 10.2 – Ділянка дифрактограми міді. Випромінювання  $\text{CoK}_\alpha$

### 3. Реєстрація рентгенівських променів. Детектори

В приладах загального призначення використовують схему фокусування по Бреґу-Брентано (рис.10.3.), яка полягає в тому, що центри фокусу трубки, зразка та щілини лічильника лежать в горизонтальній площині, досліджувана площина зразка суміщається з віссю гоніометра, а фокус трубки та щілина лічильника лежать на колі радіусом  $R$ . Зразок обертається з постійною кутовою швидкістю навколо гоніометра, а лічильник із подвійною кутовою швидкістю переміщується по колу радіуса  $R$ . При цьому в конкретний момент часу площина поверхні зразка повернута на кут  $\theta$  а лічильник на кут  $2\theta$  відносно лінії поширення рентгенівських променів.

Особливістю такої схеми є те, що у положенні відбивання при реєстрації дифракційного максимуму (НКЛ) виявляються ті кристали, кристалографічні площини яких паралельні поверхні зразка (нормаль до площини, що відбиває, паралельна нормалі до поверхні зразка).

Це фокусування здійснюється в горизонтальній площині, тому вертикальну розбіжність, яка впливає на профіль та положення дифрактометричного максимуму, обмежують при допомозі щілин Соллера (стопка тонких металевих пластин, розташованих на малій по висоті відстані одна від одної) та горизонтальними щілинами, які обмежують висоту пучка (рис. 10.4.).

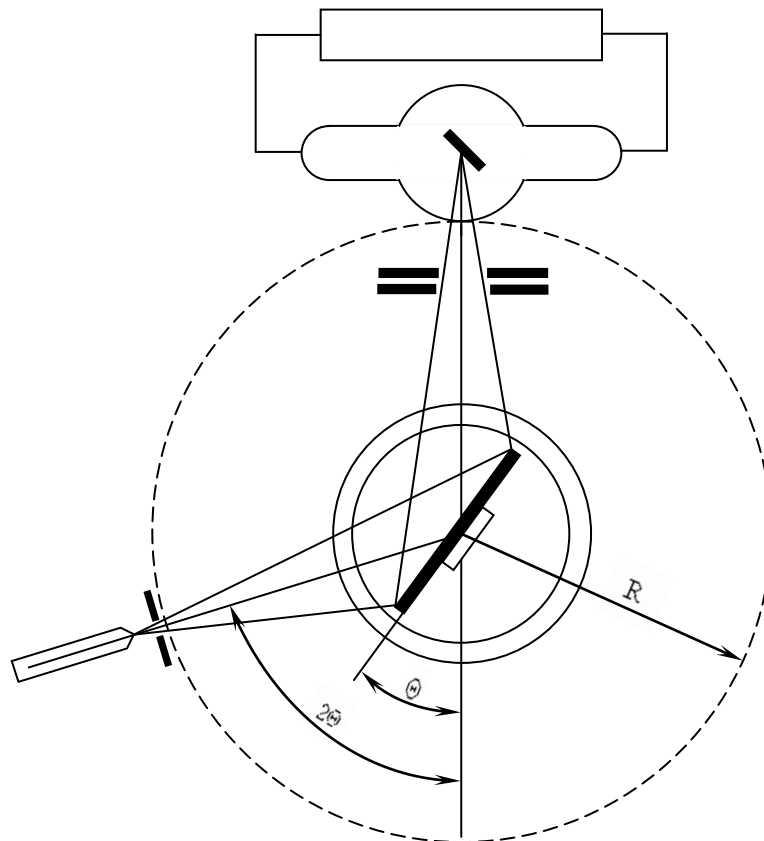


Рисунок 10.3 – Схема фокусування дифрактометра по Бреггу-Брентано

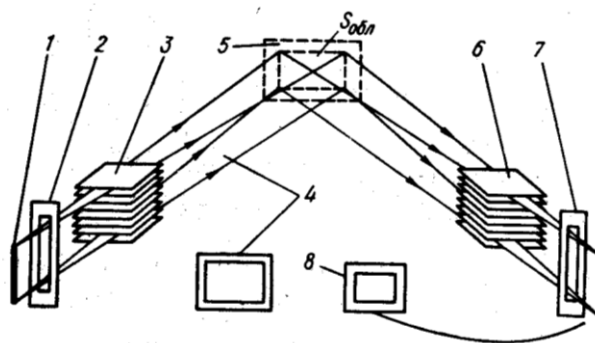


Рисунок 10.4. – Хід променів в дифрактометрі при використанні щілин Соллера: 1-фокус трубки ; 2 - щілини, що обмежують горизонтальну розбіжність; 3, 6 - щілини Соллера; 4, 8 - щілини, що обмежують вертикальну розбіжність (ставляться замість щілин Соллера); 5 - зразок ( $S_{обл.}$  - поверхня, що опромінюється)

