

Розробник: Шпетний І.О.

Сумський державний університет

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Сучасні експериментальні методи дослідження властивостей матеріалів в прикладній фізиці та наноматеріалознавстві»

**Викладач,
д.ф.-м.н., професор**

І.О. Шпетний

Суми – 2022

Список літератури до вивчення дисципліни:

ОСНОВНА

1. Локальні методи досліджень: підручник для студентів спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» / Загородній В.В.; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019, 323 с.
2. Данильченко С.М., Кузнецов В.М., Проценко І.Ю. Рентгенодифракційні методи дослідження кристалічних матеріалів: навчальний посібник. - Суми: СумДУ, 2019. -135 с.
3. Influence of composition on the structural-phase state, electrophysical and magnetotransport properties of alloy thin films based on Co and Cu / I.O. Shpetnyi, I.Yu. Protsenko, S.I. Vorobiov, V.I Grebinaha, L. Satrapinskyu, T. Lucinski // Vacuum. – 2021. – V. 187. – P. 110141-1 – 110141-9.
4. Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів: Навчальний посібник. - Суми: Вид-во СумДУ, 2020.-270 с.

ДОДАТКОВА

1. Pазukha I. M., Protsenko I.Yu. Theoretical methods of investigation of thin film materials properties : study guide. - Sumy: Sumy State University, 2017. - 102 p.

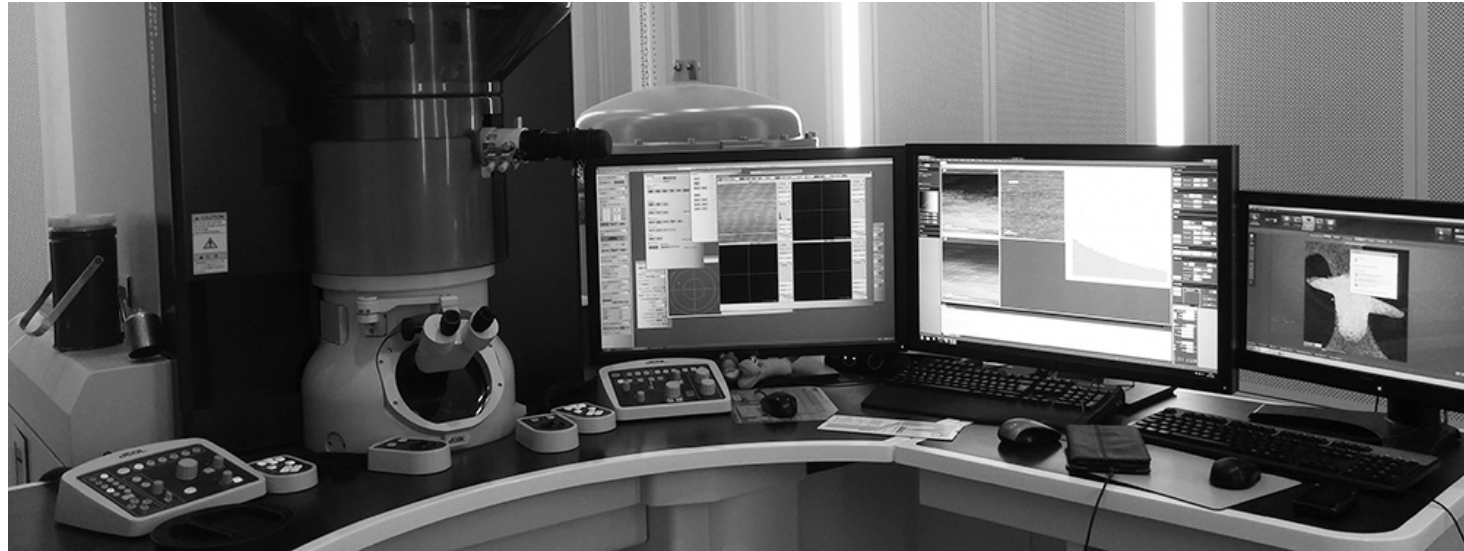
Вступ до дисципліни

Отримання наноструктур, низькорозмірних систем і нових наноструктурованих матеріалів із заданими властивостями, призначених для застосування в сучасній електроніці, потребує розробки нових та удосконалення діючих діагностичних методів. У наш час розроблено ряд методів дослідження властивостей матеріалів в прикладній фізиці та наноматеріалознавстві. До кола їх завдань входить одержання і накопичення знань про склад речовин, їх структуру, фізико-хімічні властивості та процеси, що в них відбуваються. До таких методів відносять методи електронної мікроскопії (ПЕМ, РЕМ), спектральні методи (РМА, ОЕС, РОР), методи мас-спектрометричного аналізу.

Для дослідження поверхні твердих тіл часто використовують *спектральні методи*, засновані на аналізі енергетичних спектрів відбитих випромінювань, що виникають при опроміненні досліджуваного матеріалу електронами, іонами або фотонами. Таких методів у наш час відомо кілька десятків. Однак не всі із них мають переважне або особливе застосування в області дослідження наноматеріалів. Так, наприклад, широко відомий метод рентгеноспектрального мікроаналізу при кількісному аналізі має діаметр аналізованої ділянки на зразку не менше 1-2 мкм, а метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії - навіть 2-10 мм. Це викликає потребу розглянути ряд методів, які з одного боку - за своїми можливостями становлять інтерес саме для вивчення наноматеріалів, а з іншого боку - є найбільш ілюстративними й досить широко використовуваними.

Розробник: Шпетний І.О.

ЛЕКЦІЯ 1. Основні поняття електронної мікроскопії. Взаємодія пучка електронів з твердим тілом



Основні питання лекції:

ВСТУП

- 1. Основні поняття електронної мікроскопії.**
- 2. Види електронних мікроскопів.**
- 3. Сфери застосування електронних мікроскопів. Переваги та недоліки.**
- 4. Взаємодія пучка електронів з твердим тілом.**

ВСТУП

Електронна мікроскопія – сукупність електронно-зондових методів дослідження мікроструктури твердих тіл, їх локального складу за допомогою електронних мікроскопів (ЕМ), тобто приладів, в яких для отримання збільшених зображень використовують електронний пучок – потік електронів. Електронна мікроскопія включає також методики підготовки досліджуваних об'єктів, обробки і аналізу отриманої інформації.

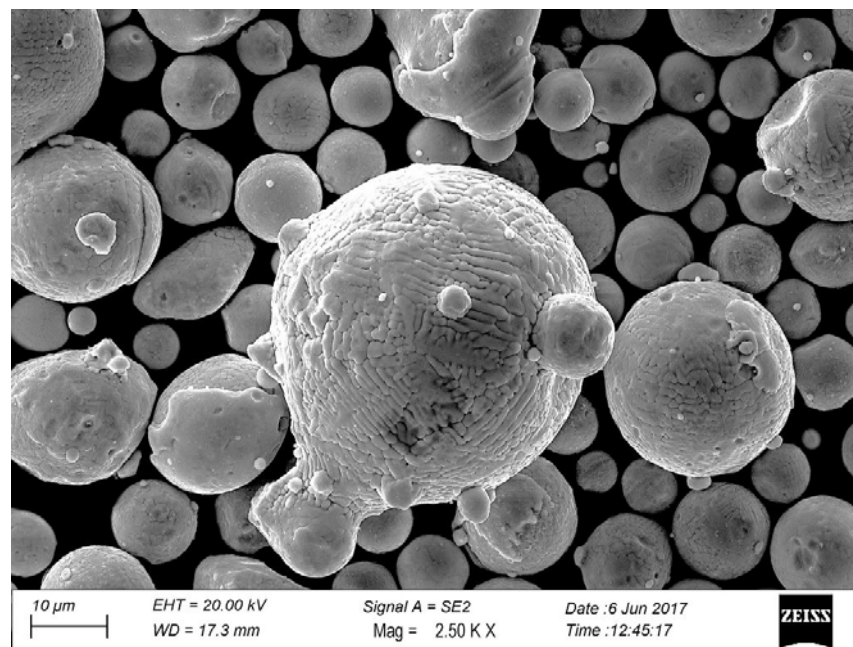


Рис. 1. Зображення наноструктури, отримане методом растрової (скануючої) електронної мікроскопії

Розробник: Шпетний І.О.

За останні 50 років прилади з **електронним зондом** стали одним з головних і незамінних інструментів для проведення досліджень у галузі фізики, матеріалознавства, інженерії, медицини, біології тощо. Електронним мікроскопам як приладом та електронній мікроскопії як методу досліджень завдячує сучасна мікроелектроніка, де вони використовуються на стадії наукових досліджень з плівкового і напівпровідникового матеріалознавства та у технологічному процесі для виготовлення контрольних і тестових операцій.

Найбільше поширення серед історичних типів електронних мікроскопів отримали прилади з електромагнітними лінзами:

- растровий електронний мікроскоп;
- просвічуючий електронний мікроскоп.

Відомі також:

- відбивна,
- емісійна,
- оже-електронна,
- Лоуренсова та ін. види електронної мікроскопії.

З 80-х років ХХ століття починають використовуватися мікроскопи: скануючий, атомно-силовий і тунельний.

1. Основні поняття електронної мікроскопії

Електронний промінь – спрямований потік прискорених електронів, що використовується для просвічування зразків або збудження в них вторинних випромінювань.

Прискорююча напруга – напруга між електродами електронної гармати, що задає кінетичну енергію електронного потоку.

Розділення, роздільна здатність – найменша відстань між двома елементами мікроструктури, видимими на зображенні окремо.

Світлопольне зображення – збільшене зображення, сформоване електронами, які пройшли через пробу з малими енергетичними втратами. Структура зображується на екрані темними лініями і плямами на світлому фоні.

Темнопольне зображення – формується **розсіяними** від досліджуваної речовини електронами (основний первинний потік електронів у цьому випадку відхиляють або екранують) і використовується для вивчення об'єктів, що сильно розсіюють (наприклад, кристалів). Виглядає як негатив світлопольного зображення.

Контрастування – обробка за допомогою певних методів досліджуваних зразків для підвищення загального контрасту зображення і виділення окремих елементів їх структури.

Відтінення – фізичне контрастування мікрочастинок, макромолекул, вірусів, що полягає в тому, що на зразок у вакуумній установці наноситься тонка плівка металу.

Розробник: Шпетний І.О.

Ділянки, на які не осаджується метал (тіні) - формують контур частинок і дають можливість виміряти їх висоту.

Репліка – тонка, прозора для електронів плівка з полімеру або аморфного вуглецю, що повторює мікрорельєф об'єкта або його відколу.

Сканування – послідовне опромінення досліджуваної поверхні вузьким електронним потоком – зондом за допомогою розгортки (в трансмісійних приладах все поле зору опромінюється одночасно).

Розгортка – періодичне відхилення електронного променя по осям x , y з метою формування електронного растру.

2. Види електронних мікроскопів

1. **Просвічуючий електронний мікроскоп.** Це прилад, в якому потік первинних електронів (електронний промінь) з джерела (гармати) пропускають через ультратонкий зразок, щоб взаємодіяти з ним. Образ, що формується з електронів, які пройшли через зразок, збільшується, посилюється лінзами і виводиться на екран.

2. **Растровий електронний мікроскоп (англ. Scanning Electron Microscope, SEM)** – прилад, що дає можливість отримувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю (менше 1 мкм). Ряд додаткових методів дозволяє отримати інформацію про кількісний та якісний хімічний склад приповерхневих шарів.

3. **Відбивний електронний мікроскоп** – вакуумний електронно-оптичний прилад для спостереження і фотографування до 10^6 -кратного збільшення об'єкта, отриманого за допомогою пучків електронів, прискорених до високих енергій. Роздільна здатність електронного мікроскопа в кілька разів більше звичайного оптичного; межа розділення становить 0,01 – 0,1 нм.

4. **Растровий трансмісійний (просвічуючий) електронний мікроскоп** – поєднана комбінація растрового і просвічуючого електронних мікроскопів.

5. **Фотоемісійний електронний мікроскоп** – електронно-оптичний мікроскоп, в якому зображення формується потоком частинок, що випускаються поверхнею об'єкта накладенням сильного електричного поля, або при його нагріванні, і т.п.

6. **Скануюча зондова мікроскопія (СЗМ)** – один із потужних сучасних методів

Розробник: Шпетний І.О.

дослідження морфології і локальних властивостей поверхні твердого тіла з високою роздільною здатністю. У СЗМ дослідження поверхні проводиться спеціальними зондами у вигляді голок, робоча частина яких (вістря) має розміри близько 0,1-10 нм. Різновидами СЗМ є:

- тунельний мікроскоп (СТМ), винайдений Г. Біннінгом і Г. Рорером в 1981 році;
- атомносиловий мікроскоп (АСМ), винайдений в 1986 році;
- магнітносиловий мікроскоп (МСМ);
- електросиловий мікроскоп (ЕСМ);
- ближньопольний оптичний мікроскоп (БОМ).

3. Сфери застосування електронних мікроскопів. Переваги та недоліки

Сфери застосування методів електронної мікроскопії:

- виготовлення інтегральних мікросхем та кристалів процесорів;
- виготовлення наноматеріалів;
- аналіз дефектів конструкційних матеріалів;
- вивчення матеріалів у цитології, мікробіології і вірусології;
- вивчення структур у наукових дослідженнях.
-

Переваги електронних мікроскопів перед оптичними:

- можливість збільшення зображення об'єкта у мільйони разів (залежно від моделі);
- можливість отримання зображення високої роздільної здатності.

Недоліки електронних мікроскопів перед оптичними:

- складність обладнання, робота з яким потребує високої кваліфікації працівників;
- необхідність створення вакууму у колоні приладу;
- висока вартість приладів (до десятків мільйонів євро).

Основні завдання мікроструктурного аналізу:

- дослідження морфології (топології поверхні, розмірів і форми зерен, пор, окремих фаз);
- вивчення хімічного складу окремих фаз, зерен, структурних утворень, атомно-молекулярної структури (кристалографічного порядку у кожній фазі - типу ґратки, її параметрів, орієнтації, спектру структурних дефектів тощо).

Більшість методів дослідження мікроструктури відносять до активних (тобто, в них використовують інформацію, отриману в результаті взаємодії зовнішнього випромінювання (електрони, фотони, іони, нейтрони) зі зразком).

У пасивних методах реєструють і аналізують власне випромінювання матеріалу, яке виникає в результаті релаксації структури: акустичне, корпускулярне, електромагнітне (люмінесценція, інфрачервоне) випромінювання.

4. Взаємодія пучка електронів з твердим тілом

Розглянемо взаємодію первинного електронного пучка із речовиною, пружні та непружні взаємодії і розсіювання електронів, умови утворення характеристичного і безперервного гальмівного спектрів досліджуваного матеріалу.

Під розсіюванням пучка високоенергетичних електронів у твердому тілі будемо розуміти процес взаємодії між електронами пучка з одного боку та атомами й електронами мішені (зразка) з іншого. Процес розсіювання електронів поділяється на два типи:

- **пружна взаємодія**, яка призводить до зміни траєкторії електрона без істотних змін його енергії (рис. 2);
- **непружна взаємодія**, при якій відбувається передача енергії електронів твердому тілу (рис. 3).

У випадку непружної взаємодії виникають **вторинні електрони, оже-електрони, характеристичне і гальмівне рентгенівське випромінювання, електромагнітне випромінювання** (ультрафіолетове та інфрачервоне світло), утворення електрон-діркових пар, збудження плазмонів і коливань кристалічної решітки та інше.

Майже всі види випромінювання, що виникають внаслідок взаємодії електронного пучка з твердим тілом, використовують для отримання інформації про його природу: топологію поверхні, кристалічну структуру, елементний склад, електронну структуру тощо у приладах з електронним зондом. До таких приладів відносяться растрові електронні мікроскопи (РЕМ), рентгенівські мікроаналізатори (РМА), електронні оже-спектрометри (ЕОС).

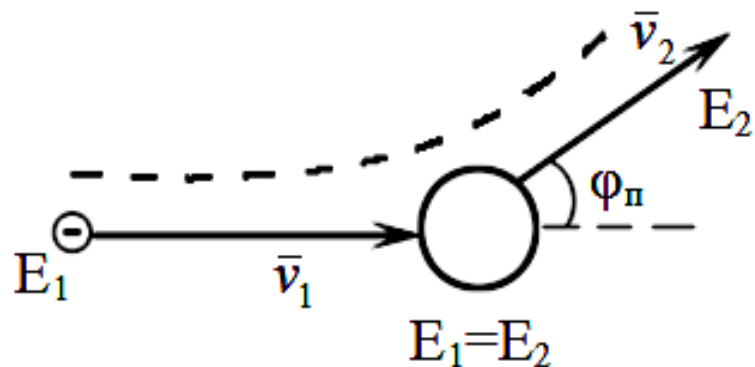


Рис. 2. Схема пружного розсіювання електрона

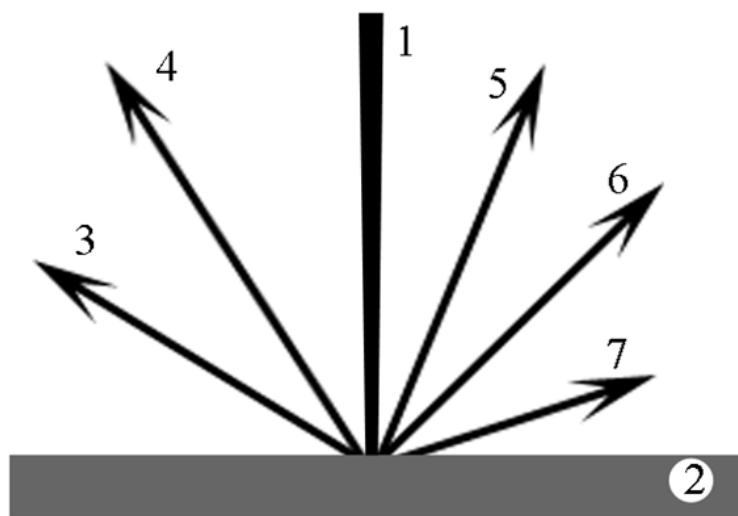


Рис. 3. Процеси, які обумовлені розсіюванням електронного пучка у твердому тілі:
1 - пучок електронів; 2 - тверде тіло; 3 - відбиті електрони; 4 - вторинні електрони;
5 - рентгенівське випромінювання; 6 - електромагнітне випромінювання;
7- оже-електрони

Розробник: Шпетний І.О.

Пружне розсіювання відбувається у результаті взаємодії електрона пучка з ядрами атомів, які частково екрановані зв'язаними електронами. У випадку пружного розсіювання (рис. 2) величина швидкості електрона v залишається фактично незмінною. Це означає, що кінетична енергія $E_k = mv^2/2 = \text{const}$.

Потрібно відмітити, що електрон, який пружно розсіюється, все ж передає частину своєї енергії (порядку 1eВ). Але при енергії пучка в десятки кеВ така втрата неістотна. Тому вважається, що **при пружних процесах розсіювання не відбувається втрата енергії електронами пучка.**

Тема 1. Методи електронної мікроскопії і мікроаналізу для дослідження структурного стану і фазового складу наноматеріалів

ЛЕКЦІЯ 2. Просвічуюча електронна мікроскопія.

Частина 1. Конструкція та принцип роботи просвічуючого електронного мікроскопу

Основні питання лекції:

1. Історія створення просвічуючого електронного мікроскопу.
2. Огляд основних фірм виробників приладів.
3. Конструкція та принцип роботи просвічуючого електронного мікроскопу.
4. Режими роботи ПЕМ
 - 4.1. Метод світлопольного та темнопольного зображення
 - 4.2. Дифракційний режим формування зображення
 - 4.3. Режим мікродифракції
5. Підготовка проб для аналізу

Розробник: Шпетний І.О.

Просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) являє собою клас електронних приладів, де зображення будови об'єкта формує електронний пучок в ході його проходження та взаємодії з атомами твердого тіла. Під час цього проявляються хвильові властивості електрона.

Основне завдання ПЕМ – аналіз елементарних дефектів кристалографічної будови (дислокації, дефекти упаковки, дефекти об'ємного характеру). Формування зображення будови об'єкта в ПЕМ засноване на взаємодії електронного пучка з періодично розташованими атомами. Така взаємодія забезпечується когерентністю хвильового випромінювання.

ПЕМ з нерухомим пучком служить для отримання інформації про структурно-фазовий стан зразка.

Вона дозволяє вивчати безпосередньо тонкі об'єкти товщиною до 100 нм та репліки з масивних об'єктів (методом утворення реплік з поверхні об'єкта). Електронний мікроскоп може візуалізувати об'єкти в 1000 разів менші, ніж оптичний мікроскоп.

Роздільна здатність ПЕМ обмежена довжиною хвилі електрона λ , яку можна визначити із співвідношення залежно від прискорюючої напруги U :

$$\lambda \approx \sqrt{\frac{150}{U}}$$

1. Історія створення просвічуючого електронного мікроскопу

Активне використання ПЕМ розпочалося у 60-х роках ХХ століття. Це було обумовлено основними двома причинами: по-перше, модернізацією існуючих електронних мікроскопів, стандартні зразки яких працювали при прискорюючій напрузі до 100 кВ та забезпечували роздільну здатність до $5\div 10$ А та по-друге, розвитком та вдосконаленням методів препарування об'єктів. Електронна мікроскопія є сьогодні одним із потужних методів дослідження, який плідно використовується у фізиці, хімії, матеріалознавстві, біології, медицині. Створення просвічуючого електронного мікроскопу стало можливим завдяки завершенню ряду експериментальних та теоретичних досліджень у фізиці, а саме:

- відкриттю явища відхилення електронного пучка магнітним та електричним полями Дж. Томсоном у 1897 р.;
- визначенню заряду і маси електрона у 1913 р. (Міллікен);
- встановленню залежності маси електрона від його швидкості у 1901 р., 1905 р., 1916 р.. – (Кауфман, Ейнштейн, Лоренц);
- створенню хвильової теорії у 1924 р. (де Бройль);
- відкриттю у 1927 р. дифракції повільних Девіссоном і Джермером та швидких Томсоном і Рейдом електронів;
- створенню магнітної лінзи Бушом у 1926 р.

Таким чином до 30-х років 20 століття була заложена фундаментальна база для створення електронного мікроскопу.

Розробник: Шпетний І.О.

Перший прототип ПЕМ створили німецькі інженери Макс Кнолл і Ернст Руска 9 березня 1931 р. Ернст Руска за відкриття просвітлювального електронного мікроскопу в 1986 р. отримав Нобелівську премію з фізики.



Рис. 4. Макс Кнолл і Ернст Руска. Мікроскоп забезпечував 17 кратне збільшення

Перші промислові мікроскопи почали випускатися у США фірмою "Radio corporation of America" (розробка Хільге та Бартона) та у Німеччині фірмою "Siemens" (розробка Борисса та Руски) до другої світової війни. Вони давали роздільну здатність 20 А.

У 1957 році було розпочато будівництво заводу електронних мікроскопів у Сумах, на якому 6 червня 1959 року був випущений перший ізотопний мас-спектрометр МІ-1205, а у 1959 році розпочато випуск мікроскопа ЕМ-5.

Розробник: Шпетний І.О.