Рентгенівська трубка є джерелом рентгенівських променів, які виникають в результаті гальмування прискорених електронів, що летять з катода, поверхнею анода.

Основним типом трубок, які застосовуються для структурного аналізу, є запаяні електронні трубки (рис. 10.5.), що представляють собою скляний балон, в який введені два електроди : катод - у вигляді дротової вольфрамової спіралі, що розжарюється, та анод - у вигляді масивної мідної трубки.

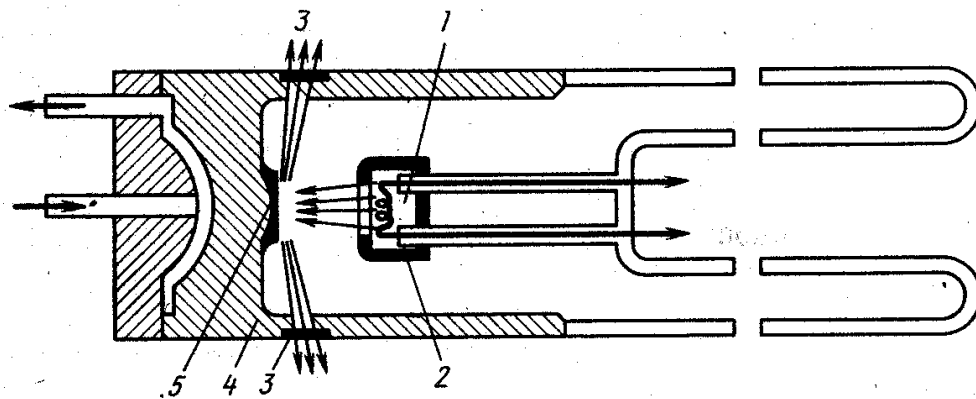


Рисунок 10.5 – Схема рентгенівської трубки БСВ для структурного аналізу:

1 - катод; 2 - фокусуючий ковпачок; 3 - вікна для випуску рентгенівського випромінювання; 4 - анод; 5 - захисний циліндр

Відносно м'які промені, які випускаються зазвичай трубками для структурного аналізу (довжина хвилі 0,1 нм і більше), сильно поглинаються склом. Тому для випуску рентгенівських променів в балони цих трубок впаяні спеціальні вікна (рис. 10.5.), які виготовлені зі сплаву гетан, що містить легкі елементи (берилій, літій, бор), або з металевого берилію.

Катод в електронних трубках представляє собою вольфрамову спіраль, яку часто вкривають шаром торію для підвищення емісійних характеристик. Спіраль розміщують в так званій фокусуючий ковпачок для звуження пучка електронів, які летять з катода на анод, та для зменшення фокусу трубки.

Анод представляє собою порожнистий масивний циліндр, виготовлений з матеріалу з високою теплопровідністю, найчастіше з міді. В торцеву стінку анода впресовують пластинку - антикатод (дзеркало аноду), яка гальмує електрони, що емітуються з катода. В трубках для структурного аналізу дзеркало аноду виготовляють з того металу, випромінювання якого використовують для отримання дифракційної картини при розв'язання конкретних задач рентгеноструктурного аналізу. Найбільш розповсюджені трубки з анодами з кобальту, заліза, міді, молібдену. Перегрівання аноду за рахунок тепла, яке виділяється при зіткненні електронів об дзеркало аноду, може викликати порушення вакууму, інтенсивне розпилення та навіть розплавлення дзеркала і самого аноду. Тому анод охолоджується проточною водою в трубках, які працюють безперервно та тривало.



## Тема 11

### ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ МЕТОДУ ЛАЗЕРНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

1. Фізичні принципи методу лазерної мас-спектрометрії.
2. Будова мас-спектрометричної експериментальної установки, типи мас-спектрометрів.
3. Принцип роботи мас-спектрометра.

#### 1. Фізичні принципи методу лазерної мас-спектрометрії

Хімічні та фізичні властивості речовин значною мірою визначаються їх елементним складом. Методи аналітичної хімії, які використовуються для визначення хімічного складу речовин, є складними і не досить точними. На даний час хімічні методи аналізу через обмежені можливості поступаються фізичним та фізико-хімічним методам, зокрема, мас-спектрометричному аналізу.

Мас-спектрометрія — метод визначення хімічного, фазового складу і молекулярної структури речовини, що базується на реєстрації спектра мас йонів, утворених внаслідок іонізації атомів і (або) молекул проби. Маса іона визначається за його відхиленням у магнітному полі.

Використовують три основні напрямки мас-спектрометрії: ізотопний, молекулярний і елементний аналізи.

**Ізотопний аналіз** (вимірювання поширеності ізотопів різних елементів в земних і космічних об'єктах та їх варіацій) дозволяє:

- отримувати інформацію про первинний ізотопний склад елементів, пов'язаний з процесами, що відбувалися під час формування Сонячної системи або в період, що передував (процеси нуклеосинтезу);
- встановлювати розповсюдженість радіогенних ізотопів;
- визначати абсолютний вік порід, мінералів і рудних тіл;
- вимірювати варіації розповсюдженості стабільних ізотопів в земній корі, її надрах і космічних об'єктах;
- вивчати роль біосфери в процесах формування родовищ горючих корисних копалин (вугілля, нафти і газу).

**Молекулярний аналіз** (аналіз складних сумішей органічних сполук і визначення їх структури) використовується для визначення складу органічних сполук у ґрунтах, реєстрації органічного забруднення вод, для вивчення складу нафт і їх фракцій з метою оптимізації процесів їх переробки, а також у протеоміці для визначення протеому.

Метод час-пролітної МАЛДІ (час-пролітної матрично-активованої лазерної десорбції/іонізації) (з англ. *MALDI-ToF - Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization time of flight*)<sup>[4]</sup>, використовується для

дослідження протеїнів, пептидів, нуклеотидів та ін. та одержання так званих "фінгерпринтів" (відбитків пальців) мас спектрів зі співвідношенням маси до заряду  $m/z$ . Метод базується на бомбардуванні лазерним випромінюванням в імпульсному режимі суміші матриця-досліджувана речовина на сталевій підложці у вакуумі.

**Елементний аналіз** дозволяє визначати склад домішок порід, мінералів і рудних утворень і дослідити розподіл елементів в мікрооб'ємах природних об'єктів, пов'язаний з магматичними і осадовими процесами.

## 2. Будова мас-спектрометричної експериментальної установки, типи мас-спектрометрів

Лазерний мас-спектрометр ЕМАЛ-2 (ВО "SELMI", м. Суми) призначений для проведення елементного лазерного мас-спектрометричного аналізу різних сухих матеріалів неорганічного походження. Структурно прилад складається з джерела іонів, аналітичної та реєструючої частин. Робочий об'єм мас-спектрометра знаходиться під високим вакуумом  $\sim 10^{-5}$  Па.



Мас-спектрометричний метод може бути зведений до таких основних послідовних процесів:

- введення досліджуваної речовини в зону іонізації;
- перетворення молекул (атомів) досліджуваної речовини в позитивні іони;
- формування іонного пучка;
- просторове чи часове розділення іонів, що розрізняються за величиною відношення маси до заряду;
- послідовне чи одночасне вимірювання (реєстрація) компонентів іонного пучка.

В ЕМАЛ-2 джерелом збудження іонів є імпульсний лазер ИЗ-25 на алюмоітрієвому гранаті, що активований неодимом, з неперервною накачкою та періодичною модуляцією добротності світлового випромінювання (частота слідування імпульсів до 5кГц та піковою потужністю  $\sim 10^5$  Вт), який генерує лазерне випромінювання високої питомої потужності  $P=2 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>.

Принципова схема приладу ЕМАЛ-2 представлена на рис. 11.1.