2. Огляд основних фірм виробників приладів

Основні фірми виробники приладів (просвічуючих електронних мікроскопів):
JEOL (Японія); HITACHI (Японія); Carl Zeiss (Німеччина); FEI Company (США); Philips (Голандія); Selmi (Україна)

Приклади приладів



Рис. 5. Зовнішній вигляд просвічуючого електронного мікроскопу

JEOL (Японія)



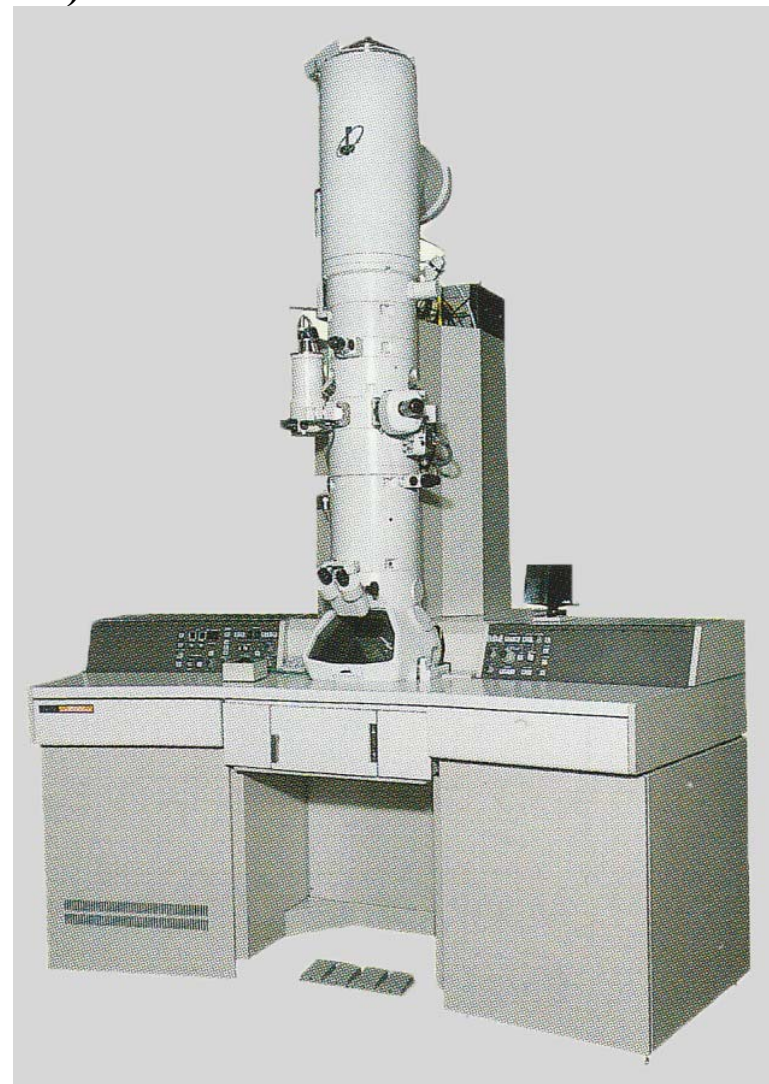
Рис. 6. Прилад ПЕМ з високою розділювальною здатністю Jeol ARM 200F (м. Познань, Польща, Університет ім. А. Міцкевича)

Розробник: Шпетний І.О.

JEOL (Японія)



JEM – 3200FS

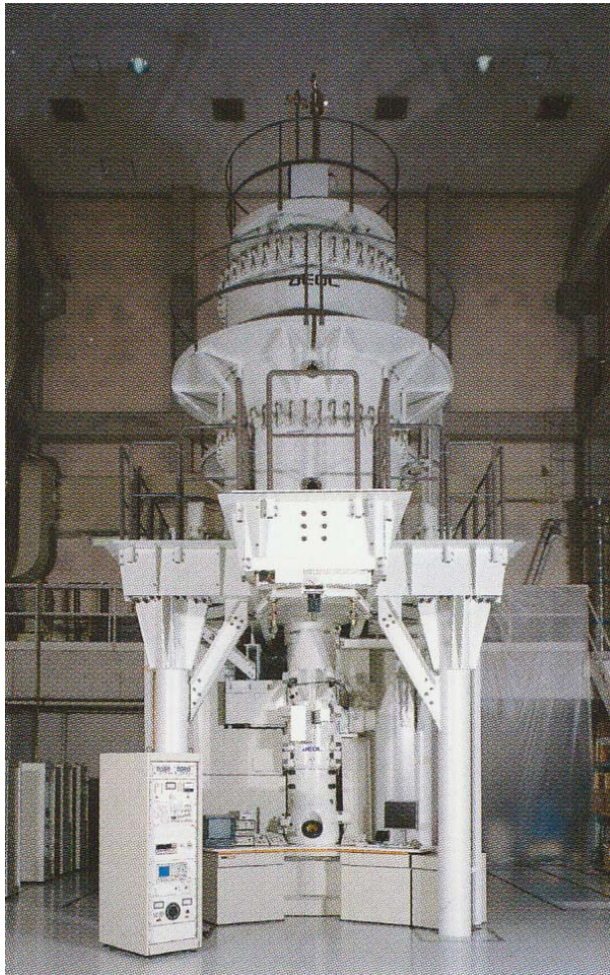


JEM – 3010

Рис. 7. Прилади ПЕМ фірми JEOL

Розробник: Шпетний І.О.

JEOL (Японія)



JEOL – ARM1300

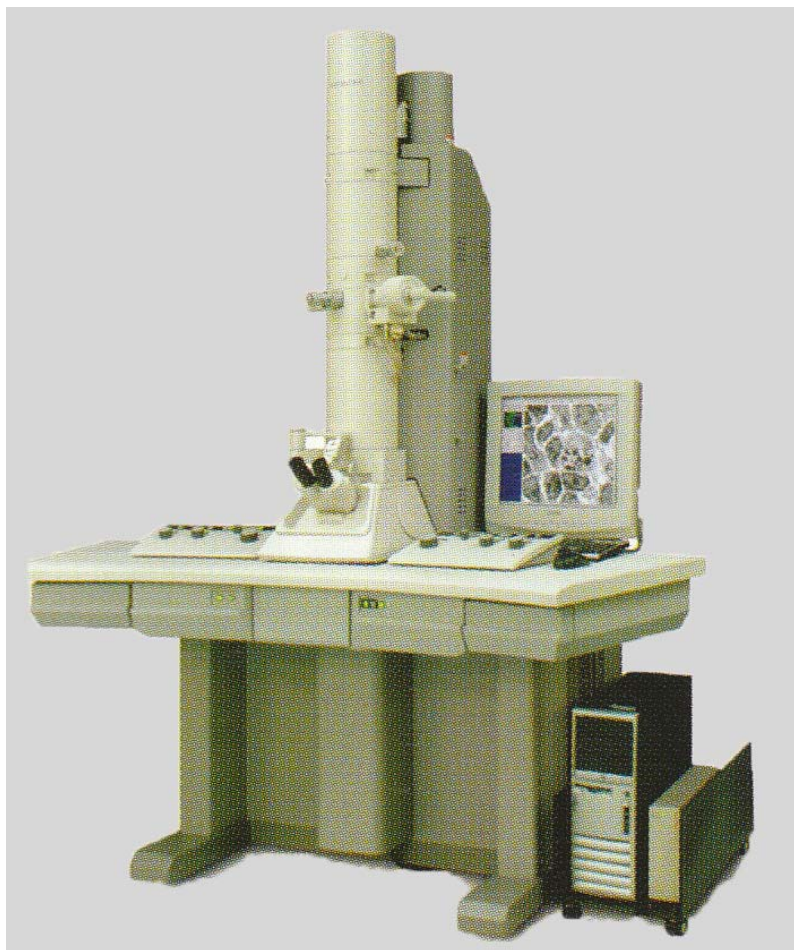
Рис. 8. Прилади ПЕМ фірми JEOL



JEOL – 2100F

Розробник: Шпетний І.О.

НІТАСНІ (Японія)



Н - 7650



Н - 9500

Рис. 9. Прилади ПЕМ фірми НІТАСНІ

Розробник: Шпетний І.О.

FEI Company (США)



Рис. 10. ПЕМ фірми Tecnai G2 30F U-TWIN STEM

Selmi (Україна)



Рис. 11. Мікроскоп фірми Selmi ПЕМ-125К (м. Суми, Україна, СумДУ)

3. Конструкція та принцип роботи просвічуючого електронного мікроскопу

Просвічуюча електронна мікроскопія відрізняється від інших типів електронних мікроскопів тим, що електронний пучок проходить зразок «на просвіт». Такі об'єкти повинні мати товщину до 100 нм.

Основними вузлами (рис.12 та 13) просвічуючого електронного мікроскопа є:

- освітлювальна система;
- тримач зразків з механізмом позиціювання зразка;
- проєкційна система;
- блок реєстрації зображення.

Колони ПЕМ у більшості випадків виготовляють трилінзовими, для яких характерна наявність об'єктива, проміжної та проєктивної лінз.

На рис. 14 наведено хід променів у колоні мікроскопа із триступневим збільшенням. Для проміжної лінзи предметною площиною є площина зображення об'єктивної лінзи, а для проєктивної лінзи предметною площиною виступає площина зображення проміжної лінзи.

Використання трилінзових колон дає можливість досягти збільшення до $\times 10^5$ - 10^6 крат.

Об'єктивна лінза формує перше проміжне зображення, збільшене приблизно у $\times 200$ крат.

Кінцеве зображення на екрані мікроскопа формується сильною проєктивною лінзою.

Розробник: Шпетний І.О.

Між цими лінзами розташована слабка проміжна (збільшення $\times 10$) лінза, яка дозволяє регулювати величину загального збільшення приладу.



Рис. 12. Конструкція просвічуючого електронного мікроскопу

Конструкція колони мікроскопу

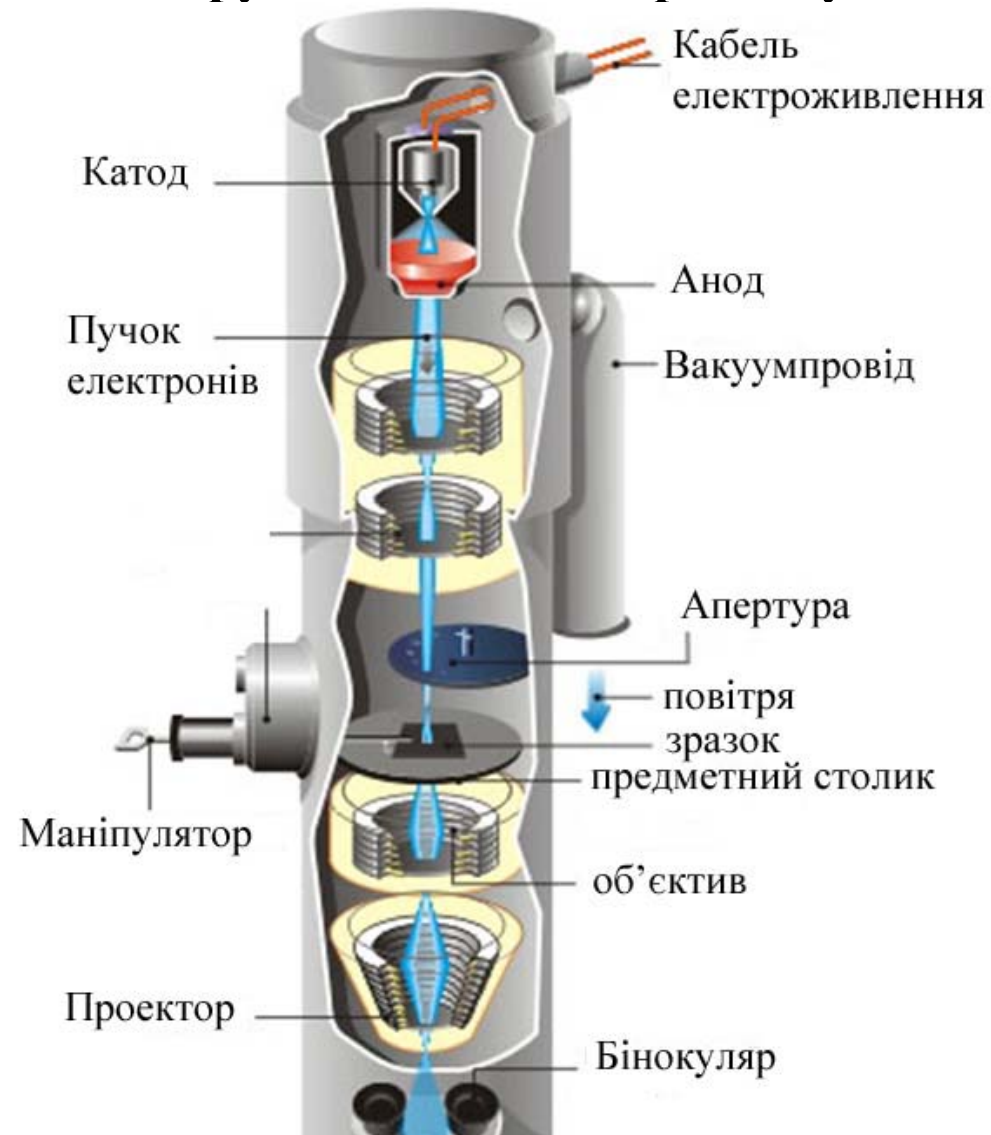


Рис. 13. Конструкція колони просвічуючого електронного мікроскопу

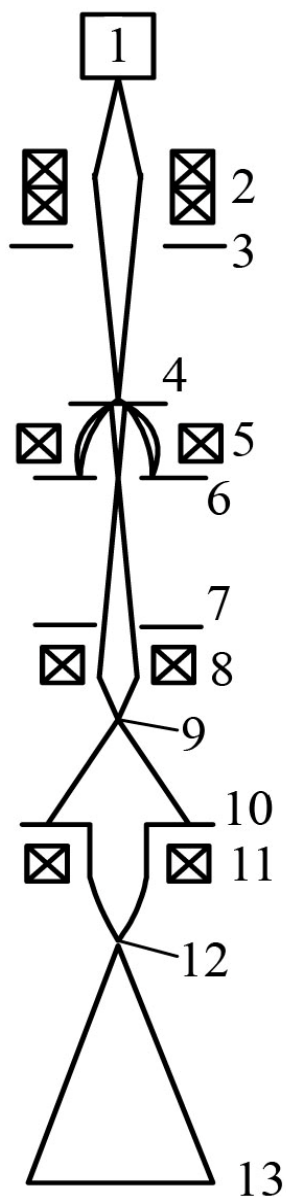


Рис. 14. Хід променів у колоні мікроскопа з триступневим збільшенням:

- 1 - електронна гармата;
- 2 - конденсорний блок;
- 3 - освітлювальна діафрагма;
- 4 - зразок;
- 5 - об'єктивна лінза;
- 6 - апертурна діафрагма;
- 7 - площина першого проміжного зображення, предметна площина для проміжної лінзи (проміжна діафрагма);
- 8 - проміжна лінза;
- 9 - фокальна площина проміжної лінзи;
- 10 - площина другого проміжного зображення, проєкційна діафрагма;
- 11 - проєкційна лінза;
- 12 - фокальна площина проєктиву;
- 13 - кінцеве зображення

Колона ПЕМ складається з:

- освітлювальної системи,
- системи формування зображення,
- камери спостереження.

Коротко розглянемо влаштування вузлів колони ПЕМ.

Освітлювальна система складається з електронно-променевої гармати та конденсорного блоку.

Для отримання пучка прискорених електронів використовується трьохелектродна гармата (рис.), що складається з:

- катода;
- анода;
- проміжного електроду (керуючий електрод або циліндр Венельта).

Освітлювальна система, що служить для формування і фокусування на об'єкті електронного пучка необхідної інтенсивності, апертури (кута розходження) і діаметра, складається з електронної гармати і системи конденсорних лінз.

У більшості приладів як емітер використовують V-подібний катод з вольфрамового дроту діаметром 0,2 мм, а механізм емісії є **термоелектричним** (на катод подається напруга розжарювання 6-7 В). Для прискорювання вільних електронів на катод також подається від'ємна висока напруга до 100-125 кВ. Анод при цьому знаходиться під нульовим потенціалом. До циліндра Венельта прикладається від'ємна (відносно катода) напруга, що становить декілька відсотків від прискорюючої. По суті вона є запираючою

Розробник: Шпетний І.О.

або гальмівною для електронів. Ця напруга визначає параметри пучка, такі як діаметр найменшого перерізу (d), густину струму в цьому перерізі, розходження пучка (β), його яскравість.

Електронна гармата генерує електронний пучок діаметром **50-100 мкм**. Далі електрони фокусуються за допомогою двох конденсорних лінз, які забезпечують рівномірну освітленість у точці дослідження, і діаметр пучка 1-5 мкм. Використання двох конденсорних лінз дає можливість за допомогою першої лінзи отримати пучок малого діаметра (короткофокусна лінза), а завдяки довгофокусній другій лінзі направити пучок на об'єкт.



Рис. 15. Схема роботи електронної гармати:

1 – катод; 2 – циліндр Венельта; 3 – анод; 4 – пучок електронів; 5 – змінний резистор

Гармати інших типів у ПЕМ:

- використання як емітера вітря з гексаборид лантану **LaB₆** (має низьку роботу виходу);
- використання як емітера вістря, що працює на основі ефекту **Шотткі** (емісія відбувається з вольфрамового катода внаслідок дії електричного поля). У таких приладах конденсорний блок являє собою одне ціле з гарматою, тобто в освітлювальній системі відсутні електромагнітні конденсорні лінзи. В об'ємі гармат, які використовують гексаборидлантанові катода, а також катода з польовою емісією, необхідно створити надвисокий безмасляний вакуум.

Система формування зображення дозволяє сформувати зображення об'єкта із великим збільшенням. Вона складається з трьох блоків - об'єктивного, проміжного та проєктивного.

Основним вузлом об'єктивного блоку і першою *лінзою* є об'єктив – сильна, короткофокусна лінза.

Взагалі **електромагнітна лінза** конструктивно являє собою обмотку, яка поміщається у феромагнітний корпус з немагнітним зазором (рис. 16). Матеріал феромагнітного корпусу (магнітопровід) має велику магнітну проникність та індукцію насичення, малу коерцитивну силу.

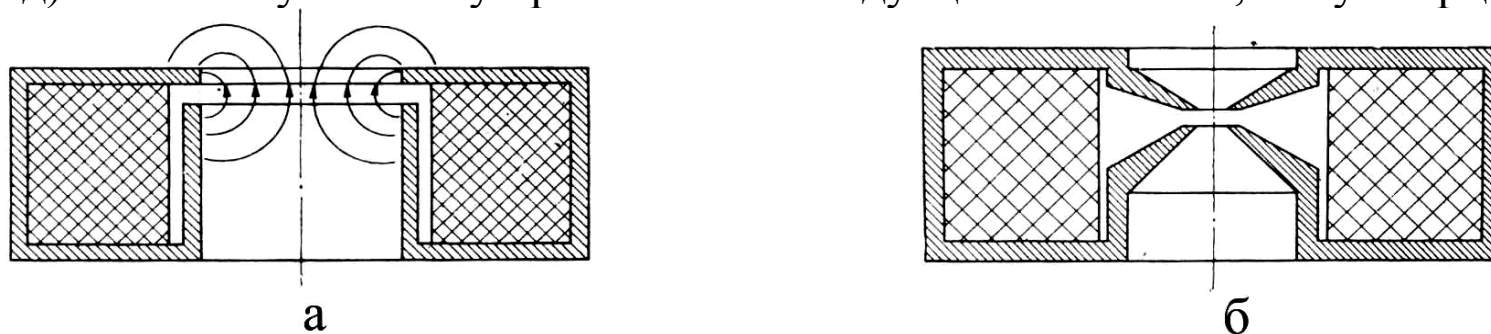
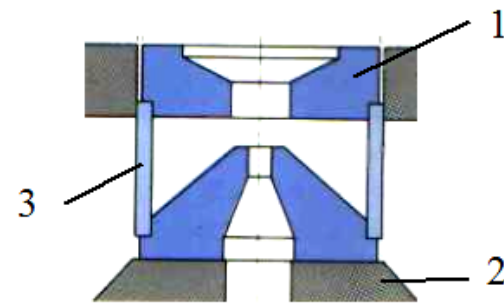


Рис. 16. Електромагнітна лінза без полюсного наконечника (а) та з полюсним наконечником (б)

Розробник: Шпетний І.О.



а



б

Рис. 17. Зовнішній вигляд (а) та ескіз (б) полюсного наконечника: 1 - верхній «башмак»; 2 - нижній «башмак»; 3 - бронзова втулка



Рис. 18. Зовнішній вигляд маніпуляторів верхнього (а) та бокового (б) вводу

Система реєстрації

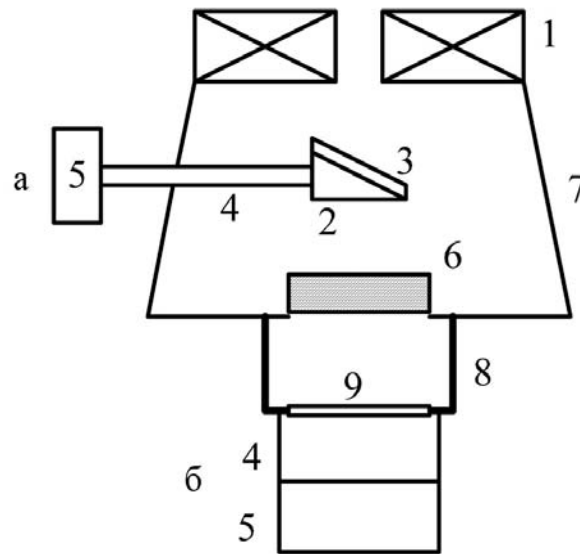


Рис. 19. До пояснення системи електронної реєстрації зображення:
1 - проєктивні лінзи; 2 - призма; 3 - кристал; 4 - фотооптична система;
5 - відеокамера; 6 - екран; 7 - камера спостереження; 8 - фотокамера;
9 - скляне вікно покрите люмінофором

4. Режими роботи ПЕМ

Сучасні ПЕМ мають режими роботи, що дозволяють вивчати елементний склад зразків, орієнтацію кристалів, фазове зрушення електронів тощо.

Сучасні ПЕМ дозволяють працювати у таких основних режимах:

- ▶ Світле поле
- ▶ Темне поле
- ▶ Дифракційний контраст
- ▶ Спектроскопія енергетичних втрат електронів
- ▶ Елементне картування
- ▶ Зображення у вторинних електронах
- ▶ Зображення у зворотно-розсіяних електронах
- ▶ Електронно-променева томографія

Розглянемо найбільш застосовувані режими: світлопольний, темнопольний режими формування зображення структури; режими дифракції та мікродифракції.

Розробник: Шпетний І.О.

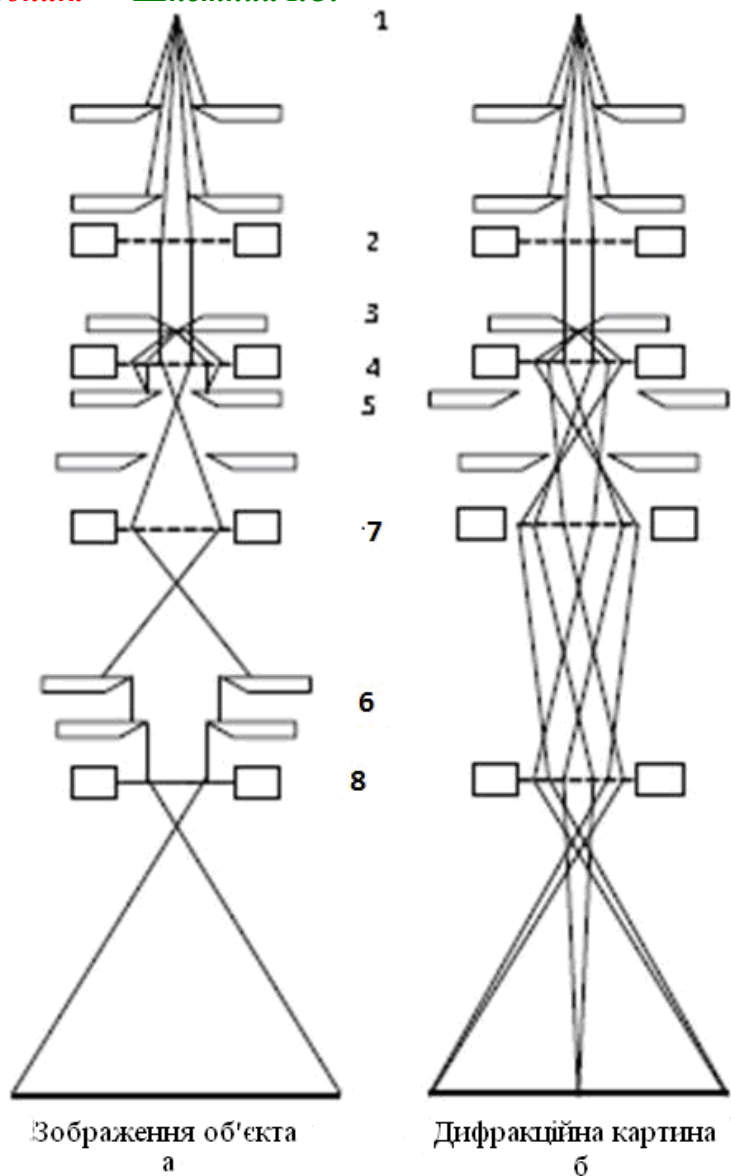


Рис. 20. Хід променів в ПЕМ:

а – в режимі зображення;

б – в режимі дифракції;

1 – електронна гармата,

2 – конденсорні лінзи,

3 – зразок,

4 – об'єктна лінза,

5 – апертурна діафрагма,

6 – селекторна діафрагма,

7 – проміжна лінза,

8 – проекційна лінза

4.1. Метод світлопольного та темнопольного зображення

Метод світлопольного зображення є звичайним режимом роботи ПЕМ, коли на екрані мікроскопа спостерігається зображення об'єкта.