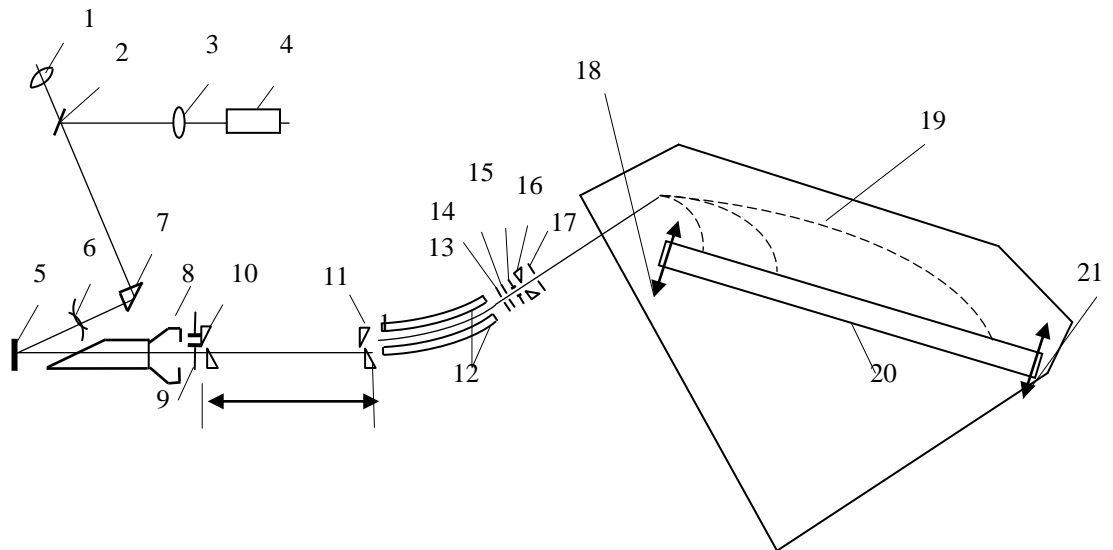


Рисунок 11.1 – ЕМАЛ-2: 1 – 3, 6,7 – оптична система фокусування лазерного випромінювання; 4 - лазер; 5 – мішень; 8-11, 13-17 – системи формування іонного пучка; 12 – електростатичний аналізатор; 18, 21 – спеціальні пристрої переміщення; 19 – магнітний аналізатор; 20 – фотоплівка

Конструктивно прилад складається з блоків:

- стійка керування вакуумною частиною та механізмом переміщення зразка та регулювання напругами аналітичної частини;
- стійка керування оптичним квантовим генератором;
- джерело іонів;
- електростатичний енергоаналізатор;
- магнітний аналізатор;
- приймач іонів;
- кулонометр.

### 3. Принцип роботи мас-спектрометра

Принцип роботи ЕМАЛ-2 полягає в тому, що під дією сфокусованого лазерного випромінювання відбувається випаровування речовини та її повна або часткова іонізація з утворенням позитивно заряджених іонів і електронів. Хмара заряджених частинок з різними енергетичними характеристиками (що залежать від елементного складу та стану поверхні зразка) надходить у прискорююче електростатичне поле, яке створюється зарядженим циліндром. Під дією цього поля позитивно заряджені іони набувають додаткової енергії і формуються в іонний пучок. Негативно заряджені іони відсікаються заземленою сіткою. Аксіально сформований іонний шнур далі формується механічними щілинами. Сформований таким чином іонний шнур проходить через електростатичний аналізатор, в якому відбувається подальше його формування у полі сферичного конденсатора з метою вирівнювання

енергетичних характеристик іонів. Далі прямокутний іонний пучок надходить в постійне магнітне поле, де ізотопи розділяються в залежності від відношення маси до заряду. Ізотопи потрапляють на фотопластинку (фотоплівку) та взаємодіють з фоточутливим шаром. Стандартно оброблена фотопластинка містить лінійчатий мас-спектр, на якому представлені ізотопи елементів, що складають зразок. Ступінь почорніння ліній визначається кількістю ізотопів у даній речовині та їх енергетичними характеристиками.

Таким чином, мас-спектрометричний метод аналізу ґрунтується на властивості іонів з різним відношенням  $\frac{m}{q}$  ( $m$  – маса іона,  $q$  – заряд іона) розділятися під впливом магнітного поля [1]. Для прискорення іонів використовують електричне поле. Згідно з законом збереження енергії:

$$qU = \frac{mv^2}{2},$$

де  $U$  – прискорююча напруга;

$v$  – швидкість іона.

Звідси:

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}. \quad (1)$$

В магнітному полі на рухому частинку діє сила Лоренца:

$$F_{\text{л}} = qvB \cdot \sin \alpha,$$

де  $B$  – магнітна індукція;

$\alpha$  – кут між векторами  $\vec{v}$  та  $\vec{B}$ .

Якщо іон рухається перпендикулярно лініям магнітної індукції, то

$$F_{\text{л}} = qvB.$$

У випадку статичного однорідного магнітного поля траєкторією руху частинки буде коло, радіус якого  $R$  можна обчислити за другим законом Ньютона:

$$qvB = \frac{mv^2}{R},$$

де  $\frac{v^2}{R}$  – доцентрове прискорення частинки.

З останнього рівняння маємо:

$$R = \frac{mv}{qB}. \quad (2)$$

Остаточно, враховуючи рівняння (1):

$$R = \frac{m}{qB} \sqrt{\frac{2qU}{m}} = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2qUm^2}{mq}} = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2Um}{q}}.$$

При умові, що іони мають однаковий електричний заряд і прискорені однаковою різницею потенціалів, радіус кривизни траєкторії іонів визначається їх масою:

$$R \approx \sqrt{m}.$$

Отже, іони фокусуються в різних точках фотоплівки. Після обробки на фотоплівці одержують мас-спектр. Заключним етапом мас-спектрометричного аналізу є обробка результатів: мас-спектр роздруковується на діаграмну стрічку з допомогою мікрофотометра.

Абсолютну концентрацію елемента в речовині розраховують таким чином:

$$A_n = \frac{S}{f \cdot Q \cdot K},$$

де  $A_n$  - величина, пропорційна абсолютній концентрації елемента;

$S$  – площа аналітичного піку;

$Q$  – експозиція, за якою визначається площа піку;

$f$  – природна розповсюдженість елемента;

$K$  – нормувальний коефіцієнт.

Площа аналітичного піку визначається з припущення близькості форми піку до трикутної – множенням висоти піку на його ширину, виміряну на середині висоти.

## Тема 12

### ОСНОВИ ЯКІСНОГО ТА КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ. СПОСОБИ РЕЄСТРАЦІЇ МАС-СПЕКТРІВ. ПРИНЦИП РОБОТИ МІКРОФОТОМЕТРА.

1. Основи якісного та кількісного аналізу.
2. Способи реєстрації мас-спектрів.
3. Принцип роботи мікрофотометра.

#### 1. Основи якісного та кількісного аналізу

Елементний (ізотопний) аналіз об'єктів різноманітного складу проводиться якісним та кількісним лазерним мас-спектрометричним аналізом. Якісний ЛМСА передбачає визначення елементного складу вихідних матеріалів.

Ідентифікація ліній по мас-спектрограмі відбувається в такій послідовності. Першочерговим є розрахунок відстані від точки входу іонного пучка в магнітний аналізатор до лінії відомого ізотопу (наприклад,  $C_{12}$ ) за формулою:

$$\frac{m_1}{(x+l_1)^2} = \frac{m_2}{(x+l_2)^2},$$

де  $l_1$  – відстань від лінії  $C_{12}$  до лінії  $m_1$ ;  
 $l_2$  – відстань від лінії  $C_{12}$  до лінії  $m_2$ ;  
 $x$  – відстань від точки входу іонного пучка до лінії  $C_{12}$ .

Для визначення роздільної здатності приладу ЕМАЛ-2 на стандартному зразку Бр ОЦС 4-4-4 за ГОСТ 5017-74 (ст. СЕВ 376-76) з використанням мас-спектрів Рb (масові числа 206, 207) використовують формулу:

$$R_k = \frac{(m_1 + m_2)l}{(\sigma_{k_1} + \sigma_{k_2}) \cdot \Delta m},$$

де  $l$  – відстань між осями найближчих піків, мм;  
 $\sigma_{k_1}, \sigma_{k_2}$  – ширина цих піків на рівні 0,5 їх інтенсивностей, мм;  
 $m_1, m_2$  – маси ізотопів.