Метод формування зображення дифрагованим пучком отримав назву темнопольного.

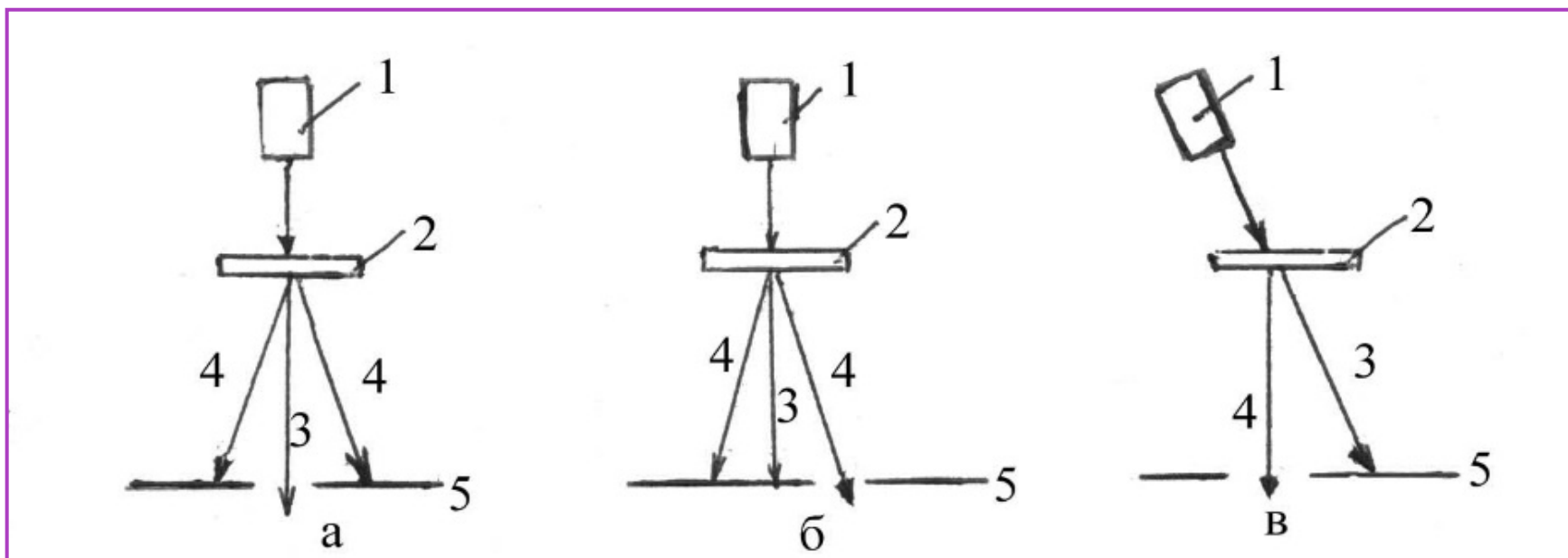
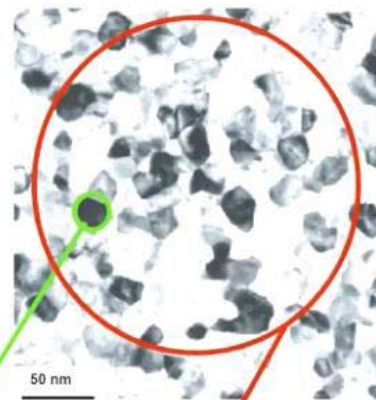
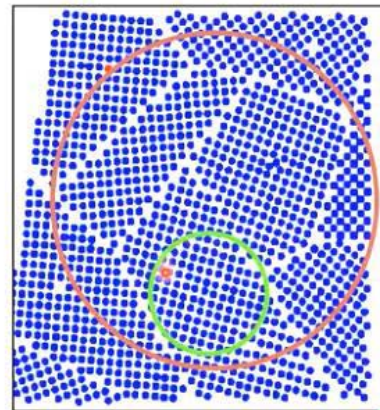


Рис. 21. Спрощена схема отримання світлопольного (а) та темнопольного режимів формування зображень (б, в): 1 - освітлювальна система; 2 - зразок; 3 – пучок, що пройшов через зразок; 4 - дифрагований пучок; 5 – апертурна діафрагма.

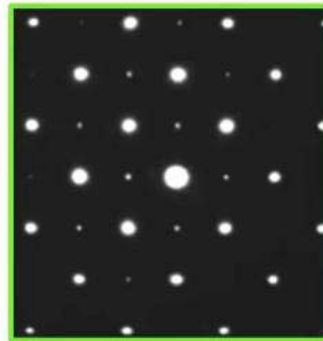
4.2. Дифракційний режим формування зображення

Дифракція електронів - процеси розсіювання електронів на кристалах (гранулах) речовини, у яких електрон проявляє властивості, аналогічні властивостям хвилі. При дотриманні необхідних умов, пропускаючи пучок електронів через матеріал, можна зафіксувати дифракційну картину, що відповідає структурі матеріалу.

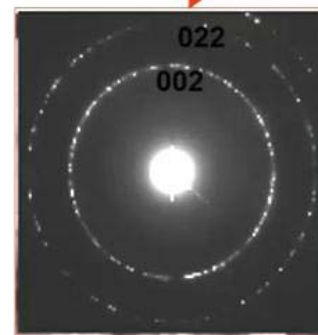
Електронна дифракція



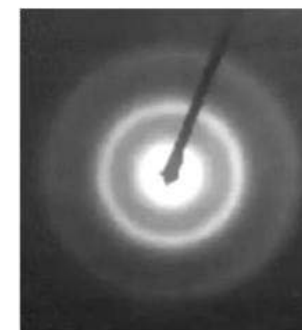
Дифракційне зображення від одного кристалу чи декількох



Один кристал (монокристал)



Полікристал



Аморфна структура

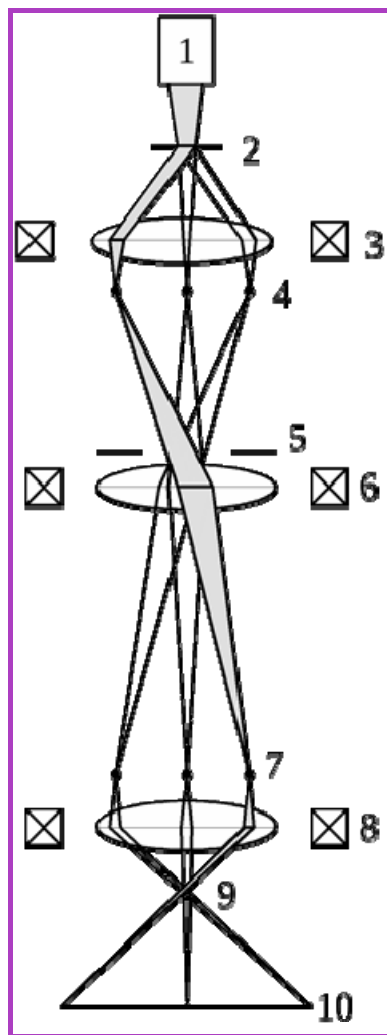
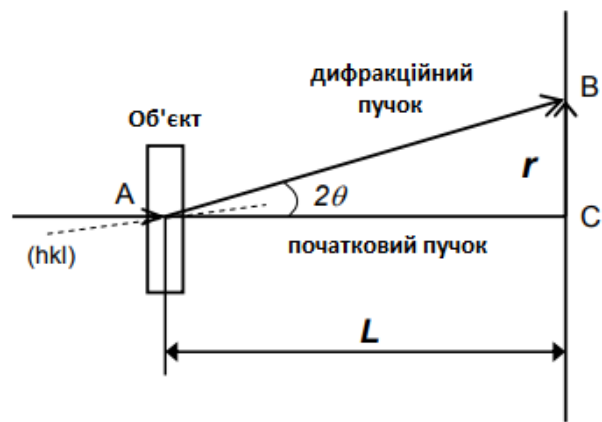


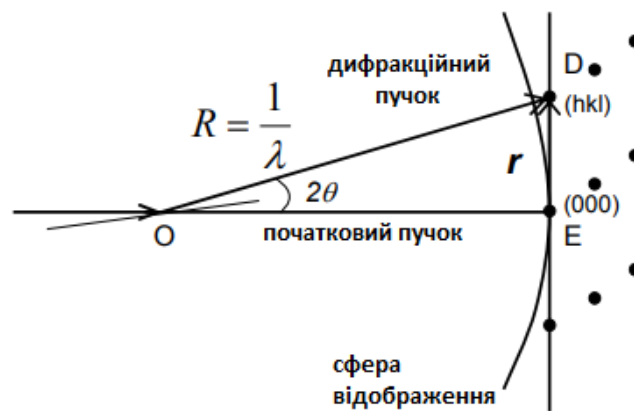
Рис. 22. Формування дифракційного зображення від зразка методом ПЕМ:

- 1 – освітлювальна система;
- 2 – зразок; 3 – об’єктивна лінза;
- 4 – об’єктивної лінзи; площина фокальна задня;
- 5 – діафрагма (селекторна лінзи площина першого проміжного зображення, предметна площина проміжної лінзи);
- 6 – проміжна лінза;
- 7 – площина другого проміжного зображення, предметна площина проективної лінзи;
- 8 – проекційна лінза;
- 9 – фокальна площина проективної лінзи;
- 10 – екран

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОНОГРАФІЇ



а



б

При проходженні через речовини електронів, що характеризуються хвильовими властивостями, взаємодіють з атомами матеріалу, в результаті чого формуються окремі дифракційні пучки. Інтенсивність і розходження цих пучків знаходяться у суворій відповідності до атомної структури зразка, розмірів та орієнтації окремих кристалів, інших структурних параметрів.

В основі електронографії лежить чотири основні формули.

Перша із них - рівняння Бреггів:

$$2 d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda ,$$

де n – порядок відбиття (в електронографії $n = 1$).

Розробник: Шпетний І.О.

Друге співвідношення пов'язує між собою діаметри кілець (D_{hkl}) і міжплощинні відстані (d_{hkl}) за допомогою т.зв. сталої приладу $C = 2\lambda L$.

Третє співвідношення:

$$D_{hkl} d_{hkl} \cong 2L\lambda = C$$

де C - стала приладу, оскільки не залежить від номера дифракційного кільця.

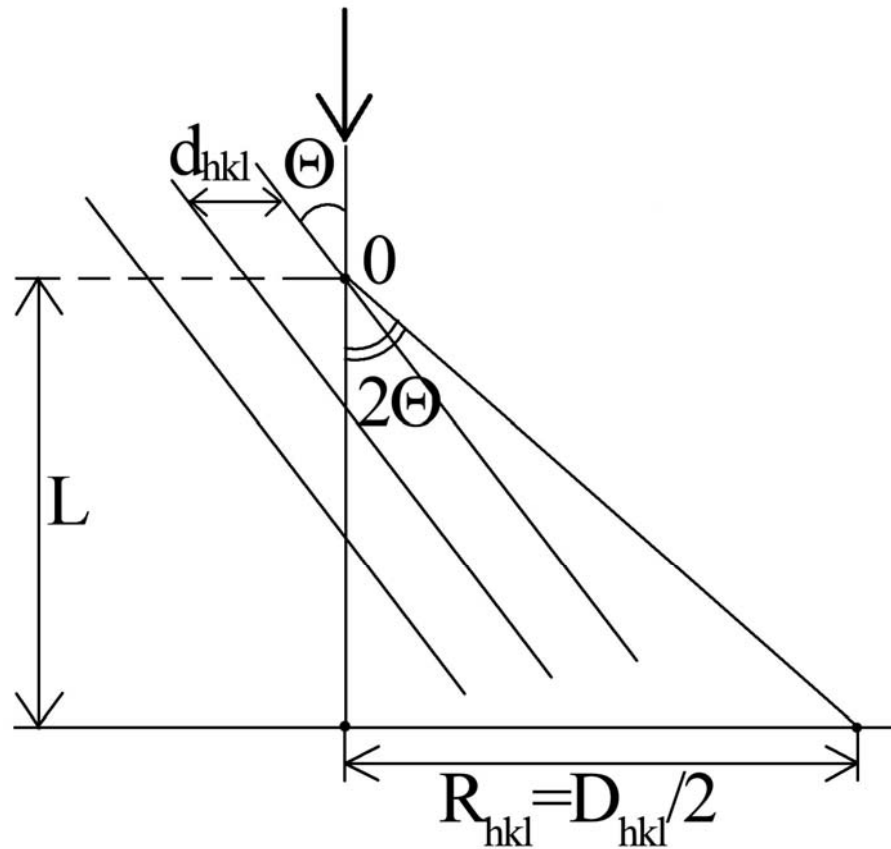


Рис. 23. До отримання співвідношення для сталої приладу

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

Наступний етап найбільш складний, оскільки на ньому вирішується основна задача фазового аналізу: визначення типу кристалічної ґратки і індексів Міллера (hkl) для усіх ліній.

Для цього необхідно скористатися формулами для т.зв. квадратичних форм (одна із цих форм буде являти собою третю формулу електронографії). Для кожної із семи кристалографічних сингоній квадратичні форми зовні відрізняються, хоча фізична суть у них однакова – це пов'язати між собою величини d_{hkl} , параметрів a_{hkl} і c_{hkl} та індекси Міллера. Для найбільш простих сингоній квадратичні формули мають такий вигляд:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2} \quad (\text{кубічна сингонія}),$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_{hko}^2} + \frac{l^2}{c_{ool}^2} \quad (\text{тетрагональна сингонія}),$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2}{a_{hko}^2} + \frac{l^2}{c_{ool}^2} \quad (\text{гексагональна сингонія})$$

де параметри ґратки в межах даної сингонії - сталі величини.

Розробник: Шпетний І.О.

Таблиця – Відношення суми квадратів індексів Міллера для ПК, ОЦК і ГЦК ґраток

№	ПК			ОЦК			ГЦК		
	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_k^2 + k_k^2 + l_k^2}$	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_k^2 + k_k^2 + l_k^2}$	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_k^2 + k_k^2 + l_k^2}$
1	100	1	0,50	110	2	0,50	111	3	0,75
2	110	2	0,68	200	4	0,68	200	4	0,50
3	111	3	0,75	211	6	0,75	220	8	0,72
4	200	4	0,80	220	8	0,80	311	11	0,91
5	210	5	0,83	310	10	0,83	222	12	0,75
6	211	6	0,75	222	12	0,85	400	16	0,78
7	220	8	0,89	321	14	0,87	331	19	0,80
8	300 або 221	9	–	400	16	–	420	20	–

Розробник: Шпетний І.О.

Типи кристалічних ґраток

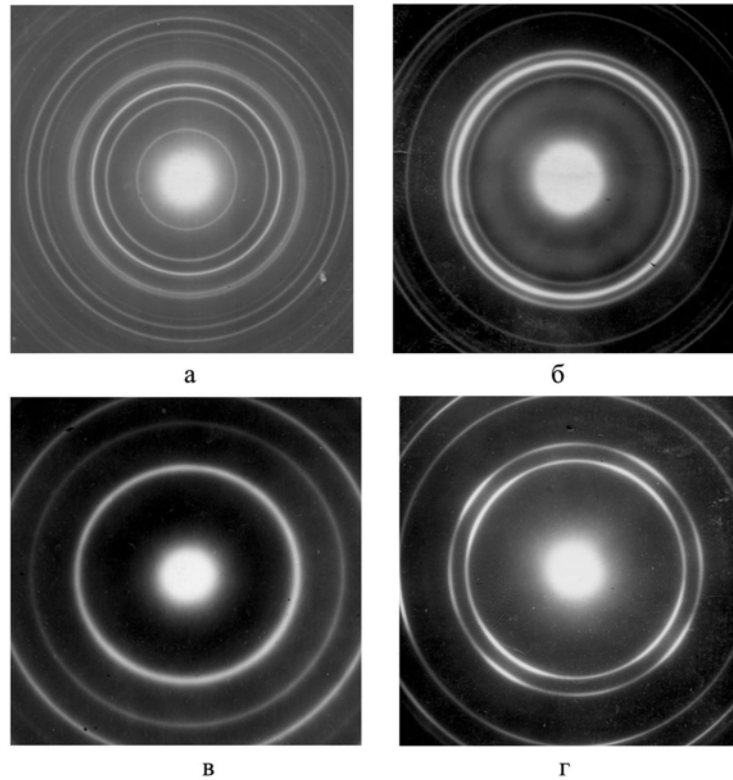


Рис. 24. Електронограми від різних ґраток кубічної сингонії: а, б – ПК (Cr_2O_3 і CrO_3); в – ОЦК (Cr); г – ГЦК (Ni)

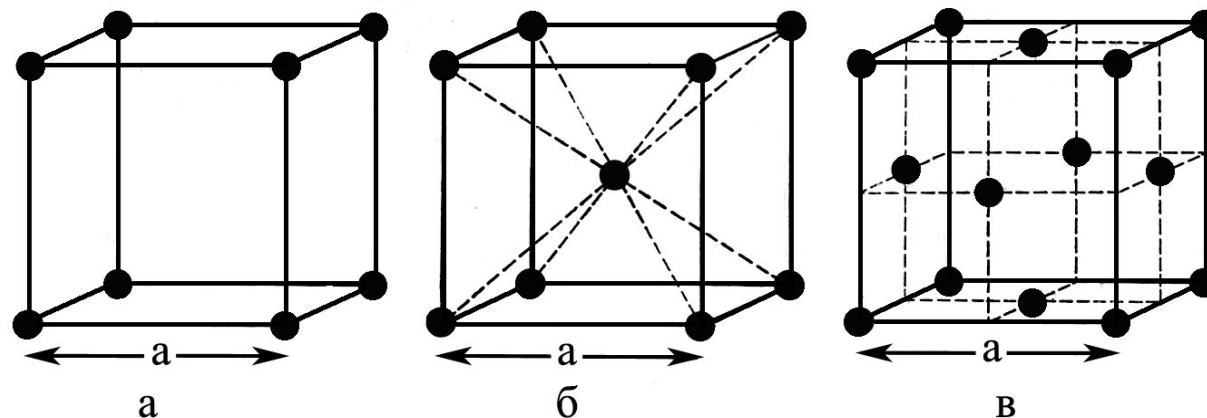


Рис. 25. Типи кристалічних ґраток кубічної сингонії: а – ПК, б – ОЦК, в – ГЦК

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad - \text{кубічна сингонія};$$

$$a_{hk0} = d_{hk0} \sqrt{h^2 + k^2} \quad i \quad c_{00l} = l \cdot d_{00l} \quad - \text{тетрагональна сингонія};$$

$$a_{hk0} = 2d_{hk0} \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{h^2 + k^2} \quad i \quad c_{00l} = l \cdot d_{00l} \quad - \text{гексагональна сингонія}.$$

Дифракція електронів для дослідження поверхні:

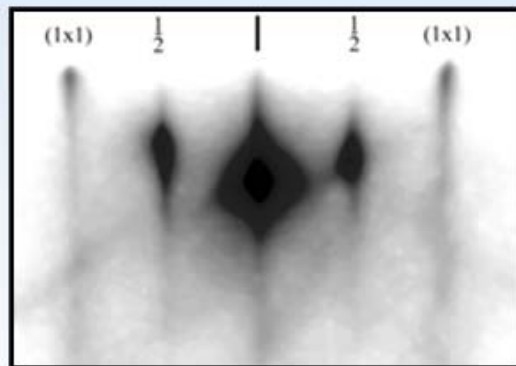
Дифракція швидких електронів
reflection high-energy electron diffraction
(RHEED)

Дифракція повільних електронів
low-energy electron diffraction
(LEED)

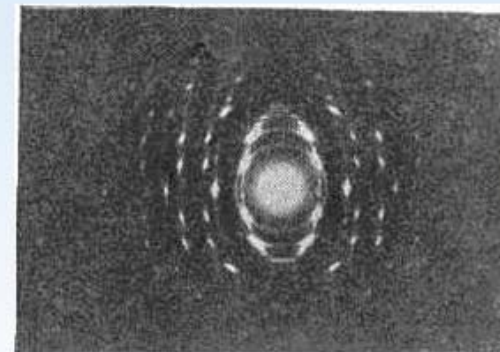
аналіз картин дифракції електронів, пружно розсіяних від досліджуваної поверхні
під ковзаючими кутами

Енергія електронів 5 - 100 кеВ

Енергія електронів 30-200 еВ



Плівка Ge на поверхні Si



Плівка Ge на поверхні Si

ДИФРАКЦІЯ ПОВІЛЬНИХ ЕЛЕКТРОНІВ (ДПЕ)

Повільними називають електрони з енергіями в інтервалі 10-100 еВ, довжина хвилі де Бройля яких 0,5 – 3 А. Їх енергія співставна за абсолютною величиною з енергією зовнішніх оболонок атомів, а довжина хвилі де Бройля співрозмірна з міжатомними відстанями в молекулах і кристалічних та аморфних твердих тілах.

ДПЕ дає інформацію в основному про двовимірну структуру поверхні зразка.

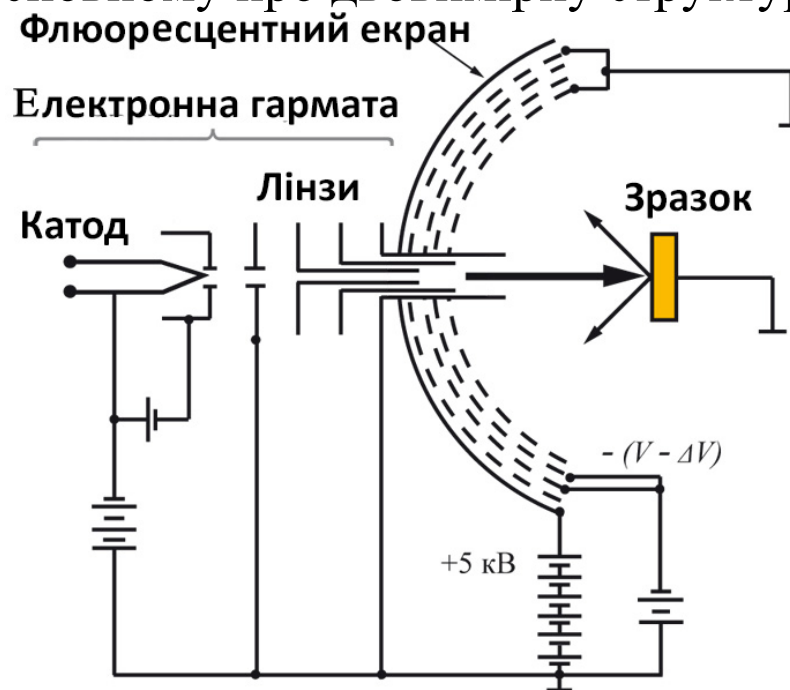
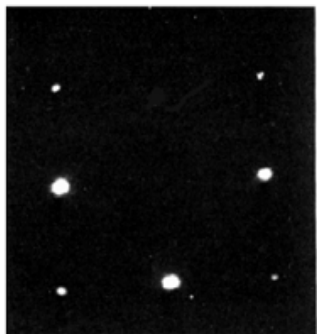
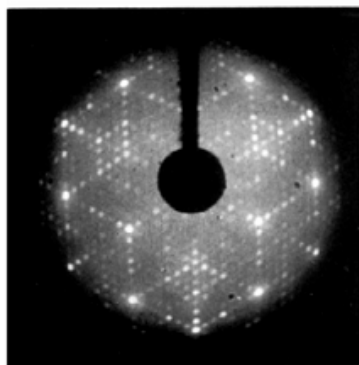
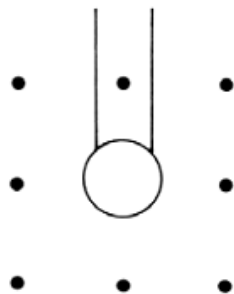


Рис. 26. Схема експериментальної установки для прямого спостереження зображення дифракції повільних електронів

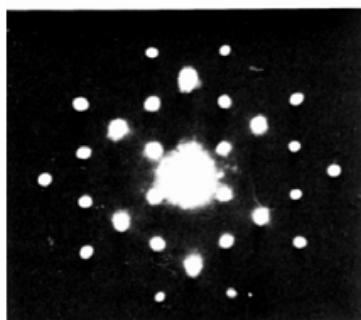
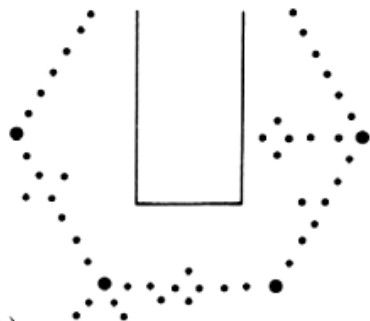
Розробник: Шпетний І.О.



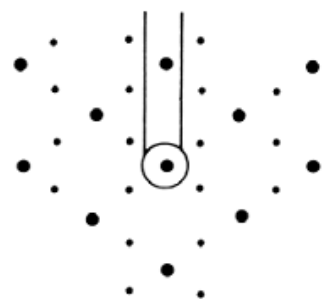
(a)



(b)



(c)



Картини ДПЕ: (a) – чиста поверхня Cu (100), плями від неспотвореної площини (100); (b) – чиста поверхня Si (111), яскраві плями відповідають чисто об'ємній площині, додаткові плями відповідають поверхневій комірці, паралельній комірці підкладенки і має довжину в 7 разів більшу, картина називається Si (111) 7x7 або Si (111) 7; (c) – ДПЕ-картина W (110) – (2x1) -O від кисню, адсорбованого на W (111)

Приклад дифракції повільних електронів

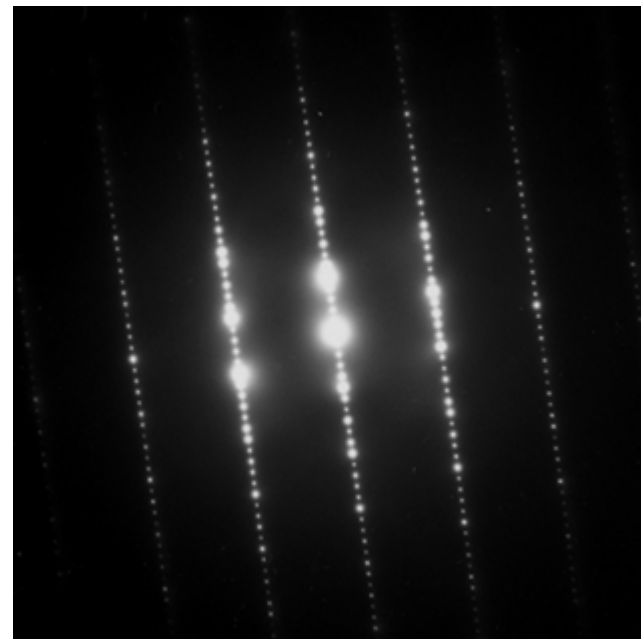
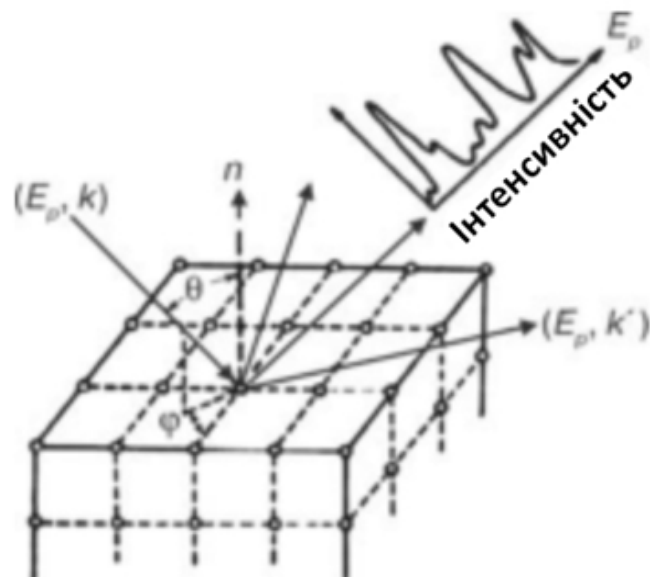


Рис. 27. Схема методу дифракції повільних електронів. Умовно показаний вид профілю інтенсивності одного з дифрагованих пучків

Розробник: Шпетний І.О.

Метод дифракції повільних електронів дозволяє:

- якісно оцінити структурну досконалість поверхні;
- визначити решітку поверхні із геометрії дифракційної картини;
- оцінити морфологію поверхні за профілем дифракційного рефлексу;
- визначити атомну структуру поверхні.

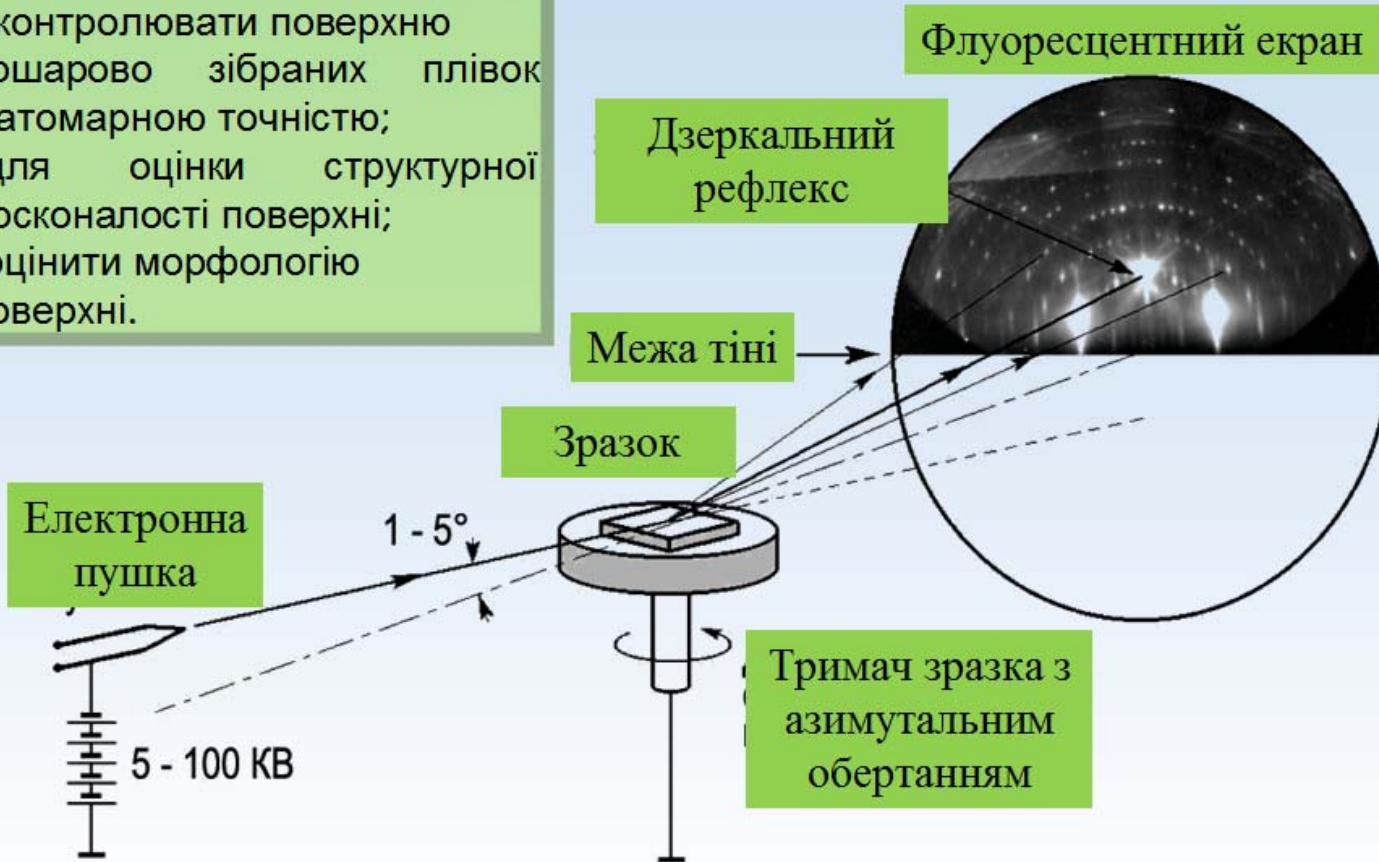
Дифракція повільних електронів використовується:

- 1 - при очищенні поверхні для якісного спостереження за усуненням залишкових шарів чужорідних атомів;
- 2 - для отримання даних щодо реконструкції поверхні.

ДИФРАКЦІЯ ШВИДКИХ ЕЛЕКТРОНІВ

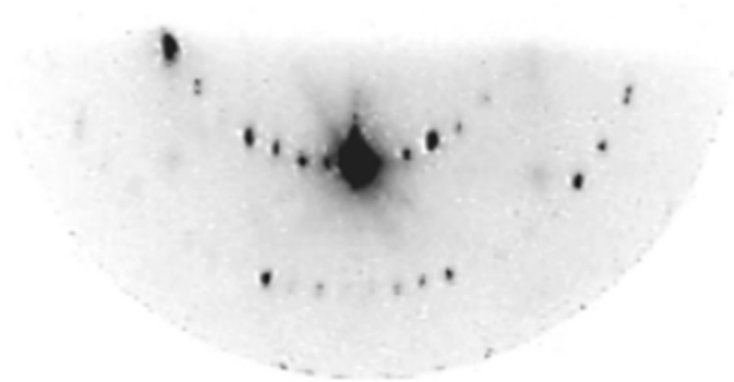
Дифракція швидких електронів

- визначити структуру тривимірних острівців
- контролювати поверхню шарово зібраних плівок з атомарною точністю;
- для оцінки структурної досконалості поверхні;
- оцінити морфологію поверхні.



Розробник: Шпетний І.О.

Метод дифракції швидких електронів призначений для спостереження структури тонких плівок у процесі їх нанесення, а також для спостереження структури поверхні підкладок у процесі передепітаксійної підготовки.



4.3. Режим мікродифракції (дифракція від вибраної ділянки)

При роботі у режимі мікродифракції є можливість отримувати дифракційну картину від вибраної, незначної за розміром ділянки зразка, площа якої менша, ніж при звичайній дифракції.

Розробник: Шпетний І.О.

5. Підготовка проб для аналізу

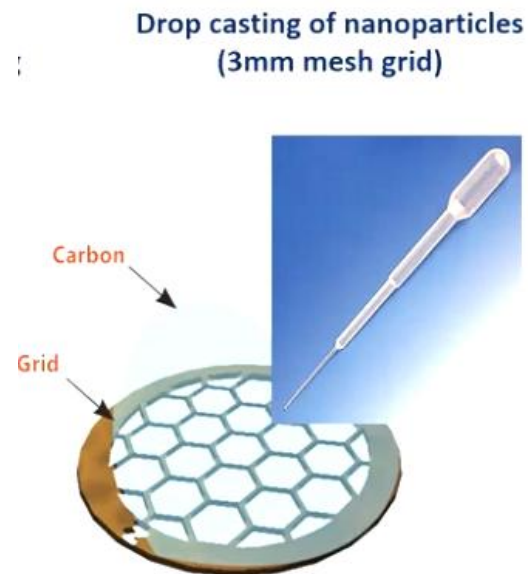


Рис. 28. Сіточка для препарування зразків для дослідження методом ПЕМ

ЛЕКЦІЯ 3. Растрова електронна мікроскопія

Основні питання лекції:

- 1. Історія розвитку методу растрової мікроскопії.**
- 2. Процеси взаємодії пучка електронів з твердим тілом. Пружні та непружні процеси.**
- 3. Конструкція растрового електронного мікроскопу.**
- 4. Методики препарування зразків для досліджень методом растрової електронної мікроскопії.**
- 5. Об'єкти дослідження та можливості методу.**

Растровий електронний мікроскоп (РЕМ) (англ. Scanning Electron Microscope, SEM)– прилад, що дає можливість отримувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю (менше 1 мкм). Ряд додаткових методів дозволяє отримати інформацію про кількісний та якісний хімічний склад приповерхневих шарів.

Растровий електронний мікроскоп (РЕМ) є одним із найбільш універсальних приладів для вивчення мікроструктурних характеристик твердого тіла. Головною причиною широкого використання РЕМ є висока роздільна здатність приладу порівняно з оптичними мікроскопами.

Розробник: Шпетний І.О.

Растровий електронний мікроскоп (РЕМ) широко використовується в науково-дослідних лабораторіях. За своїми технічними можливостями він поєднує в собі якості як світлового, так і просвічуючого електронного мікроскопів, але є більш багатофункціональним.

У основі РЕМ лежить **сканування поверхні зразка електронним зондом і розпізнавання широкого спектру випромінювань**, що виникає при цьому, це дає можливість отримувати об'ємні зображення та більш повну інформацію про об'єкт. Сигналами для отримання зображення в РЕМ служать **вторинні, відбиті і поглинені електрони**. Все це визначає методичні особливості використання РЕМ і створює цілий ряд нових додаткових аналітичних можливостей в області електронної мікроскопії. Висока інформативність, простота виготовлення об'єктів для дослідження, висока міра автоматизації кількісного аналізу зображення і обробки результатів вимірів роблять РЕМ **найбільш універсальним приладом** для дослідження структури матеріалів і топографії поверхні.

Зображення, отримане в РЕМ, **використовується** при наукових дослідженнях у фізиці твердого тіла та матеріалознавстві, для аналізу якості виробів мікроелектроніки, в металургії, криміналістиці, медицині, біології. Ряд джерел інформації, наприклад, характеристичне рентгенівське випромінювання, дозволяє отримати дані про елементний склад мішені поблизу поверхні.

Розробник: Шпетний І.О.

Електронний растровий мікроскоп призначений для дослідження тонкої структури металів і сплавів у вторинних, відбитих і поглинених електронах, а також для дослідження поверхні зломів шляхом візуального спостереження і фотографування.

1. Історія розвитку методу растрової мікроскопії

Розвиток растрової електронної мікроскопії бере початок із 1938 року, коли було створено перший прилад у Німеччині під керівництвом фон Арденна. Збільшення цього приладу становило 8000 крат, а роздільна здатність 50-100 нм. Фактично це був просвічуючий електронний мікроскоп, у об'єктивній лінзі якого розміщувалися дві пари котушок для сканування електронним пучком.

Перший РЕМ, який було використано для дослідження металевих зразків, виготовили у 1942 році американські спеціалісти Зворикін, Міллер та Свайзер. Роздільна здатність приладу становила 50 нм. Через другу світову війну не вдалося перейти до модернізації цього приладу та до його серійного випуску, а наукова група фактично розпалася.

У 1948 – 1952 роках у Кембриджі група вчених під керівництвом Оутлі і Мак-Малена виготовила прилад із роздільною здатністю 50 нм. Подальші розробки у РЕМ здійснювали Сміт, Еверхарт, Торнлі, Стюарт, Діксон.

Перший серійний прилад, розроблений під керівництвом Стюарта, було випущено у 1965 році фірмою Cambridge Scientific Instruments Co.

Розробник: Шпетний І.О.

Зараз у світі РЕМ «у чистому вигляді» майже не випускають. Переважно випускається прилад, який має назву РЕММА (растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор (МА)). Спочатку РЕМ і МА розробляли як два окремі прилади. Перші рентгенівські мікроаналізатори було сконструйовано групою французьких вчених під керівництвом Гіньє (1949 рік). Перший серійний прилад випущено французькою фірмою Сатеса у 1956 році, а у 1968 році створено перший прилад, який отримав назву РЕММА.

2. Процеси взаємодії пучка електронів з твердим тілом. Пружні та непружні процеси

Принцип дії растрових мікроскопів заснований на декількох ефектах, що виникають при опроміненні поверхні досліджуваного об'єкта тільки сфокусованим потоком електронів – зондом. В результаті взаємодії потоку електронів з речовиною генеруються різні сигнали.

Як відмічалось (у попередній лекції), взаємодії можна розділити на два класи, або два типи:

1) пружні процеси, які впливають на траєкторію електронного потоку без істотної зміни їх енергії;

2) непружні процеси, при яких відбувається передача енергії твердому тілу, що приводить до появи вторинних електронів, оже-електронів, характеристичного і

Розробник: Шпетний І.О.

безперервного рентгенівського випромінювання, довгохвильового електромагнітного випромінювання у видимій, ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектру, електронно-діркових пар, коливань решітки (фононів) і електронних коливань (плазмонів).

В принципі, всі ці явища можуть бути використані для отримання інформації щодо природи об'єкта – його форми, хімічного складу, кристалічної структури, електронної структури, внутрішніх полів та ін. Для отримання зображення поверхні використовують, як правило, вторинні, відбиті і поглинені електрони.

Основним типом взаємодії електронного потоку з мішенню в електронній мікроскопії є розсіювання електронів.

Параметри потоку електронів електронної гармати – це: діаметр, струм, розбіжність потоку. Траєкторії електронів майже паралельні, розбіжність пучка не перевищує 10^{-2} рад. ($0,5^{\circ}$), діаметр потоку від 5 мм до 1 мкм. Через розсіювання електронів діаметр області зчитування інформації не збігається з діаметром потоку. Переріз або взаємодію розсіювання можна визначити за співвідношенням:

$$\sigma = \frac{N}{n_M n_{\Pi}}, \quad (3.1)$$

де N – число зіткнень в одиниці об'єму; n_M – число атомів в одиниці об'є-му мішені; n_{Π} – число частинок, що падають на одиницю площі.

Розробник: Шпетний І.О.

Переріз можна розглядати як ефективний розмір атома для даного типу взаємодії. З перерізу процесу можна розрахувати середню довжину вільного пробігу – середню відстань, яку проходить електрон між зіткненнями:

$$\lambda = \frac{A}{N_0 \rho \sigma}, \quad (3.2)$$

де A – атомна вага; N_0 – число Авогадро; σ – переріз взаємодії, ρ – густина.

Розглянемо далі процес розсіювання електронів. Розсіювання електрона можна розділити на два типи – пружне і не пружне. Пружним розсіюванням змінюється напрямок швидкості електрона, а її величина залишається незмінною, кінетична енергія також не змінюється. Пружне розсіювання здійснюється в результаті зіткнень електрона високої енергії з ядрами атомів мішені, частково екранованих зв'язаними електронами.

При непружному розсіянні енергія первинного електронного потоку передається атомам і електронам мішені, і кінетична енергія електрона з потоку зменшується. Основні процеси, що приводять до цього, такі:

- а) збудження плазмонів – збудження коливань газу вільних електронів;
- б) збудження електронів провідності, що приводить до емісії повільних вторинних електронів – вивільненню слабо зв'язаних електронів зони провідності;

Розробник: Шпетний І.О.

в) іонізація внутрішніх оболонок – вивільнення сильно зв'язаних електронів з внутрішніх оболонок, що залишає атом іонізованим в високоенергетичному стані. Релаксація цього стану породжує емісію характеристичного рентгенівського випромінювання і появу оже-електронів;

г) поява гальмівного або безперервного рентгенівського випромінювання гальмуванням в кулонівському полі атома електрона з високою енергією. Гальмівне рентгенівське випромінювання утворює безперервний спектр від нуля до енергії первинного електронного потоку;

д) збудження фотонів.

Непружне розсіювання здійснюється багаторазовими дискретними процесами з різною ймовірністю і має багатоступеневий характер. Опис траєкторії електронів в таких багаторазових випадкових актах зазвичай проводиться в рамках методу Монте-Карло.

Процеси пружного і непружного розсіювання конкурують між собою. Для пружного розсіяння характерно відхилення електронного потоку від його початкового напрямку. Непружне розсіювання значно зменшує енергію електронного потоку доти, поки він не захоплюється твердим тілом, і це обмежує довжину пересування електрона в твердому тілі. Область втрати енергії називають областю взаємодії.

Схематично область взаємодії можна представити так, як показано на рис. 29.

Схема генерації різних видів випромінювань під впливом електронного потоку має грошеподібну форму. На цій ділянці первинні електрони потоку розсіюються в усіх

Розробник: Шпетний І.О.

напрямах, всередині зразка відбувається розширення потоку електронів, і це збільшує площу виходу електронів на поверхні зразка в порівнянні з площею первинного потоку. Така форма взаємодії визначається експериментально та з допомогою розрахунку методом Монте-Карло.

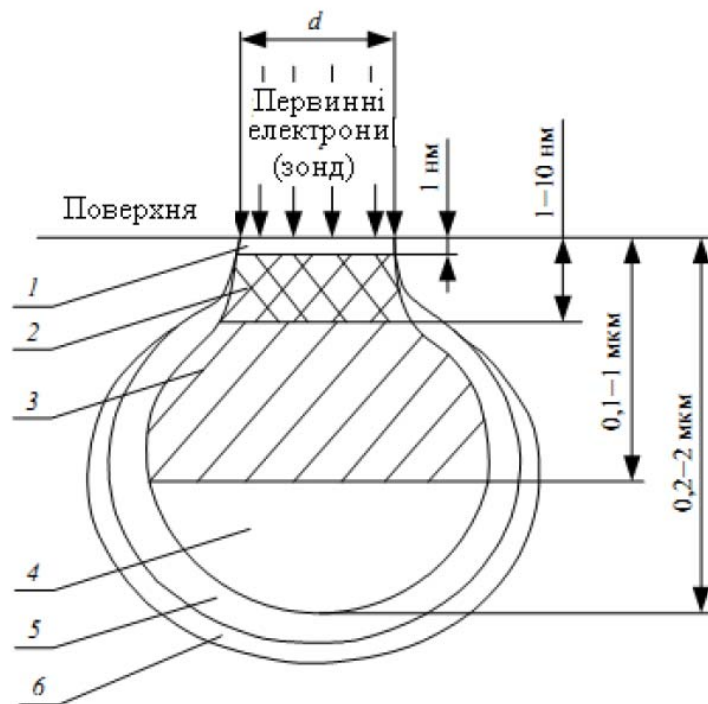


Рис.29. Область сигналів при опроміненні мішені потоком електронів. Области генерації:

1 – оже-електрони; 2 – вторинні електрони; 3 – відбиті електрони;

4 – характеристичне рентгенівське випромінювання; 5 – гальмівне рентгенівське випромінювання; 6 – флуоресценція

Розробник: Шпетний І.О.

Пружні розсіювання електронів. Експериментально встановлено, що частина електронів потоку вилітає з мішені. Кількість їх становить до 30 % від потоку.

Непружні розсіювання електронів. Енергія розсіяного всередині мішені потоку електронів розподіляється між різними вторинними процесами, які використовують як джерело інформації в мікроскопії і мікроаналізі.

Непружні взаємодії характеризуються утворенням вторинних електронів, характеристичного і гальмівного рентгенівського випромінювання, електромагнітного випромінювання в видимому і інфрачервоному діапазонах.

Вторинними називають електрони, які вилітають із зразка з енергією, меншою ніж 50 еВ, тобто з дуже малою енергією. Вони виникають в результаті взаємодії між високоенергетичними електронами потоку і слабо зв'язаними електронами провідності.

Якщо побудувати енергетичний розподіл усіх електронів, що покидають твердотільну мішень у результаті взаємодії останньої з пучком електронів, то отримаємо криву, яка наведена на **рисунку 30**.

Ділянки 2 і 3 відповідають відбитим електронам, але у випадку ділянки 2 – лише тим, що втратили більше 40% своєї енергії. При низьких енергіях (менше 50 еВ) кількість емітованих електронів різко збільшується. Поява максимуму на 1-ій ділянці пов'язана із вторинною електронною емісією.

Розробник: Шпетний І.О.

Коефіцієнт вторинної електронної емісії δ визначається за співвідношенням:

$$\delta = \frac{n_{ve}}{n} = \frac{i_{ve}}{i}, \quad (3.3)$$

де n_{ve} , i_{ve} – кількість і струм вторинних електронів; n , i – загальна кількість і струм електронів, що покинули зразок.

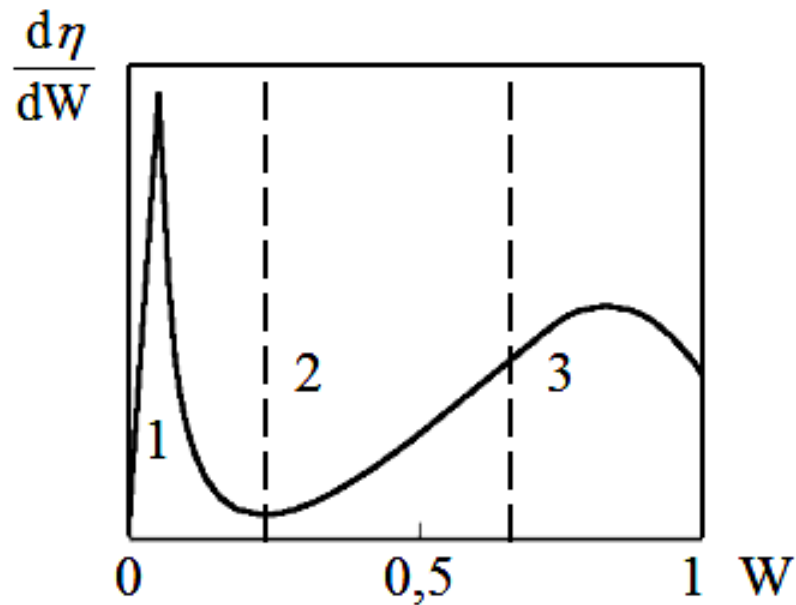


Рис. 30. Загальний енергетичний розподіл електронів, які емітують із твердого тіла

Вторинні електрони виникають унаслідок взаємодії первинного пучка, що має велику енергію, зі слабозв'язаними електронами провідності. При такій взаємодії

Розробник: Шпетний І.О.