Абсолютну концентрацію елемента в речовині розраховували таким чином:

$$A_n = \frac{S}{f \cdot Q \cdot K},$$

де  $A_n$  – величина, пропорційна абсолютній концентрації елемента;  
 $S$  – площа аналітичного піку;  
 $Q$  – експозиція, за якою визначається площа піку;  
 $f$  – природна розповсюдженість елемента;  
 $K$  – нормувальний коефіцієнт.

Атомна відносна концентрація та масова відносна концентрація

визначаються як

$$A_{\text{ат.}}(\%) = \frac{A_n}{\sum A_n} \cdot 100\% ,$$

$$M_{\text{мас.}}(\%) = \frac{M_n}{\sum M_n} \cdot 100\% ,$$

де  $M = m \cdot A_n$ .

Побопідготовка об'єктів дослідження для ЛМСА проводилася в залежності від задачі: поверхневого локального аналізу, в об'ємі речовини чи при скануванні.

Порошкові матеріали для ЛМСА готували з використанням ручного пресу за таких умов:

- матеріал повинен мінімально викришуватися з форми (підкладки);
- об'єм матеріалу повинен бути достатнім для визначення мікроскладу домішок на ЕМАЛ-2;

- протилежні поверхні зразка повинні бути паралельними.

Для компактних матеріалів повинні виконуватися останні дві умови.

## 2. Способи реєстрації мас-спектрів

Внаслідок дисперсії пучка, що визначається значенням співвідношенням  $\frac{m}{z}$ , іони фокусуються в різних точках фотоплівки, яка розміщена у фокальній площині магнітного аналізатора.

Таким чином, на фотоемульсії плівки іони, що утворилися в процесі іонізації під дією лазерного променя та розділилися за масами в магнітному полі, фіксуються у вигляді лінійчатого спектру (прямокутників) на відповідній доріжці. Ступеню почорніння кожної лінії відповідає певна маса ізотопів даної ділянки зразка. Кожній ділянці матеріалу, що досліджується, відповідає певна доріжка мас-спектру на фотоплівці.

Інтенсивність почорніння лінії при нерухомій фотокасеті (при статичному способі фотореєстрації) є результатом сумарної дії іонів певного елемента. Внаслідок цього сліди іонів одного і того ж ізотопу накладаються один на одного в мас-спектрі при русі зразка під лазерним променем. Тобто почорніння ліній пропорційне усередненому значенню концентрації ізотопу по певній площі. Метод дозволяє фіксувати одночасно загальну кількість іонів елемента, що міститься в зразку в області дослідження.

На відміну від статичного способу, динамічний спосіб фотореєстрації мас-спектрів полягає в тому, що розділені у полі магнітного аналізатора іони реєструються на фотоплівці, що рівномірно рухається редуктором, який підключений до ручки переведення фотокасетних доріжок.

У результаті обробки фотоплівки на мас-спектрі замість прямокутників з однорідним почорнінням маємо подовжені по всій ширині фотоплівки прямокутники неоднорідного почорніння.

По розподілу почорніння кожного прямокутника можна робити висновки не тільки про якісний та кількісний вміст елементів, але й про їх локальний розподіл, тобто здійснювати поелементне мас-спектрометричне картографування поверхні зразка в області лазерної дії.

### 3. Принцип роботи мікрофотометра

Принцип роботи двопроменевого реєструючого мікрофотометра заснований на порівнянні світлового потоку  $\Phi-1$ , що пройшов через вимірюваний об'єкт, зі світловим потоком  $\Phi-2$ , що пройшов через прецизійний "сірий" клин зі змінною по довжині оптичної щільністю.

Порівнянні світлові потоки  $\Phi-1$  та  $\Phi-2$  по черзі проходять секторні вирізи в диску модулятора, який обертається від електродвигуна. Якщо обидва потоки, що потрапляють на фотоприймач, однакові, то в анодному ланцюзі ФЕУ сигнал відсутній, так як підсилювач на постійний струм не реагує. Якщо потоки  $\Phi-1$  і  $\Phi-2$  нерівні, то в анодному ланцюзі ФЕУ з'являється пульсуючий струм. До фотоелектронного помножувача підключений підсилювач змінного струму, налаштований на частоту модуляції світлових пучків.