відбувається передача енергії порядку декількох еВ. Максимум на ділянці 1 розподілу (рис. 30) відповідає енергії 3-5 еВ. Вторинні електрони можуть утворюватися падаючим електронним пучком у момент падіння його на зразок, а також електронами, що покидають мішень (рис. 31). Глибина генерація вторинних електронів становить 0,01 від розмірів області взаємодії (для металів порядку 5 нм, для діелектриків – 50 нм). Необхідною умовою вторинної електронної емісії є отримання електроном імпульсу або складової імпульсу, направленою по нормалі до поверхні.

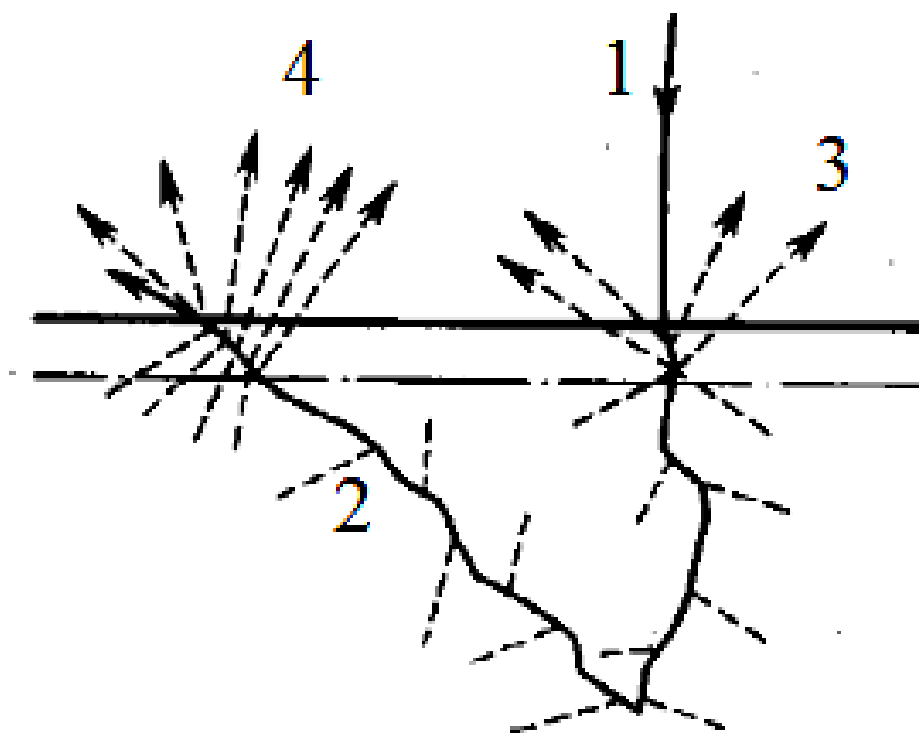


Рис. 31. Можливі варіанти утворення вторинних електронів:

- 1 - падаючий пучок;
- 2 - траєкторії електронів пучка у мішені;
- 3 - вторинні електрони, утворені при вході у мішень електрона пучка;
- 4 - вторинні електрони, утворені при виході з мішені відбитого електрона

3. Конструкція растрового електронного мікроскопу

Схема РЕМ приведена на рис. 32.

Він складається з таких основних вузлів:

- електронної гармати 1-3;
- електронно-оптичної системи 4-10, що формує електронний зонд і забезпечує його сканування по поверхні зразка 12;
- системи формування зображення 11-17.

РЕМ має вакуумну камеру, яка створює розрідження 10^{-3} Па в робочому об'ємі електронної гармати і всієї оптичної системи.

До невід'ємних частин мікроскопа відносяться також різні механічні вузли (шлюзи для поміщення зразків в вакуумну камеру, гоніометричний стіл для переміщення проб в різних напрямках при дослідженні) та ін. пристрої.

Електронна гармата містить катод 1, циліндр Венельта 2 і анод 3. Вольфрамовий V-подібний дріт використовують як катод. Якщо нагрівати катод прямим пропусканням струму, то відбувається термодіфузія електронів. Електрони прискорюються напругою, прикладеною між катодом і анодом. Її можна змінювати в межах від 1 до 50 кВ. Циліндр Венельта призначений для регулювання потоку електронів. Потік електронів від гармати проходить через три електромагнітні лінзи 5, 6, 9. Ці лінзи виконують фокусування потоку електронів, поле має осьову симетрію і створюється соленоїдом.

Розробник: Шпетний І.О.

Фокусна відстань лінзи плавно регулюється зміною сили струму в обмотці соленоїда. В системі є дві діафрагми 4, 10 для регулювання розходження потоку електронів.

Важливою характеристикою будь-якого мікроскопа є його роздільна здатність.

Вона визначається:

- площею перетину (або діаметром зонда);
- контрастом, створюваним зразком і системою детекторів;
- областю генерації сигналу в зразку.

Діаметр зонда є конструктивною особливістю і якісним вузлом мікроскопа, перш за все його електронної оптики. У сучасних РЕМ діаметр зонда становить 5-10 нм.

Контраст визначається різницею сигналів, які фіксуються детектором від сусідніх ділянок зразка: чим більша різниця, тим вище контраст. Контраст залежить від: топографії поверхні, хімічного складу, наявності поверхневих магнітних і електричних полів, кристалографічної структури поверхні, ефективності реєстрації випромінювання. Контраст можна підвищити, збільшивши струм зонда, але це приводить до зростання діаметру зонда і зниження роздільної здатності. Обмеження роздільної здатності пов'язано також із розміром області взаємодії первинного потоку електронів і зразка. Отже, недосконалість електронної оптики впливає на роздільну здатність мікроскопа.

До недоліків оптики відносять **хроматичну, сферичну аберації і астигматизм.**

Хроматичну аберацію, що виникає через різницю швидкостей (довжини хвилі) електронів зменшують стабілізацією прискорювальної напруги і струму в лінзах. **Сферичну аберацію** (обумовлену різним фокусуванням) зменшують збільшенням прискорювальної напруги, зменшенням діафрагми, а також геометрією приладу і його частин.

Астигматизм, пов'язаний з порушенням магнітної або геометричної симетрії лінз, усувають забезпеченням високої геометричної точності виготовлення полюсного наконечника лінзи, а також введенням спеціальної системи – стігматора 8, який коригує поле лінзи. Стігматор розташований в лінзі 9. Там знаходяться дві пари відхиляючих електромагнітних котушок 7, для відхилення зонда в напрямках x і y в площині, перпендикулярній осі потоку електронів. Котушки з'єднані з генератором 16, який забезпечує синхронність пересування електронного потоку зонда по поверхні зразка і електронного променя по екрану електронно-променевої трубки приладу 15.

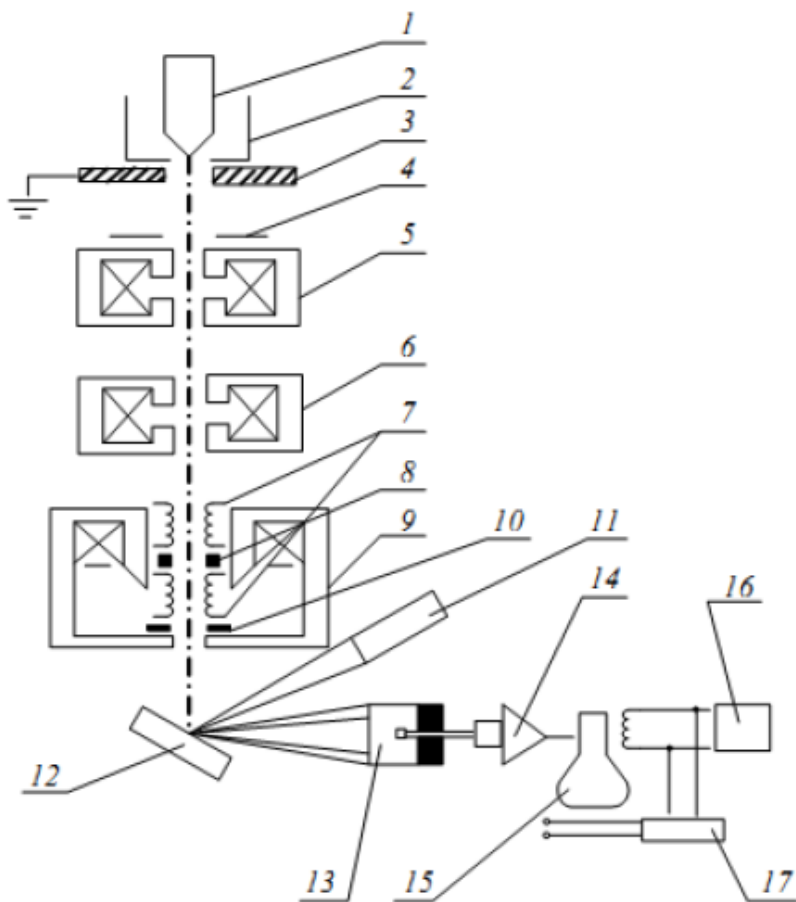


Рис. 32. Схема растрового електронного мікроскопа:

- 1 – катод; 2 – циліндр Венельта;
- 3 – анод; 4, 10 – діафрагми;
- 5, 6, 9 – електромагнітні лінзи;
- 7 – електромагнітна відхилювальна котушка;
- 8 – стигматор;
- 11 – рентгенівський спектрометр;
- 12 – зразок;
- 13 – вторинні електрони;
- 14 – підсилювач;
- 15 – електронно-променева трубка;
- 16 – генератор розгортки;
- 17 – блок управління збільшенням

Зразок 12 кріпиться на предметному столику, який може переміщатися в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Столик допускає нахил зразка до 0 градусів до осі зонда і обертання навколо осі від 0 до 360 градусів. Електронний потік, сфокусований на поверхню зразка, викликає появу відображених, вторинних і поглинених електронів, які використовують для отримання зображення поверхні. Всі ці сигнали фіксуються спеціальними детекторами. На схемі РЕМ показаний тільки один з можливого набору типів детектора, який використовується для реєстрації вторинних електронів 13. У детекторі потік електронів перетворюється в електричний сигнал (струм). Яскравість екрану модулюється підсилювачем 14, коли через нього проходить струму.

Розглянемо коротко детектори електронів. Електрони, що виходять із зразка – це вторинні електрони з середньою енергією 3-5 еВ, а також відбиті електрони. Відбиті електрони залишають зразок з розподілом за енергіями в діапазоні $0 \leq E \leq E_0$, де E_0 – енергія первинного потоку. Найбільш широко використовуваними типами детекторів в РЕМ є система сцинтилятор-фотопомножувач, що розроблена Еверхартом і Торнлі.

Схема такого детектора показана на рис. 33. Електрони з високою енергією потрапляють на сцинтилятор, це може бути легована Eu пластмаса, скло чи кристал CaF_2 . Електрон створює фотони, які по світловоду надходять на фотопомножувач, ізольований від вакуумної системи РЕМ. Фотони бомбардують перший електрод

Розробник: Шпетний І.О.

фотопомножувача, викликаючи емісію електронів, які в інших електродах утворюють каскади електронів. На виході створюється імпульс з посиленням 10^5 - 10^6 .

Електрони потрапляють в сцинтилятор через отвір циліндра Фарадея, зтягнутого сіткою. Для поліпшення збору вторинних електронів на циліндр Фарадея може подаватися потенціал порядку ($-50 \div +250$ В), завдяки якому траєкторії електронів викривляються, і вони потрапляють в колектор. Схематично це показано на рис. 34. Вторинні електрони можуть бути зібрані, навіть коли точка випускання електронів і сцинтилятор не лежать на одній лінії спостереження. Якщо прикладати негативну напругу зсуву до циліндра Фарадея, то вторинні електрони на сцинтилятор не потрапляють. У детекторі Еверхарта–Торнлі електронний сигнал з низьким рівнем шуму значно посилюється в широкому діапазоні частот; детектор здатний фіксувати як вторинні, так і відбиті електрони; можна вибирати тип реєстрованих електронів – вторинні чи відбиті.

Число відбитих електронів в 2-5 разів перевищує число вторинних. Відбиті електрони несуть багато корисної інформації про склад об'єкта, його топографію, кристалічну структуру. Для більш повного використання сигналу відбитих електронів використовують окремі види детекторів.

Поряд з цими детекторами використовують також твердотільні напівпровідни-кові детектори, у яких електрони з високою енергією викликають процес утворення електронно-діркових пар і появу струму в ланцю переходу р–n. Цей струм пропорційний кількості електронів, поглинених у монокристалі напівп-ровідника. Для

Розробник: Шпетний І.О.

отримання достатньої величини сигналу струм посилюється спеціальними малошумними підсилювачами. Цей тип детектора має більшу чутливість до високо-енергетичних відбитих електронів, а не до вторинних.

Для отримання зображення в поглинених електронах сигналом служить струм поглинених електронів, який дорівнює струму початкових електронів за вирахуванням струму відбитих і вторинних електронів. Він залежить від кількості емітованих відбитих і вторинних електронів.

Сукупність сигналів різної інтенсивності створює контраст яскравості зображення на екрані трубки. Збільшення РЕМ визначається відношенням амплітуди розгортки променя на екрані (L) і зондом на поверхні зразка (l), і дорівнює L/l . Мінімальна довжина розгортки L на екрані фіксована і підвищення збільшення мікроскопа досягається зменшенням l . Зазвичай робочий діапазон збільшення, що забезпечує високу ясність, у серійних приладів становить 10-50000*.

Розробник: Шпетний І.О.

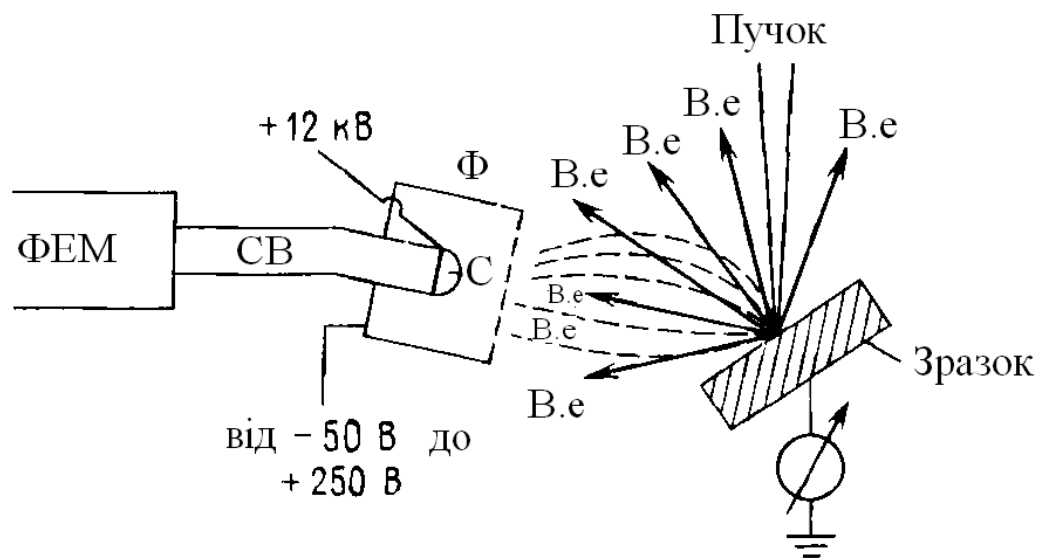


Рис.33. Схема детектора Еверхарта-Торнлі. В.е. – відбиті і вторинні електрони, ФЕМ – фотоелектронний множник, СВ – світловод, Ф – циліндр Фарадея, С – сцинтилятор

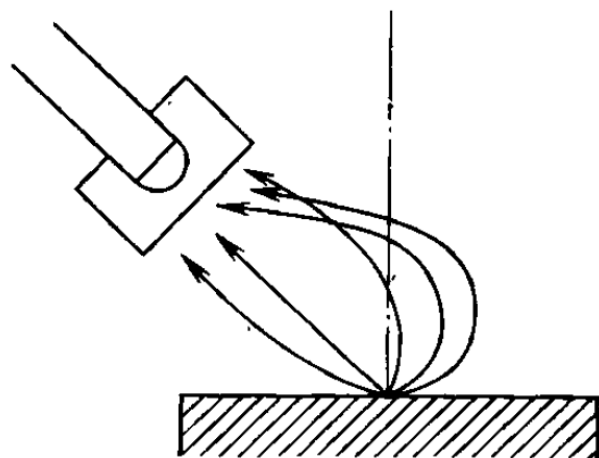


Рис. 34. Схема відхилення траєкторії вторинних електронів, коли на циліндр Фарадея подається потенціал

4. Методики препарування зразків для досліджень методом растрової електронної мікроскопії

Найбільш важливою вимогою до зразка у растровому електронному мікроскопі є відсутність електростатичного заряджання поверхні. Зміна поверхневого заряду змінює вихід вторинних електронів, знижує роздільну здатність і спотворює зображення. Заряджання непровідних зразків можна уникнути, використовуючи низьку напругу пучка або покриваючи зразок тонкою плівкою провідного матеріалу. Ще одна вимога полягає в тому, що розмір зразка обмежений розміром об'єктоутримувача, яким оснащений прилад. Діаметр об'єктоутримувачів РЕМ становить 150 мм, висота трохи більше 100 мм. Можуть бути досліджені зразки будь-яких менших розмірів, у тому числі менше 1 мм (мікронний дріт, стрічка, порошки та ін.) Крім цих вимог, зразки повинні бути стабільними в умовах вакууму та під дією електронного пучка.

Вони не повинні мати залишків органічних речовин типу олії та жиру. Органічні небажані компоненти видаляються з допомогою перманганату калію або перекису водню. Карбонати видаляються за допомогою соляної кислоти, оксиди заліза - за допомогою олова хлориду (II), а вуглеводні можуть бути видалені розчинником трихлоретан. При різанні зразків для дослідження на РЕМ під необхідний розмір необхідно уникати нагрівання та забруднень досліджуваної поверхні. В цьому випадку поверхня, що підлягає дослідженню, ретельно закривається фольгою. Щоб уникнути нагріву, різання проводиться повільно, з зупинками, застосовується охолодження

Розробник: Шпетний І.О.

водою або емульсією. Після різання сліди емульсії або вологи видаляються, потім знімається фольга, зразок промивається в спирті або ацетоні і обдувається стисненим повітрям до повного видалення рідини. Рекомендується досліджувати злами безпосередньо після руйнування. При вивченні структури ґрунту в РЕМ потрібно, щоб рідина, яка міститься у вигляді водного розчину, була видалена зі зразка. Потрібно висушити зразок, не порушуючи його вихідної структури, найпростішими способами є сушіння в печі та сушіння на повітрі.

Біологічні зразки необхідно просочити етанолом, метанолом або ацетоном із зростаючою концентрацією та при критичній точці, або сушити при низькому тиску. Сушіння при повітрі не рекомендується, оскільки призводить до сильного спотворення тканини, внаслідок сильного поверхневого натягу води.

Для дослідження непровідних електричний струм зразків – їх покривають у вакуумі металом або вуглецем. Дослідження зразків, що не проводять струм, можливо, в режимі низького вакууму, але тоді отримання зображення при високому збільшенні неможливо. Як покриття зазвичай використовують важкий метал чи вуглець. Напилюваний метал являє собою потік окремих іонів і дрібних крапель. Як метал зазвичай використовують золото або сплав паладію. Ці метали помітно покращують контрастність зображення, однак ускладнюють хімічний мікроаналіз. Вуглецеве покриття використовують при мікроаналізі зразків, що не проводять струм. Недоліком вуглецю є те, що він не підвищує контраст зображення.

Розробник: Шпетний І.О.

Так як рентгенівський мікроаналіз є, по суті, аналізом підготовленої поверхні зразка необхідно, щоб підготовлена поверхня точно відображала зразок. Поверхня зразка повинна бути плоскою, не мати подряпин і перед аналізом не повинна травитися, щоб не змінювати топографію і хімію поверхневого шару.

5. Об'єкти дослідження та можливості методу

Висока роздільна здатність РЕМ робить доцільним його використання для досліджень біологічних об'єктів, металографічного дослідження дисперсних елементів структури: часток другої фази, пор, а також початкових осередків руйнування металу при корозії, ерозії, зносі і інших видах зовнішньої дії.

Сучасні РЕМ забезпечені програмним забезпеченням, що дозволяє проводити автоматизовану обробку зображень, що включає оцінку дисперсності середнього розміру, протяжності меж, форми і інших параметрів структури матеріалів. Варіювання збільшень в широкому діапазоні і велика глибина різкості, що досягається в мікроскопі, значно спрощують дослідження поверхонь тонких об'єктів - торцевої поверхні тонкого аркуша, мікронного дроту і ін.

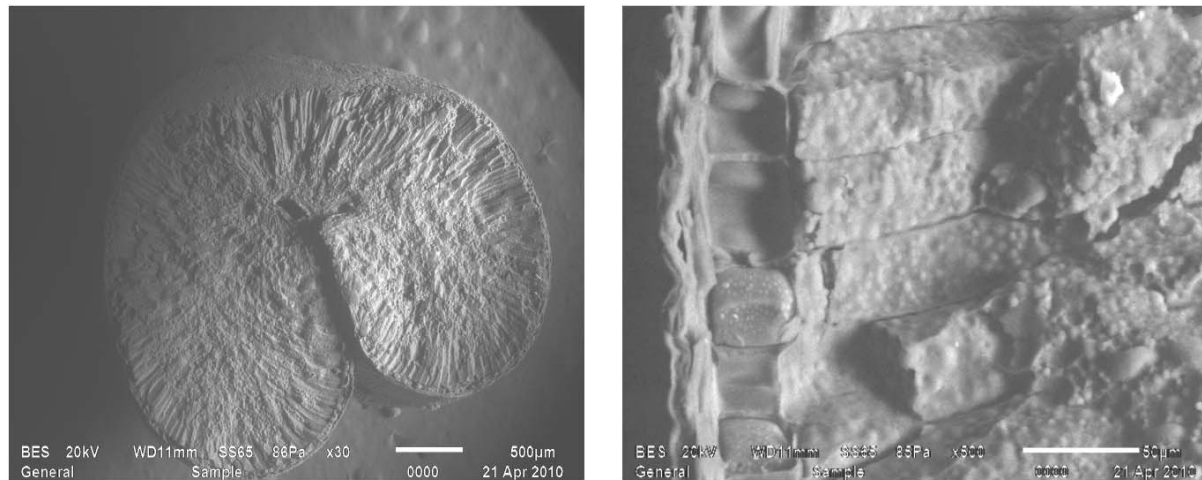
На РЕМ успішно вивчають порошки, в яких поважно оцінити морфологію часток, їх дисперсію і інші параметри, що вимагають отримання об'ємної інформації. Велика глибина фокусу РЕМ дозволяє виразно і одночасно спостерігати частки порошку, що сильно відрізняються між собою за розмірами, наприклад, з радіусом часток 0,05 мкм і 1 мм. Для складніших випадків можна використовувати метод стереопар, що

Розробник: Шпетний І.О.

забезпечує об'ємне зображення. Всі приклади підібрані таким чином, щоб дати найбільш повне уявлення про типи завдань, які вирішуються за допомогою РЕМ.



Рис. 35. Дослідження біологічних об'єктів

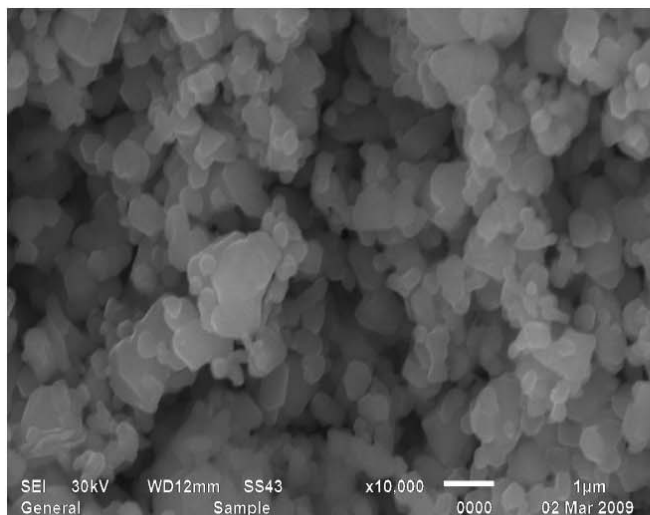


а) $\times 30$

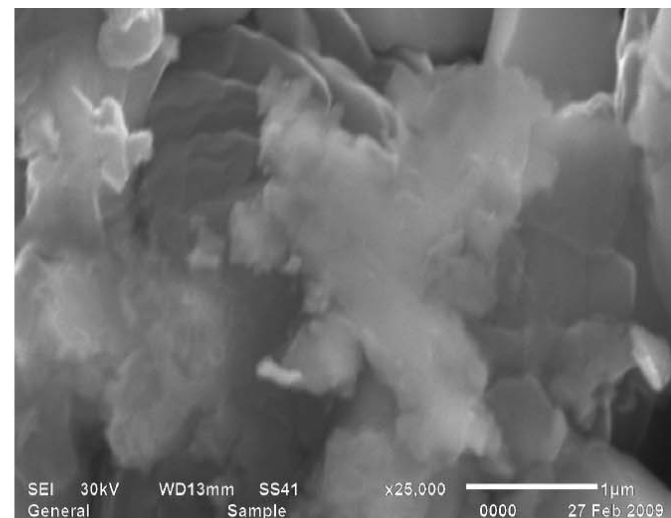
б) $\times 500$

Рис. 36. Структури зерна у поперечному зрізі

Розробник: Шпетний І.О.

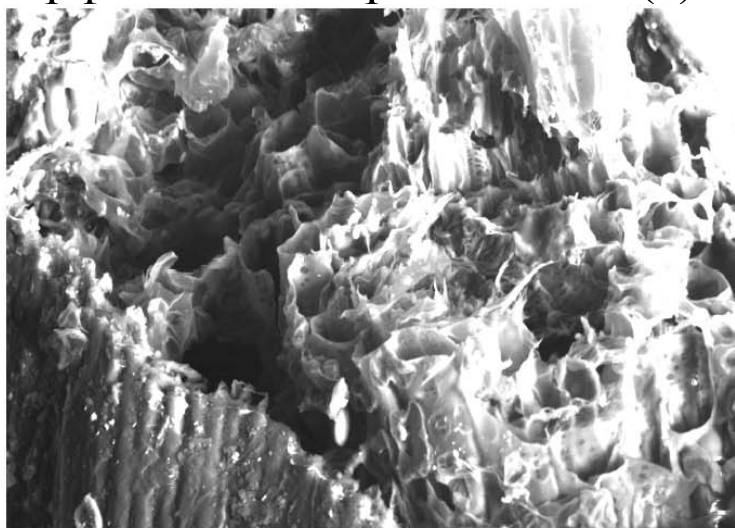


а) $\times 10000$



б) $\times 25000$

Рис. 37. Морфологія поверхні золота (а) та алюмінію (б)



а) $\times 250$

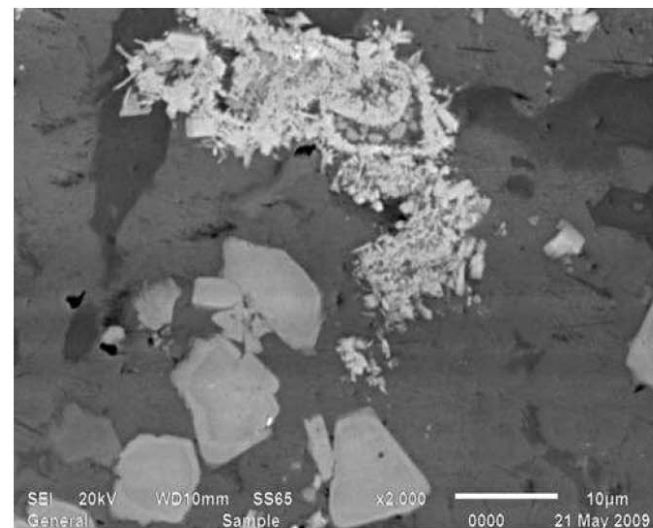
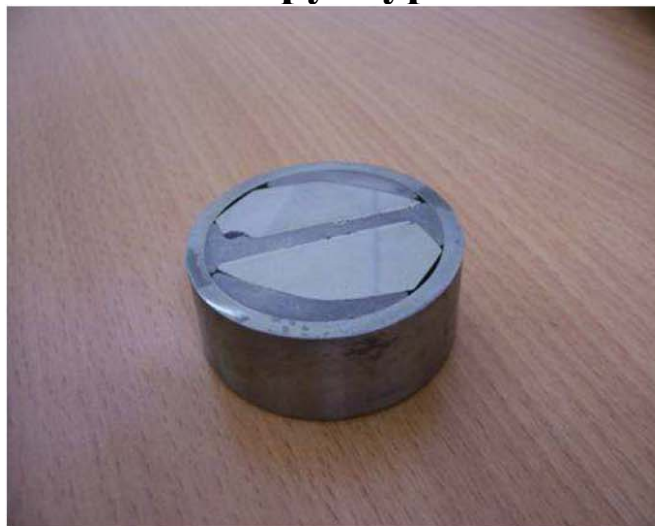


б) $\times 30$

Рис. 38. Структура хвої у поперечному зрізі (а), поверхні луски окуня (б)

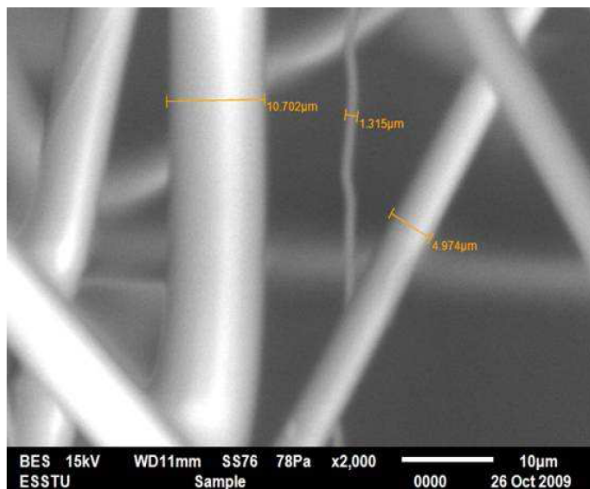
Розробник: Шпетний І.О.

Приклади дослідження структури металів

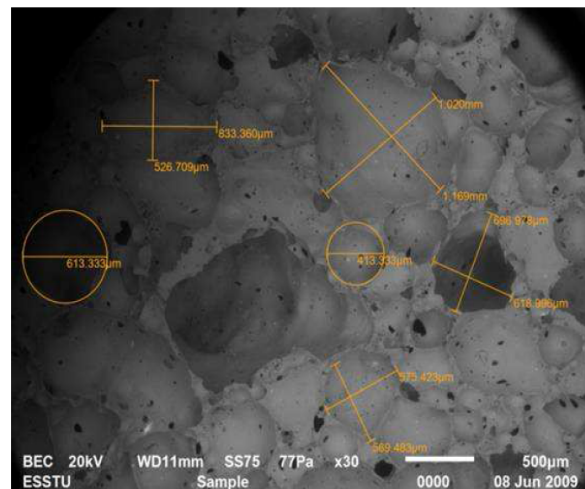


× 2000

Рис. 39. Фрактограма поверхні сталюого зразка з покриттям, отриманим з допомогою плазмового осадження



а



б

Рис. 40. Визначення геометричних параметрів:
а – волокна з базальту;
б – піноскло

ЛЕКЦІЯ 4. Рентгеноспектральний мікроаналіз та польова іонна мікроскопія

Основні питання лекції:

- 1. Гальмівне і характеристичне рентгенівське випромінювання**
- 2. Фізичні принципи рентгеноспектрального мікроаналізу. Конструкція і принцип роботи рентгенівського дифрактометра.**
- 3. Польова емісія. Польова іонна мікроскопія. Польова іонна мас-спектрометрія.**

1. Гальмівне і характеристичне рентгенівське випромінювання

Рентгенівське випромінювання виникає під дією бомбардування зразка сфокусованим пучком електронів.

Рентгенівське випромінювання поділяють на:

- гальмівне;
- характеристичне.

Явище рентгенівського випромінювання було відкрито в 1895 році В. К. Рентгеном.

Традиційний метод рентгенографічного аналізу розрахований на товсті зразки ($d \sim 1$ мкм).

До складу рентгенівського апарата (дифрактометра) входять рентгенівська трубка ((РТ) – основний прилад дифрактометра), пульт керування, гоніометр, системи відкачування вакуумної камери й охолодження РТ; блоки живлення; шафа індикації робочих параметрів апарата; система реєстрації дифракційних картин (рентгенограм) та ін.

Рентгенівська трубка ((РТ) – основний прилад дифрактометра.

РТ–високовольтний електронно-вакуумний прилад, який складається із катода, анода (Cu) із запресованим у нього антикатодом (Pt, W, Mo, Ni, Cu, Cr) і системою охолодження водою та елементів фокусування електронного пучка (рис. 41).

Рентгенівське випромінювання (гальмівне і характеристичне) виникає при

Розробник: Шпетний І.О.

потраплянні сфокусованого пучка електронів на антикатод при різниці потенціалів між катодом та анодом $U \geq 30$ кВ.

При русі первинних електронів у електричному полі атомів виникає **гальмівне** рентгенівське випромінювання, а в результаті переходу електронів між атомними оболонками збуджується **характеристичне** випромінювання матеріалу антикатада, завдяки якому і формується дифракційна картина після його відбиття від кристалічних площин зразка. Зразок знаходиться за межами РТ на атмосфері або у спеціальній вакуумній камері для термообробки зразків.

У цьому й полягає призначення антикатада, який виготовляється із хімічно чистішого матеріалу порівняно із матеріалом корпусу анода.

2. Фізичні принципи рентгеноспектрального мікроаналізу. Конструкція і принцип роботи рентгенівського дифрактометра.

На рис.41 представлено конструкцію рентгенівської трубки. Гоніометр входить до системи реєстрації дифракційної картини. На його поворотному пристрої змонтований приймач відбитих від кристалічних площин рентгенівських фотонів, який фіксує т. зв. дифракційні кути 2θ .

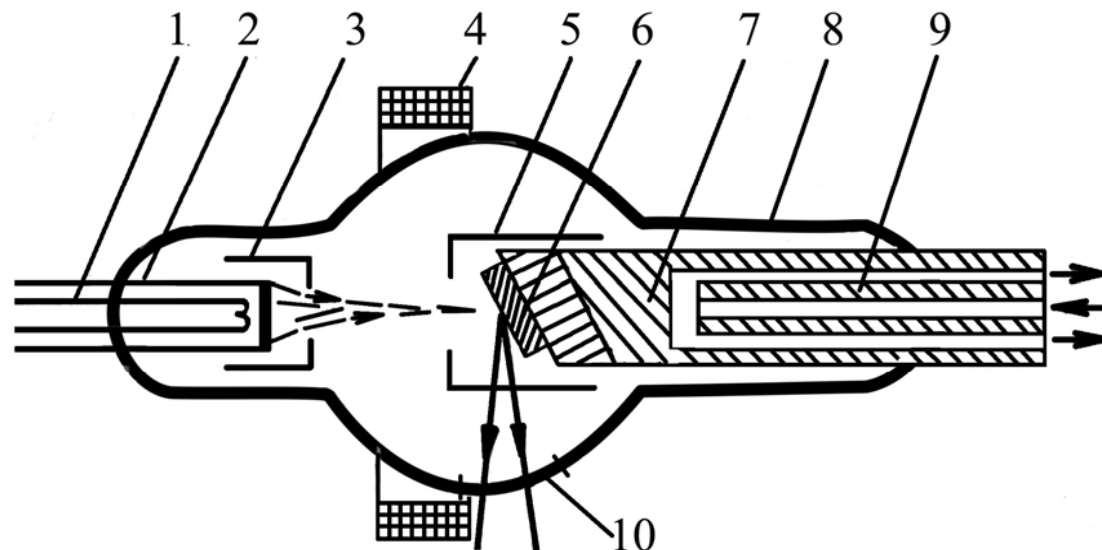


Рис. 41. Конструкція рентгенівської трубки: 1 – нитка розжарювання (температура до 2800 К); 2 – катод; 3, 5 – фокусуючі електроди; 4 – фокусуючі котушки; 6 – антикатод; 7 – корпус анода; 8 – скляна колба (вакуум $10^{-4} - 10^{-5}$ Па); 9 – система охолодження анода; 10 – вікно для пропускання рентгенівських променів (скло С47-1, Ве)

Діапазон довжин хвиль рентгенівських променів $\Delta\lambda=10^{-8}-10^{-14}$ м ($10 - 10^{-5}$ нм) дозволяє отримувати дифракційні картини від кристалічних зразків. До цього діапазон своїми довжинами хвиль потрапляє як гальмівне (суцільний спектр), так і характеристичне (лінійчастий спектр).

У зв'язку з цією особливістю рентгенівських променів історично було започатковано два методи досліджень, які не втратили своєї актуальності. Перший із

Розробник: Шпетний І.О.

них – це метод Лауе, суть якого полягає у спектроскопії гальмівного рентгенівського випромінювання, тобто у встановленні діапазону довжини хвиль. Для цього гальмівне випромінювання направляється на монокристал певної речовини. Другий із них метод Дебая-Шерера, який покладено в основу рентгено-фазового аналізу полікристалів, багато в чому подібний до електроннографічного методу дослідження. Оскільки полікристалічний зразок містить велику кількість кристалітів, то завжди частина із них буде зорієнтована таким чином, що сформується система дифракційних максимумів з різними кутами дифракції. Приклади дифракційних картин (рентгенограм) представлені на рис. 42.

Рентгенівські кути дифракції можуть становити величину порядку 10 і 100 градусів, що забезпечує високу точність розрахунків $\sin \Theta$.

Можливості рентгенівського методу не вичерпуються лише проведенням рентгенофазового аналізу. Оскільки кутова ширина дифракційної лінії $\Delta\Theta$ обернено пропорційна середньому розміру кристалітів, то це дає можливість вивчати ступінь дисперсності зразків. За величиною $\Delta\Theta$ та асиметрією дифракційних максимумів можна також розрахувати тип і концентрацію дефектів пакування, рівень мікронапружень кристалічної ґратки, характер і ступінь орієнтації текстури тощо.

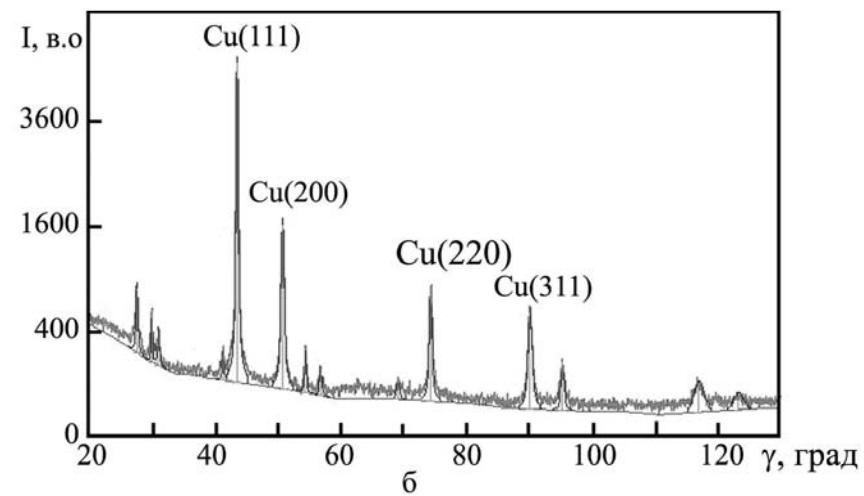
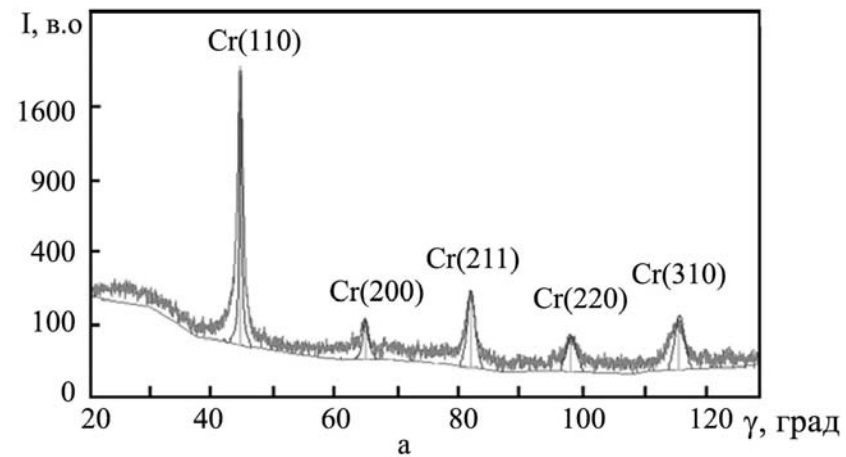


Рис. 42. Приклад рентгенограм від полікристалічних зразків: а – ОЦК-Cr; б – ГЦК-Cu

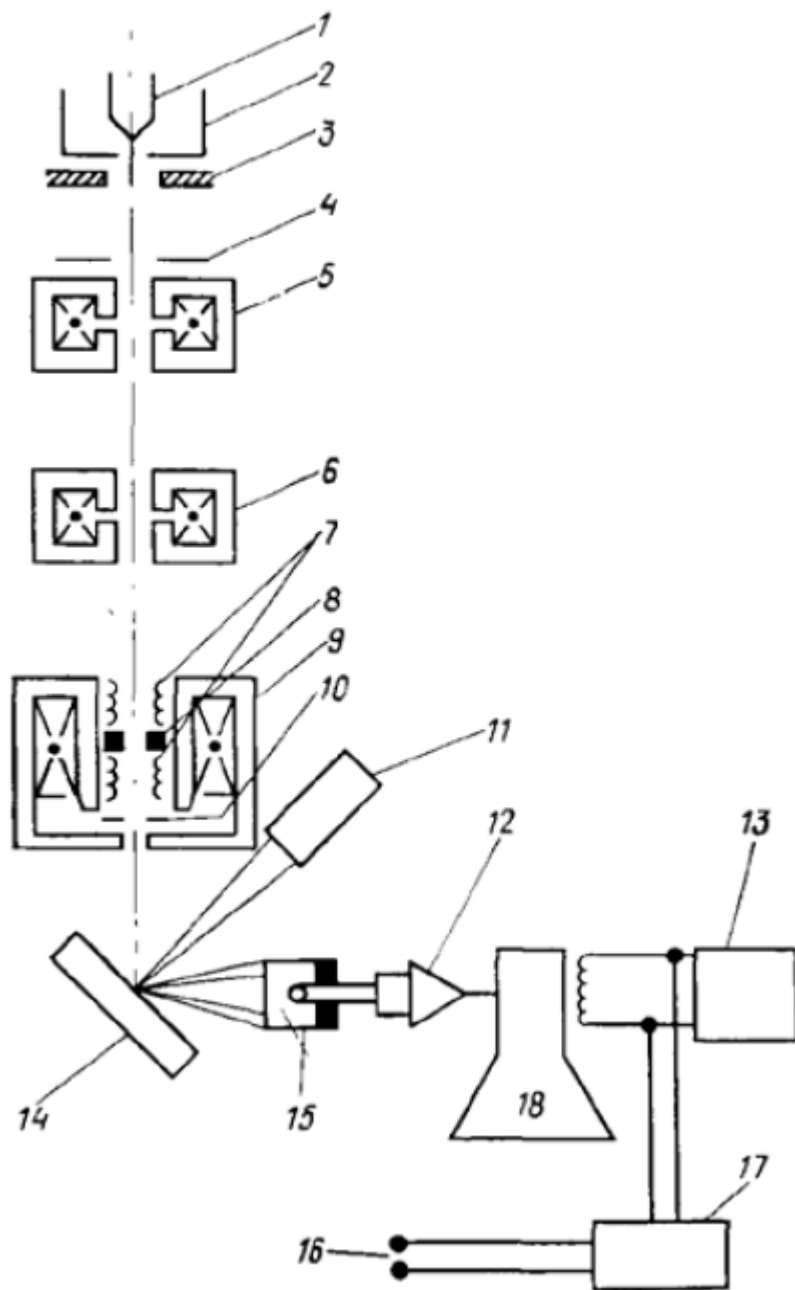


Рис.43. Схема електронної та рентгенівської оптики комбінованого приладу REM-РМА:

- 1 – катод,
- 2 – модулятор,
- 3 – анод, 4 – діафрагма, 5-9 – лінзи,
- 10 – діафрагма, 11 – детектор рентгенівського випромінювання, 12 – підсилювач фотомножника, 13 – генератори розгортки,
- 14 – зразок, 15 – детектор вторин. електронів, 17 – управління збільшенням, 18 – ЕПТ (монітор)

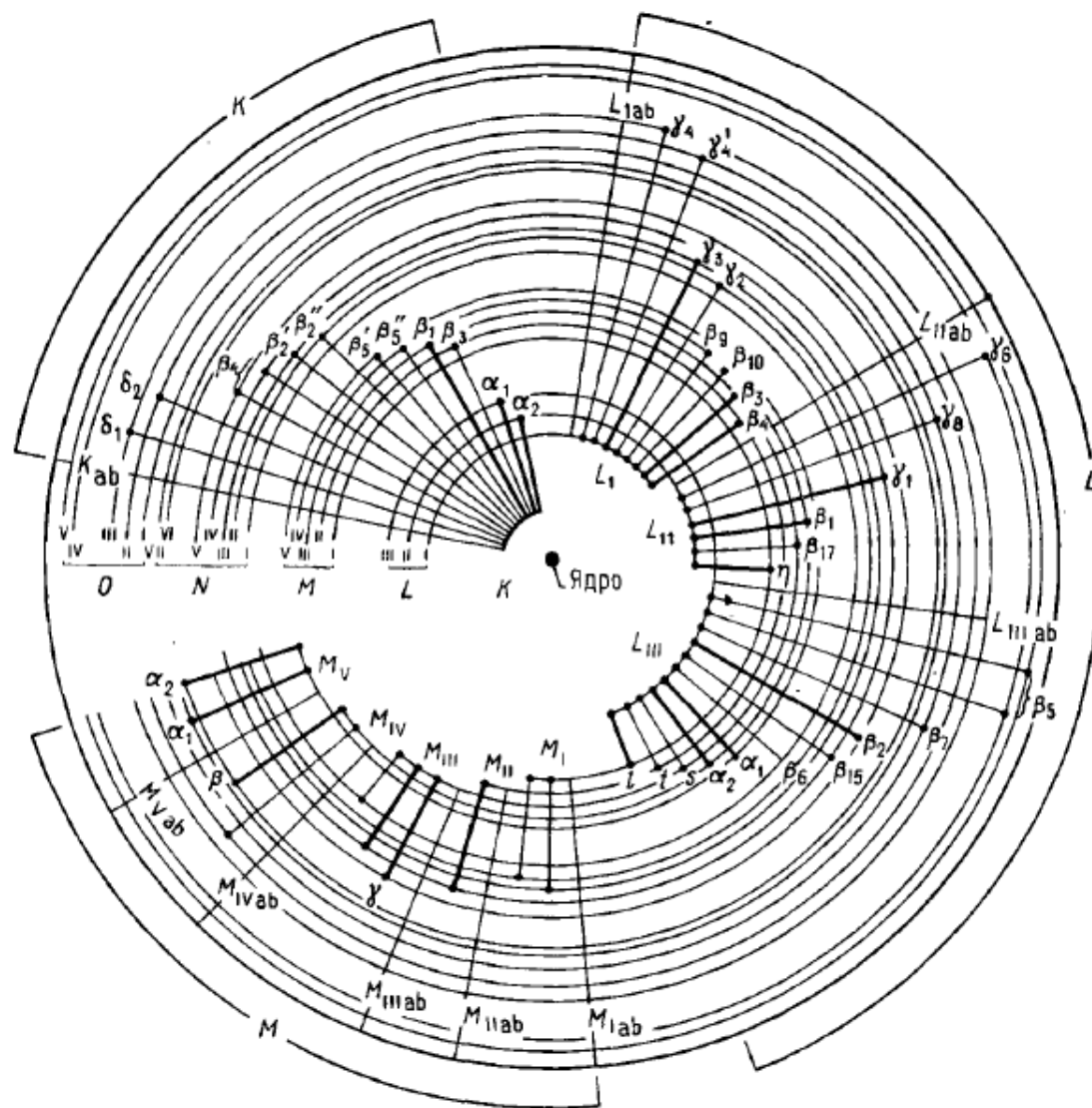


Рис.44. Діаграма енергетичних рівнів і електронних переходів у процесі утворення характеристичних ліній рентгенівських К-, L-, М- спектрів

Розробник: Шпетний І.О.