Сигнал надходить на керуючу обмотку двигуна, що приводить в рух фотометричний клин. Кінематичний клин пов'язаний з пером самописця. Отже, переміщення пера буде однозначно пов'язане з оптичною щільністю досліджуваного об'єкта. Відпрацювання відбуватиметься до виконання умови  $\Phi-1 = \Phi-2$

Реєстрація та обробка результатів є заключним етапом мас-спектрометричного аналізу. На цьому етапі використовується двопроменевий реєструючий мікрофотометр ІФО-451, який призначений для реєстрації густини почорніння на фотографічних плівках.

Умови проведення аналізу на мікрофотометрі:

1) Для вибору швидкості руху реєстрограми використовується формула:

$$V = \frac{60 \cdot M \cdot B}{r \cdot t} \text{ мм/хв,}$$

де  $V$  – швидкість реєстрації;

$M$  – масштаб важеля;



$B$  – розмір вимірювальної щілини, мм;

$r$  – збільшення мікрооб'єктива;

$t$  – час пробігання самописцем всієї шкали.

2. Вибір розміру вимірювальної щілини проводиться за формулою

$$A = \frac{H \cdot B}{r^2},$$

де  $H$  - висота щілини;

$B$  - ширина щілини;

$r$  - збільшення приладу;

## ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.: Учеб. Пособие для вузов.-3-е изд. доп. и перераб..-М.: МИСИС, 1994.-328с.
2. Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография.-М.: Металлургия, 1991.- 210с.
3. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/ под редакцией проф. Я.С. Уманского.-М.: ГИФМЛ, 1961.- 863с.
4. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов : учебник [для вузов] / Б. Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Л.Я Линецкий – [2-е изд.]– М.: Металлургия, 1980. – 316 с.
5. Практические методы в электронной микроскопии. Под редакцией Одри М. Глоэра, Л., "Машиностроение", 1980. – 375 с.
6. К. Эндрих, Д. Дайсок, С. Клоди. Электронограммы и их интерпретация, М., "Мир", 1971.
7. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2 – х книгах. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984.
8. Пилянкевич А.Н. Практика электронной микроскопии. Киев: Машгиз, 1961. – 176 с.
9. Энгель А., Клингеле Г. Растровая электронная микроскопия. Справочник. М.: Металлургия, 1986. – 232 с.
10. П. Хириш и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М., "Мир", 1968. – 574 с.
11. М.М. Утневский. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М., "Металлургия", 1973. – 392 с.
12. Батырев В.А. Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ. М., Металлургия, 1982.
13. Микроскоп электронный растровый типа РЭМ – 100у. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ЦФ 1.720.042 ТО, 1984.
14. Диспергатор ультразвуковой типа УЗДН – А. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ЦФ 3.836.000 ФО, 1990.
15. Пост вакуумный универсальный типа ВУП – 5. Техническое описание и инструкция по эксплуатации 2.950.122 ТО, 1989.
16. Калинушкін Є.П., Федоркова Н.М., Синицына Ю.П. та ін. Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009. – 175 с.
17. Физика тонких пленок. Под общей редакцией Г. Хасса и Р.Э. Туна Том 3 перевод с английского. - издательство «Мир» Москва, 1968 - 330 с.
18. Проценко І. Ю. Технологія одержання та фізичні властивості плівкових матеріалів та основи мікроелектроніки (практикуми) / І. Ю.

Проценко, Л.В.Однодворець. – Суми: Сумський державний університет, 2011. - 231с.

19. Микроскоп електронний растровий типу РЕМ – 100у. Технічне описання і інструкція по експлуатації ЦФ 1.720.042 ТО, 1984.

20. Диспергатор ультразвукової типу УЗДН – А. Технічне описання і інструкція по експлуатації ЦФ 3.836.000 ФО, 1990.

21. Пост вакуумний універсальний типу ВУП – 5. Технічне описання і інструкція по експлуатації 2.950.122 ТО, 1989.

22. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия.- М.: Энергоатомиздат, 1985.-128 с.

23. Оксенойд К.Г., Рамендик Г.И., Сотниченко Е.А. и др. Методика количественного элементного анализа порошкообразных геологических проб на лазерном масс-спектрометре// ЖАХ.- 1990.- Т. 45, №6.- С. 1197-1204.

24. Дубровська Г.М., Бутенко Т.І., Григор'єва Г.В. Переваги і можливості атомно-абсорбційної спектрофотометрії та лазерної мас-спектрометрії при контролі елементного складу порошкових матеріалів// Вісник ЧДТУ.- 2004.- №2- С. 96-100.