Рентгенівський метод аналізу знайшов широке використання у медицині. Широке застосування рентгенівські промені також знайшли у такому неруйнівному методі контролю якості металевих виробів, як дефектоскопія.

Можливості мікроаналізу

Рентгеноспектральний мікроаналіз має такі можливості.

1. Рентгеноспектральний мікроаналіз не придатний для визначення елементів з порядковим номером в металевих сплавах і інших об'єктах. $z < 4$.

2. Під час проведення аналізу виникають складнощі, викликані накладенням спектра елемента, коли на лінії К-спектра накладається лінія L- або M-спектрів, особливо при використанні напівпровідникової техніки як реєструючого устаткування внаслідок невисокої роздільної здатності.

3. Локальність методу, тобто об'єм речовини, в якому збуджується характеристичне рентгенівське випромінювання, визначається діаметром електронного зонда. Він залежить від прискорювальної напруги і хімічного складу матеріалу. Діаметр зонда може становити 0.1-0.5 мкм.

4. Межа виявлення (чутливість методу) оцінюється як частка елемента в масових відсотках, яка може бути виявлена в даній матриці з імовірністю не менше 95 %. Межа виявлення залежить від відношення інтенсивності сигналу до рівня фону, тривалості вимірювань, напруги, складу матриці. Для елементів із $z \geq 10$ досяжна межа виявлення на рівні 0.01 % (за масою), для елементів із $z < 10$ вона становить 0.1 % (за масою).

Розробник: Шпетний І.О.

5. Точність результатів визначення залежить від систематичних похибок, що вносяться приладом, а також від точності внесення поправок, та випадкових методичних похибок. Виявлення цих похибок, а також використання тих чи інших способів розрахунку поправок є предметом методики проведення аналізу, що розробляється дослідником окремо для кожного матеріалу або групи матеріалів.

6. Методом рентгеноспектрального мікроаналізу можна виконувати аналіз в точці, сканувати уздовж обраної лінії або по площі ділянки. Аналіз розподілу елементів може бути виконаний якісно, напівкількісно і кількісно.

ЛЕКЦІЯ 5. Сканувальна тунельна мікроскопія: фізичні основи та можливості методу

Основні питання лекції:

- 1. Фізичні основи методу. Конструкції скануючи тунельних мікроскопів.**
- 2. Режим роботи скануючого тунельного мікроскопу. Можливості методу.**

Сканувальна зондова мікроскопія (СЗМ) - один із потужних сучасних методів дослідження морфології і локальних властивостей поверхні твердого тіла з високою просторовою роздільною здатністю.

Застосування: на даний час скануючі зондові мікроскопи здобули широкого застосування в різних областях науки: у фізиці, хімії, біології.

Зокрема, такі міждисциплінарні науки, як матеріалознавство, біохімія, фармацевтика, нанотехнології, фізика і хімія поверхні, електрохімія, дослідження корозії, електроніка, фотохімія і багато інших. Перспективним напрямком вважається поєднання скануючих зондових мікроскопів з іншими традиційними і сучасними методами досліджень, а також створення принципово нових приладів. Це можна досягти поєднанням СЗМ з оптичними мікроскопами, електронними мікроскопами і спектрометрами.

Робота скануючого зондового мікроскопа заснована на взаємодії поверхні зразка із зондом (кантилевер, голка або оптичний зонд). При малій відстані між поверхнею і зондом дію сил взаємодії (відштовхування, тяжіння, і інших сил) і прояв різних ефектів

Розробник: Шпетний І.О.

(наприклад, тунелювання електронів) фіксують за допомогою сучасних засобів реєстрації. Для реєстрації використовують різні типи сенсорів, чутливість яких дозволяє зафіксувати малі за величиною відхилення. Для отримання повноцінного растрового зображення використовують різні пристрої розгортки по осях X і Y (наприклад, п'єзотрубки і плоскопаралельні сканери).

В основі сканувальної зондової мікроскопії лежить явище детектування локальної взаємодії, що виникає між зондом і поверхнею досліджуваного зразка при їхньому взаємному зближенні до відстані λ , де λ - характерна довжина загасання взаємодії.

Залежно від природи **взаємодії "зонд - зразок"** розрізняють:

- скануючий тунельний мікроскоп (СТМ, детектується тунельний струм),
- скануючий силовий мікроскоп (ССМ, детектується силова взаємодія),
- ближньопольний скануючий оптичний мікроскоп (БСОМ, детектується електромагнітне випромінювання) і т.п.

Сканувальна силова мікроскопія у свою чергу підрозділяється на атомно-силову мікроскопію (АСМ), магнітно-силову мікроскопію (МСМ), електро-силову мікроскопію (ЕСМ) і інші, залежно від виду силової взаємодії.

Скануючий тунельний мікроскоп - призначені для візуалізація атомної структури провідних поверхонь. Атомно-силовий мікроскоп має атомну роздільну здатність на провідних і непровідних поверхнях. Магнітно-силовий мікроскоп використовується для зображення магнітних доменів з роздільною здатністю менше 100 нм.

Розглянемо загальні принципи скануючої мікроскопії.

1. Фізичні основи методу. Конструкції скануючи тунельних мікроскопів.

Історія розвитку методу СТМ. Історично першим був винайдений метод СТМ.

Принцип роботи СТМ заснований на явищі тунелювання електронів через вузький потенційний бар'єр між металевим зондом і провідним зразком у зовнішнім електричному полі.

В СТМ зонд підводить до поверхні зразка на відстань у декілька ангстрем (рис. 46). При цьому утвориться тунельно-прозорий потенційний бар'єр, величина якого визначається в основному значеннями роботи виходу електронів з матеріалу зонда й зразка. При якісному розгляді бар'єр можна вважати прямокутним з ефективною висотою, рівній середній роботі виходу матеріалів.

Для забезпечення спрямованого руху електронів (електричного струму) між такими тілами необхідне виконання двох умов:

1. у одного тіла повинні бути вільні електрони (електрони провідності), а в іншого - незаповнені електронні рівні, куди могли б перейти електрони;

2. між тілами потрібно прикласти різницю потенціалів, і її величина не співрозмірно мала в порівнянні з тією, що потрібна для одержання електричного розряду при пробі повітряного діелектричного зазору між двома тілами.

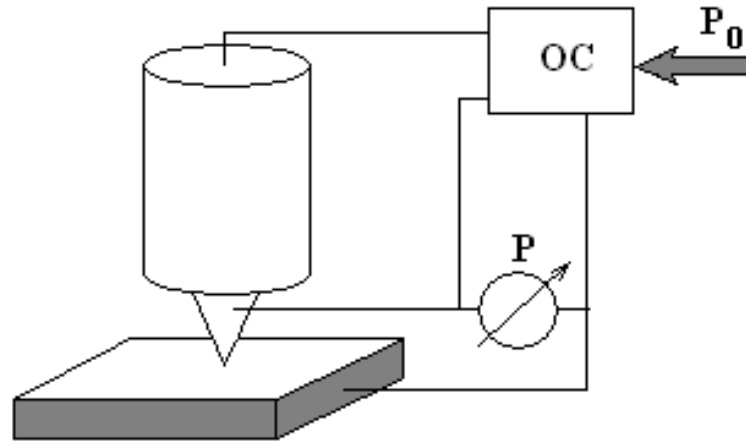


Рис. 45. Схема організації системи зворотного зв'язку зондового мікроскопа

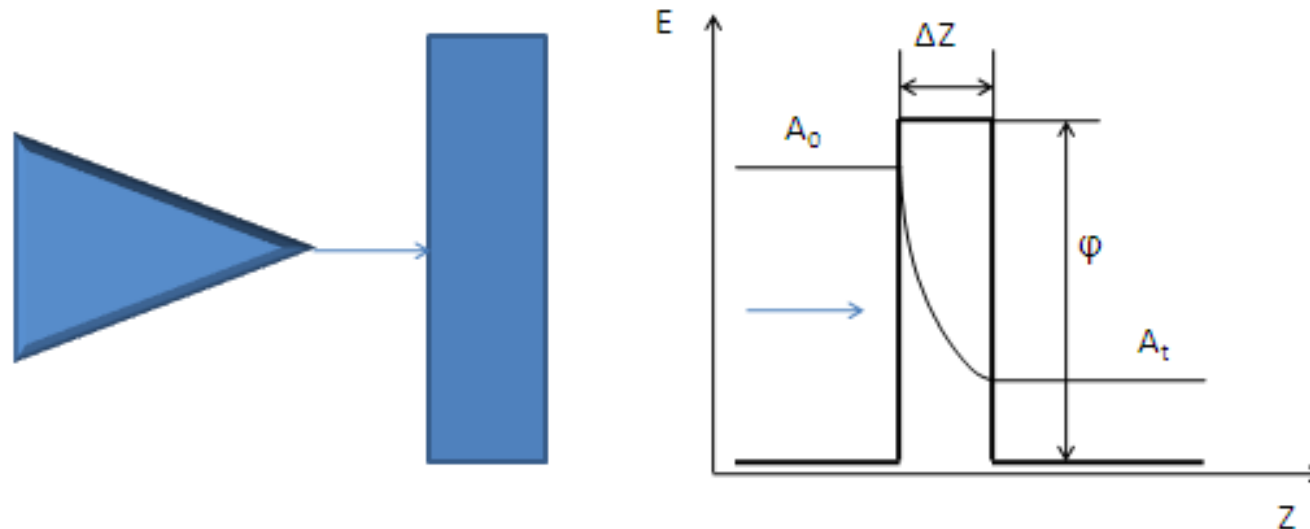


Рис. 46. Схема тунелювання електронів через потенційний бар'єр у тунельному мікроскопі: A_0 - амплітуда хвильової функції електрона, що рухається до бар'єра; A_t - амплітуда хвильової функції електрона, що пройшов крізь бар'єр; ΔZ - ширина бар'єра

Електричний струм, що виникає при заданих умовах, пояснюється тунельним ефектом і називається тунельним струмом.

На практиці явище тунелювання в СТМ реалізується, коли один із провідників являє собою голку (зонд), а інший - поверхню досліджуваного об'єкта (рис.47).

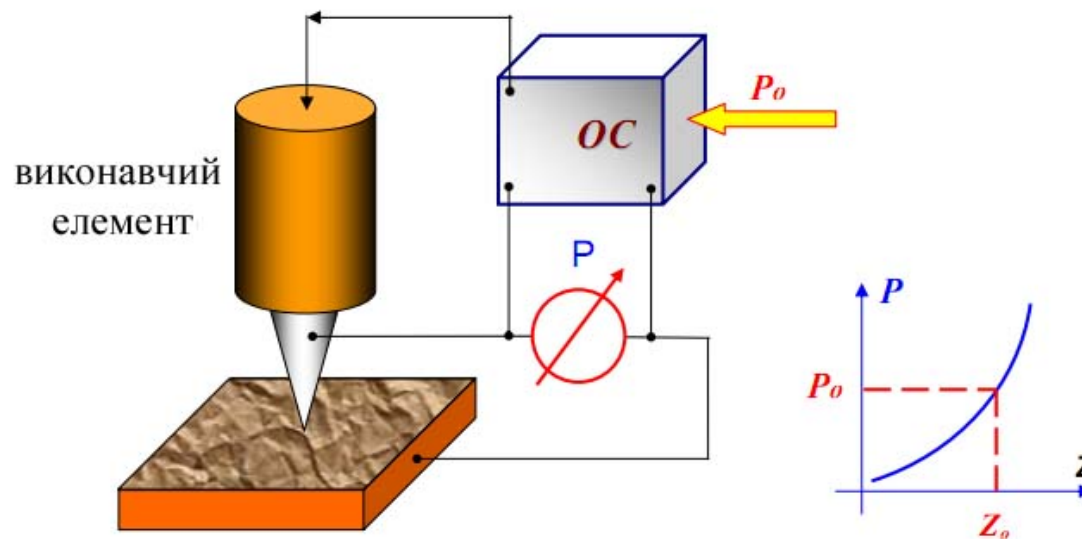


Рис. 47. Схема протікання тунельного струму між зондом й об'єктом: 1 - зонд; 2 - пучок електронів; 3 - об'єкт (зразок); U - різниця потенціалів між зондом й об'єктом; I_T - тунельний струм; L - відстань між зондом й об'єктом; F - площа тунельного контакту

Розробник: Шпетний І.О.

Електронам провідності на вістря зонда 1 необхідно одержати певну енергію, щоб перейти в зону провідності об'єкта 3. Величина цієї енергії залежить від відстані між зондом і поверхнею об'єкта L , різниці потенціалів між ними U і величинами роботи виходу електронів F_1 й F_2 з поверхні зонда й поверхні досліджуваного об'єкта відповідно.

При зближенні зонда й поверхні об'єкта на відстань $L = 0,5$ нм (коли хвильові функції електронів найближчих одного до одного атомів зонда й об'єкта перекриються) і прикладенні різниці потенціалів $U=0,1\dots 1$ В, між зондом й об'єктом виникає струм, обумовлений тунельним ефектом:

$$I_T = e \cdot n \cdot V \cdot D \cdot F \quad (5.1)$$

де e – заряд електрона; $n = 10^{28} \text{ м}^{-3}$ - концентрація електронів провідності;
 $V = 10^6$ м/с - швидкість електронів; F - площа поперечного перерізу пучка електронів;
 D - ймовірність проходження електронів через зазор L у режимі тунельного ефекту.

Підставивши розрахункові значення у співвідношення (5.1) отримаємо $I_T = 3 \cdot 10^{-9}$ А. Тунельний струм експоненційно залежить від відстані між зондом і зразком. Скануючий тунельний мікроскоп функціонує в такий спосіб (рис. 48).

Розробник: Шпетний І.О.

Зонд підводять по вертикалі (вісь Z) до поверхні зразка до появи тунельного струму. Потім переміщують зонд над поверхнею по осях X, Y (сканування), підтримуючи струм постійним за допомогою переміщення голки зонда по нормалі до поверхні.

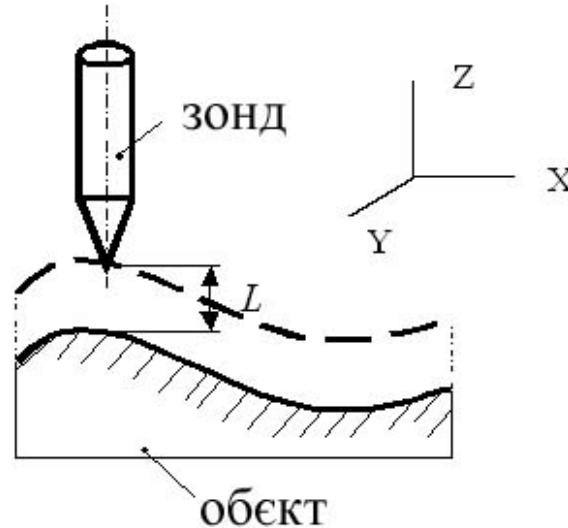


Рис. 48. Схема переміщення зонду над поверхнею об'єкта

При скануванні зонд залишається на тій самій відстані L від поверхні зразка. Вертикальне переміщення зонда для збереження відстані L прямо відбиває рельєф поверхні зразка. При роботі СТМ відстань між об'єктом і зондом $L=0,3...1$ нм, тому ймовірність знаходження між ними молекул повітря при нормальних атмосферних умовах дуже мала, тобто протікання тунельного струму відбувається в своєрідному "вакуумі". Навколишнє середовище впливає тільки на чистоту досліджуваної поверхні,

Розробник: Шпетний І.О.

визначаючи хімічний склад адсорбційних шарів й окислювання її активними газами атмосфери.

Звідси випливає важливий для практичного застосування принцип роботи СТМ: для роботи скануючого тунельного мікроскопа зовсім не потрібен високий вакуум, як для електронних мікроскопів інших типів.

2. Режими роботи скануючого тунельного мікроскопу. Можливості методу.

Залежно від вимірюваного параметра - тунельного струму або відстані між голкою і поверхнею - можливі **два режими роботи скануючого тунельного мікроскопа**.

1. У режимі постійної висоти вістря голки переміщається в горизонтальній площині над зразком, а струм тунелювання змінюється залежно від відстані до нього (рис. 49 а). Інформаційним сигналом в цьому випадку є величина струму тунелювання, виміряна в кожній точці сканування поверхні зразка. На основі набутих значень тунельного струму будується зображення поверхні.

2. У режимі постійного струму система зворотного зв'язку мікроскопа забезпечує постійність струму тунелювання шляхом підстроювання відстані "голка-зразок" в кожній точці сканування (рис. 49 б).

Система зворотного зв'язку мікроскопа відстежує зміни тунельного струму і керує напругою, прикладеною до скануючого пристрою, так, щоб компенсувати ці зміни. Іншими словами, при збільшенні струму система зворотного зв'язку віддаляє зонд від

Розробник: Шпетний І.О.

зразка, а при зменшенні - наближає його. У цьому режимі зображення будується на основі даних про величину вертикальних переміщень скануючого пристрою.

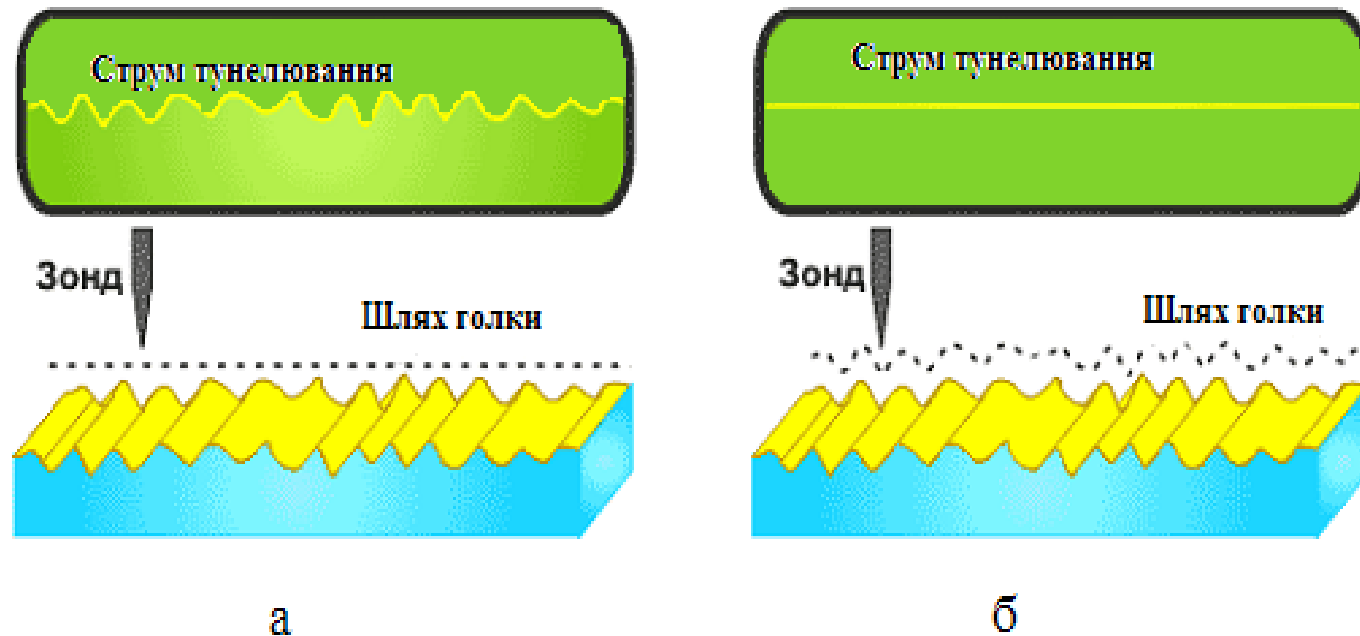


Рис. 49. Схема роботи СТМ

а - в режимі постійної висоти; б - в режимі постійного струму

Обидва режими мають свої переваги та недоліки. У режимі постійної висоти можна швидше отримати результати, але тільки для гладких поверхонь. У режимі постійного

Розробник: Шпетний І.О.

струму можна з високою точністю вимірювати нерегулярні поверхні, але вимірювання займають більше часу.

Маючи високу чутливість, скануючі тунельні мікроскопи дали людству можливість побачити атоми провідників і напівпровідників. Але через конструктивні обмеження, на СТМ неможливо отримати зображення непровідних матеріалів. Крім того, для якісної роботи тунельного мікроскопа необхідно виконання ряду дуже суворих умов, зокрема і спеціальної підготовки зразка.

ЛЕКЦІЯ 6. Фізичні основи методу атомно-силової мікроскопії

Основні питання лекції:

1. Фізичні основи методу. Обладнання для проведення досліджень.
2. Контактний, безконтактний та напівконтактний режими роботи мікроскопа.
3. Можливості методу.
4. Електро-силова мікроскопія.
5. Магнітно-силова мікроскопія

1. Фізичні основи методу. Обладнання для проведення досліджень.

Одним з найпоширеніших різновидів "силового скануючого зондового мікроскопу", є атомно-силовий мікроскоп (рис. 50).

Перший мікроскоп такого типу був сконструйований Г. Біннігом, Х. Гербером і С. Квайтом в 1986 році, після того як роком раніше Г. Бінніг показав принципову можливість неруйнуючого контакту зонда з поверхнею зразка.

В основі роботи атомно-силового мікроскопа (АСМ) лежить силова взаємодія між зондом і поверхнею, для реєстрації якого використовуються спеціальні зондові датчики, що представляють собою пружну консоль із гострим зондом на кінці (рис.51). Сила, що діє на зонд з боку поверхні, приводить до вигину консолі. Реєструючи величину вигину, можна контролювати силу взаємодії зонда з поверхнею.

Розробник: Шпетний І.О.

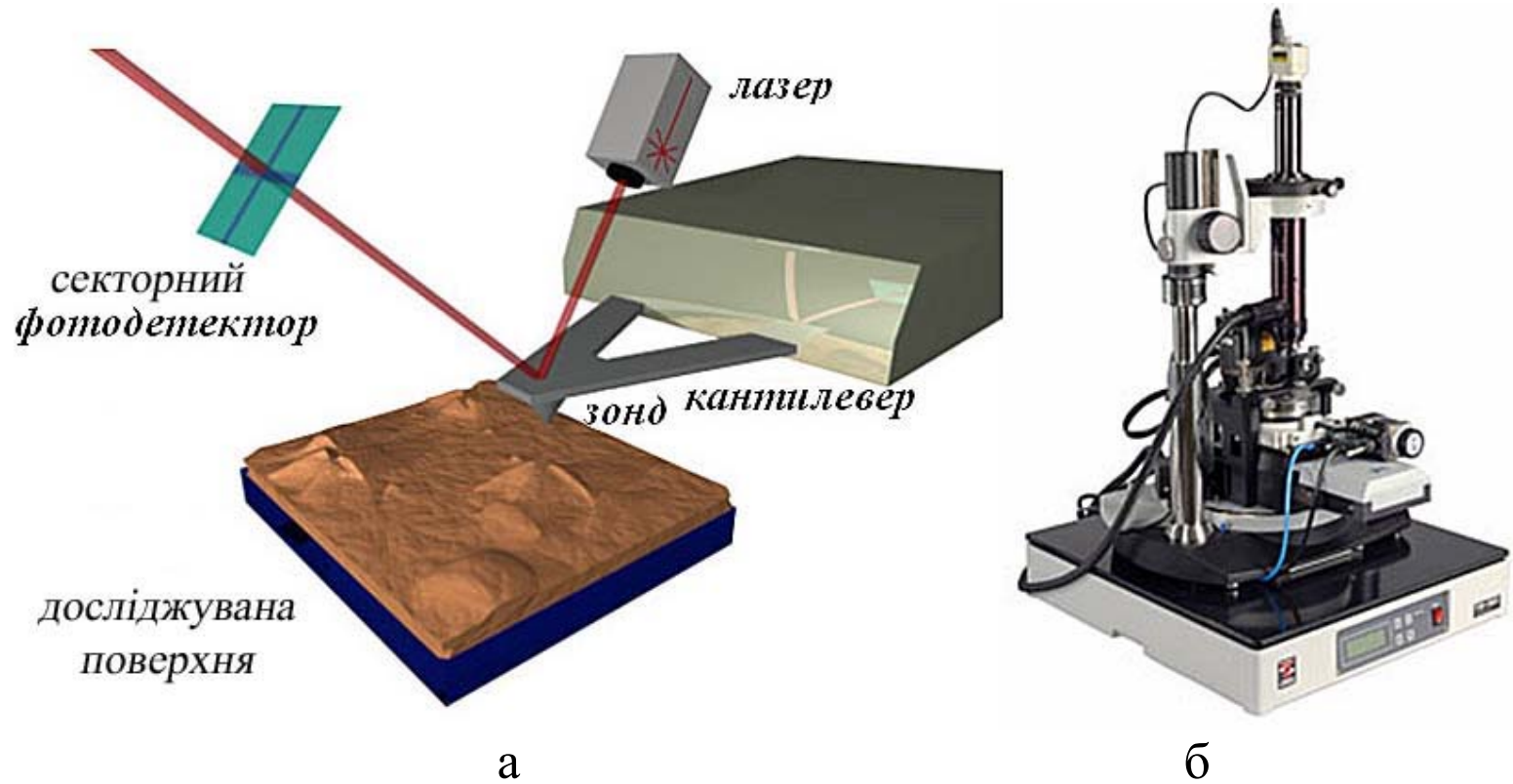


Рис. 50. Принципова схема (а) та загальний вигляд (б) атомно-силового мікроскопа (НТ МДТ)

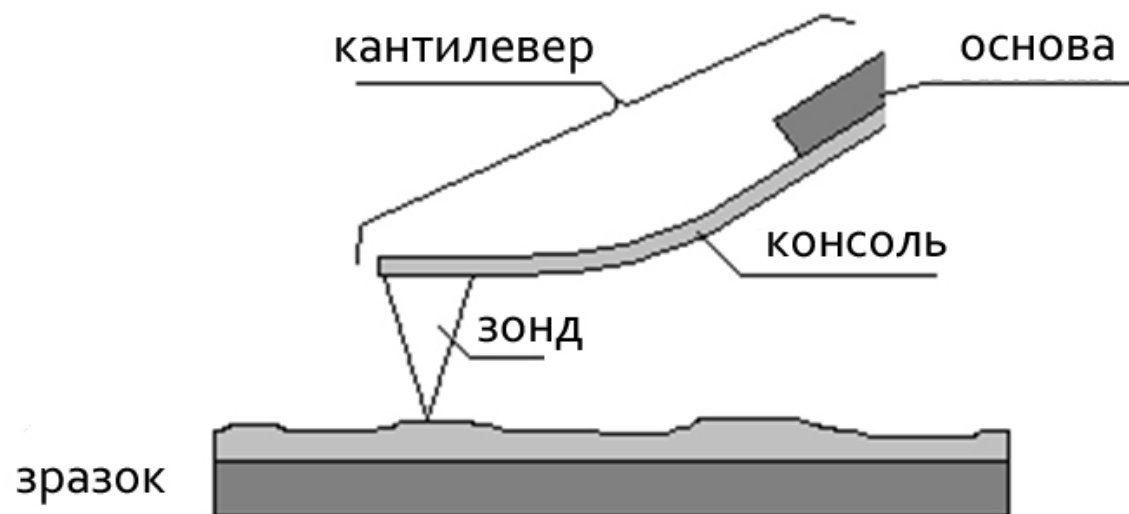


Рис. 51. Схематичне зображення зондового датчика

Дійсно, якщо підвести зонд до зразка на відстань у декілька ангстрем, то між атомами, що утворюють вістря, і атомами, розташованими на поверхні зразка, почне діяти Ван-дер-Ваальсова сила притягіння. Під дією цієї сили зонд буде наближатися до зразка доти, поки не почнеться електростатичне відштовхування однойменно (негативно) заряджених електронних оболонок атомів зонда й поверхні (у хімії звичайно використовують спеціальну форму кривої, що описує такі взаємодії).

У перших атомно-силових мікроскопах зонд (голку кристалічного сапфіра) закріплювали на тонкій платиновій фользі, за переміщенням якої стежили по зміні тунельного струму, за аналогією зі скануючою тунельною мікроскопією. У цей час зонд закріплюють на гнучкій балці, т.з. "кантилеверу" або консолі (від англійського слова

Розробник: Шпетний І.О.

"cantilever" - консоль, балка). На кінці кантилевера розташований гострий шип (радіус закруглення від 1 до 10 нм). При переміщенні мікросонда уздовж поверхні зразка вістря шипа піднімає й опускається, окреслюючи мікрорельєф поверхні.

На виступаючому кінці кантилевера (над шипом) розташована дзеркальна площадка, на яку падає й від якої відбивається промінь лазера. Коли шип опускається й піднімається на нерівностях поверхні, відбитий промінь відхиляється, і це відхилення реєструється фотодетектором. Дані фотодетектора використовуються в системі зворотного зв'язку, що забезпечує постійну силу тиску вістря на зразок. П'єзоелектричний перетворювач може реєструвати зміну рельєфу зразка в режимі реального часу. В іншому режимі роботи реєструється сила взаємодії вістря з поверхнею при постійному положенні шипа над зразком.

Крім безпосереднього дослідження структури поверхні методом контактної АСМ, можна реєструвати сили тертя й сили адгезії. У цей час розроблені багатопрохідні методиками, при яких реєструється не тільки топографія, але й електростатична або магнітна взаємодія зонда зі зразком. За допомогою цих методик вдається визначати магнітну й електронну структуру поверхні, будувати розподіл поверхневого потенціалу й електричної ємності, і т.д. (рис.52). Для цього використовують спеціальні "кантилевери" з магнітними або провідними покриттями.

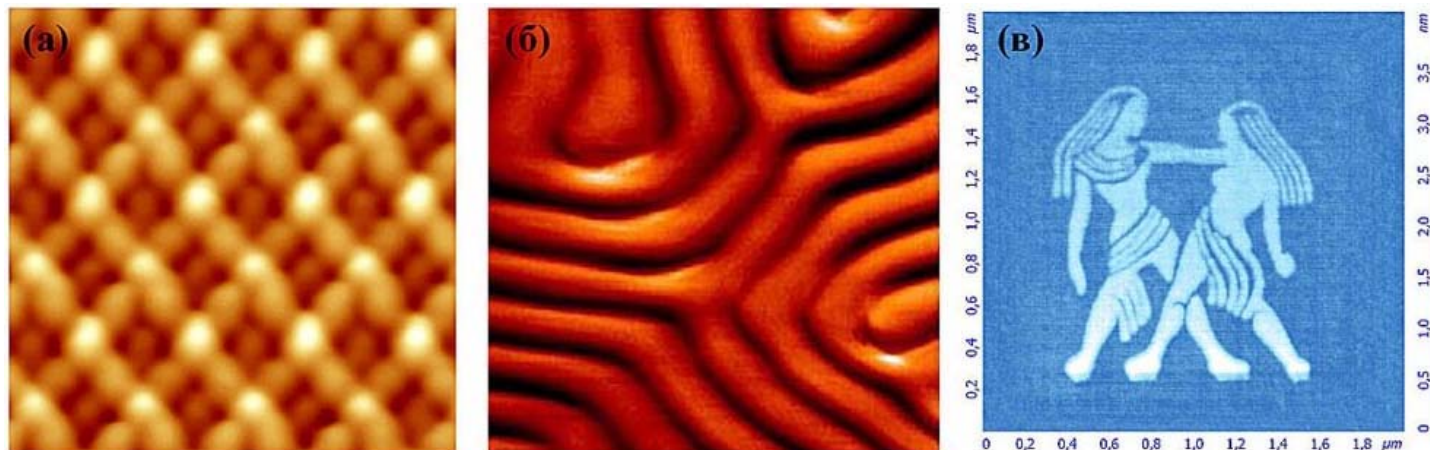


Рис. 52. АСМ зображення поверхні Ge/Si(105) (а), магнітні домени в монокристалі BaFe₁₂O₁₉ (б), локальне окислення плівки титану і утворення рисунку (в)

АСМ також застосовуються для модифікації поверхні.

Атомно-силова мікроскопія дозволяє аналізувати на атомному рівні структуру самих різних твердих матеріалів - скла, кераміки, пластиків, металів, напівпровідників.

Вимірювання можна проводити не тільки у вакуумі, але й на повітрі, в атмосфері будь-якого газу й навіть у краплі рідини. Цей метод незамінний і для дослідження біологічних об'єктів.

При використанні атомно-силової мікроскопії не потрібно, щоб зразок проводив електричний струм. Завдяки цьому атомно-силова мікроскопія знайшла широке застосування для аналізу біологічних об'єктів - кристалів амінокислот, білків, клітинних мембран і багато чого іншого.

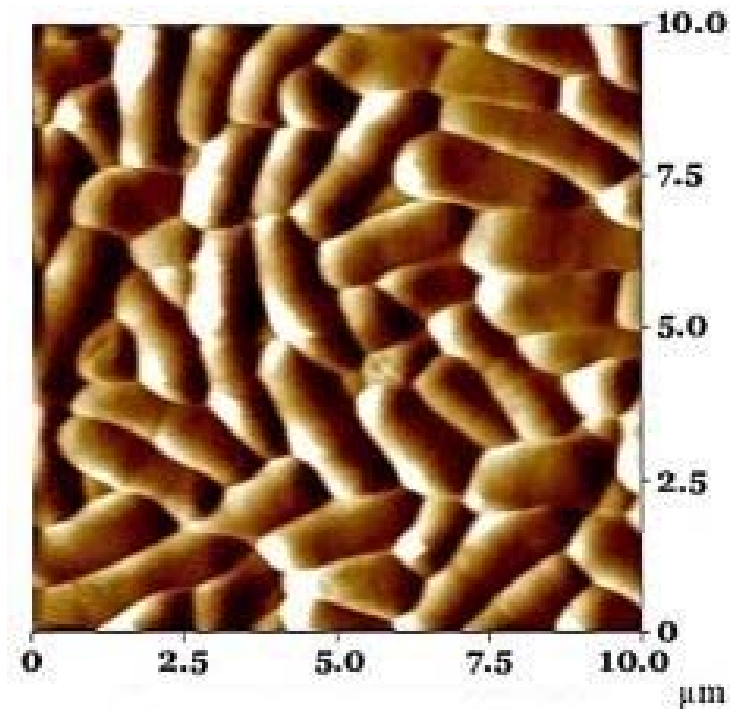


Рис. 53. АСМ зображення бактерій

2. Магнітно-силова мікроскопія

Магнітно-силовий мікроскоп (МСМ) являє собою атомно-силовий мікроскоп, у якого зонд покритий шаром феромагнітного матеріалу з питомою намагніченістю (рис. 5).

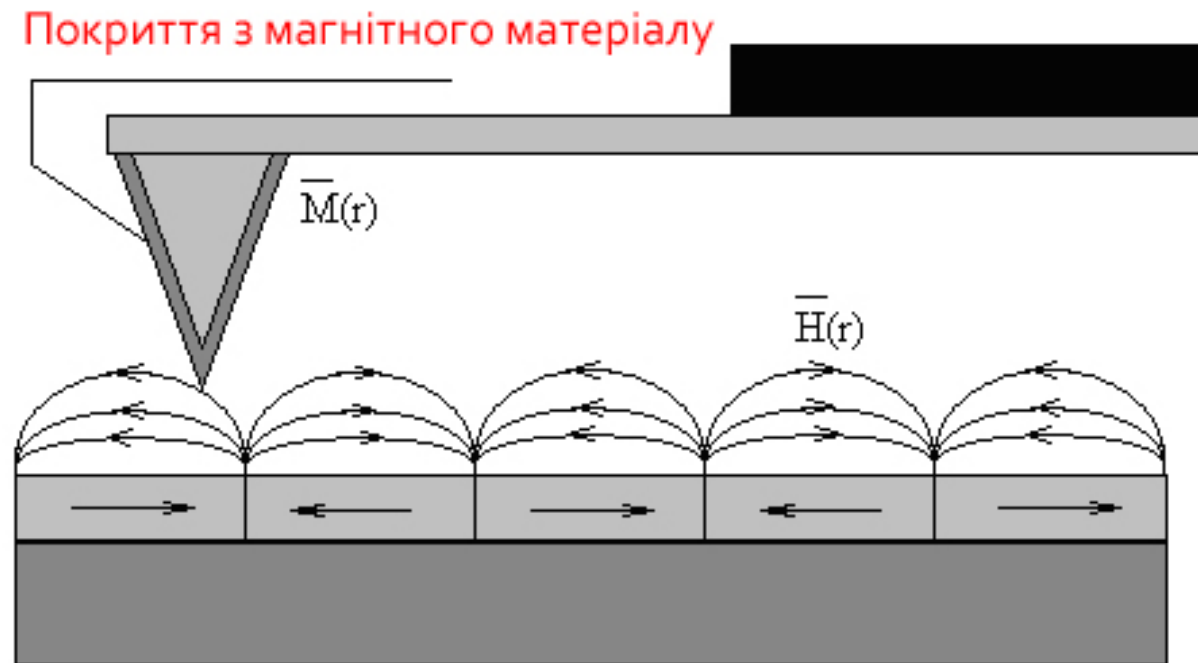


Рис.54. Зонд МСМ у магнітному полі зразка

Розробник: Шпетний І.О.

У загальному випадку опис взаємодії зонда МСМ із полем зразка являє собою досить складне завдання. Як найпростіша модель розглянемо МСМ зонд у вигляді одиночного магнітного диполя, що характеризується магнітним моментом. Потенційна енергія такої системи:

$$w = -(\overline{mH})$$

У загальному випадку магнітний момент зонда МСМ можна представити як суперпозицію диполів виду

$$\overline{M}(r)dV$$

де \overline{M} - питома намагніченість магнітного покриття, dV - елементарний об'єм.

Сила взаємодії зонда з полем зразка:

$$F = -grad(W_{маг}) = \int_{V_P} \overline{\nabla}(\overline{M}\overline{H})dV'$$

Для одержання МСМ зображень зразків застосовуються квазістатичні та коливальні методики.

Квазістатичні методики МСМ

МСМ зображення поверхні зразків, що мають слабо розвитий рельєф поверхні, одержують у такий спосіб. Під час сканування зондовий датчик переміщається над зразком на деякій відстані $h = \text{const}$. При цьому величина вигину кантилевера, що

Розробник: Шпетний І.О.

реєструється оптичною системою, записується у вигляді МСМ зображення $F(x,y)$, що представляє собою розподіл сили магнітної взаємодії зонда зі зразком.

Для МСМ досліджень магнітних зразків із сильно розвиненим рельєфом поверхні застосовується двухпрохідна методика. На першому проході знімається АСМ зображення рельєфу в контактному або "напівконтактному" режимі. Потім зондовий датчик приділяється від поверхні на відстань z_0 , і здійснюється повторне сканування. Відстань z_0 вибирається таким чином, щоб сила Ван-дер-Ваальса була менше сили магнітної взаємодії.

Коливальні методики МСМ

Застосування коливальних методик у магнітно-силовій мікроскопії дозволяє реалізувати більшу (у порівнянні із квазістатичними методиками) чутливість й одержувати більше якісні МСМ зображення зразків.

Контраст на МСМ зображеннях зв'язаний, в остаточному підсумку, з розподілом намагніченості в зразку. Експериментальне МСМ зображення впорядкованого масиву магнітних часток еліптичної форми наведене на рис. 55.

Розробник: Шпетний І.О.

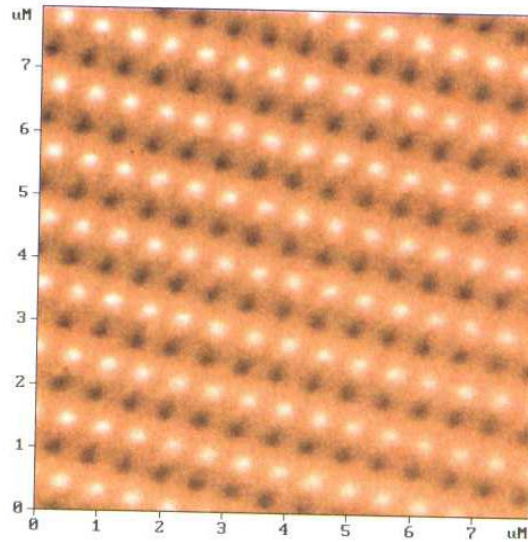


Рис.55. MFM зображення масиву магнітних часток, сформованих методом інтерференційного лазерного відпалювання плівок Fe-Cr

Розробник: Шпетний І.О.

ЛЕКЦІЯ 7. ОСНОВИ МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ СКЛАДУ РЕЧОВИН

Основні питання лекції:

- 1. Основні відомості.*
- 2. Історія розвитку мас-спектрометрії.*
- 3. Кількісний і якісний аналіз.*
- 4. Структурна схема та принцип роботи мас-спектрометра.*
- 5. Класифікація та маркування мас-спектрометричних приладів.*
- 6. Основні характеристики приладів.*

1. Основні відомості.

Мас-спектрометрія – це фізичний метод вимірювання відношення маси попередньо заряджених іонізованих атомів, молекул або осколків молекул (радикалів) досліджуваної речовини до їх заряду і визначення кількості іонів з певним відношенням маси до заряду ($M = m/q$ - масове число). Істотна відмінність даного методу від інших методів аналізу полягає в тому, що оптичні, рентгенівські і інші методи проводять аналіз випромінювання або поглинання випромінювання молекулами, а мас-спектрометрія аналізує самі частки речовини безпосередньо. Прилади, які використовують у цьому методі називаються мас-спектрометрами.

При мас-спектрометричному аналізі використовують закони руху заряджених частинок матерії в магнітних та електричних полях. Оскільки більшість невеликих неорганічних молекул при іонізації здобуває лише один заряд, то говорять про поділ речовини за масою.

Серед основних областей застосування мас-спектрометрії можна відмітити біохімію, фармацевтику, парфумерію, харчову промисловість, криміналістику, археологію, ядерну промисловість, енергетику, напівпровідникову промисловість, металургію.

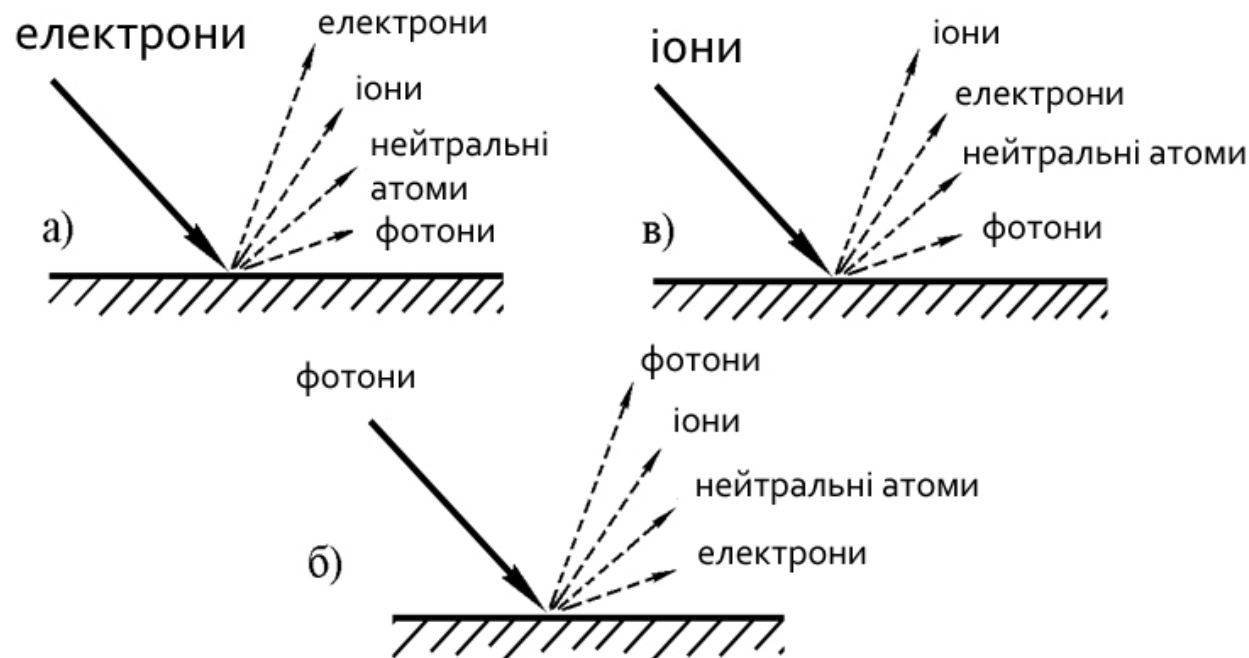


Рис. 56. Схема принципів роботи спектральних методів: а) методи, засновані на електронному опроміненні, б) методи, засновані на опроміненні фотонами, в) методи, засновані на іонному опроміненні

Розробник: Шпетний І.О.

2. Історія розвитку мас-спектрометрії

Мас-спектрометричний метод аналізу бере свій початок з останніх десятиріч XIX ст. та починається з класичних експериментів по визначенню заряду електрона.

У 1910 році видатний англійський вчений **Дж.Томсон** винайшов перший в світі мас-спектрометричний прилад – мас-спектрограф (рис. 57).

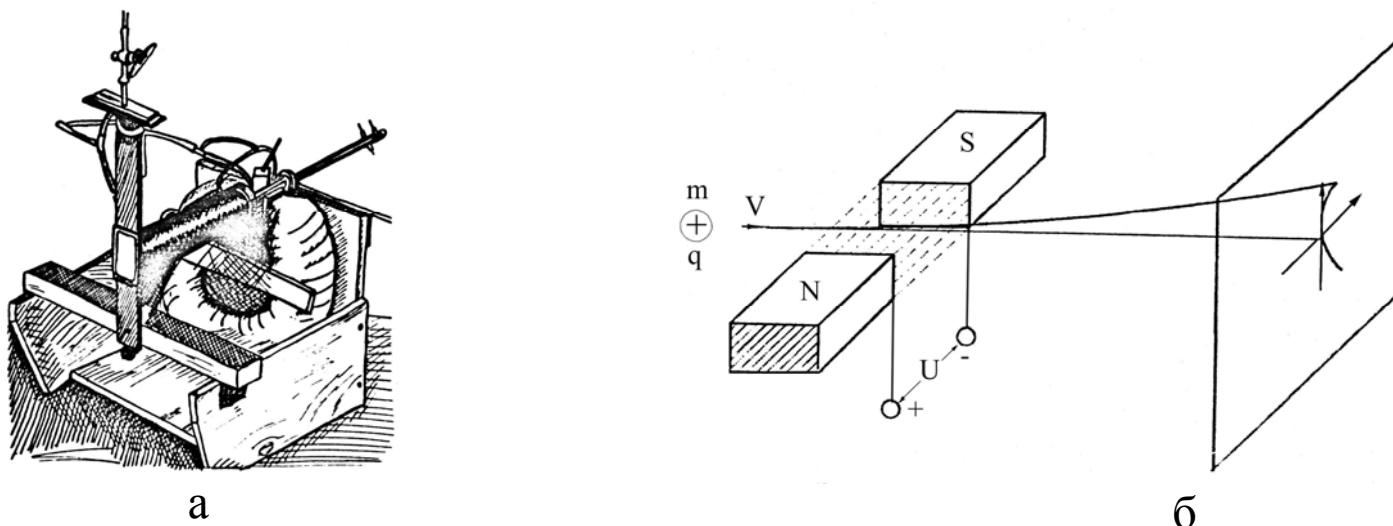


Рис. 57. Зовнішній вигляд (а) та спрощена схема (б) параболічного мас-спектрографа Томпсона

3. Кількісний і якісний аналіз.

Даний прилад був побудований для вивчення впливу електричного та магнітного полів на іони залишкового газу, які генеруються катодом рентгенівської трубки. На даному мас-спектрографі було доведено, що інертний газ неон складається з атомів з масами 20 і 22, що пізніше були названі ізотопами. **Ізотопи** – це атоми із однаковими хімічними властивостями та різними ядерними властивостями. У ізотопів однакова кількість протонів та різна кількість нейтронів.

Мас-спектр речовини містить інформацію про її склад як якісного характеру (з яких атомів чи молекул складається речовина), так і кількісного (величина іонного струму, яка відповідає певній масі, прямо пропорційна кількості атомів чи молекул цієї маси).

Максимуми іонного струму, що відповідають певним масам іонів, дістали назву мас-спектрометричних піків.

Як відомо, маса протона в 1000 разів більша за масу електрона і приблизно дорівнює масі атома водню. Маса протона та нейтрона приблизно однакові й між ними існують сили ядерної взаємодії (10^{-15} Н). **Недоліки мас-спектрографа Томпсона** – його низька чутливість і роздільна здатність. У 1919 р. англійський фізик **Ф.Астон** (учень і асистент Дж.Томпсона) сконструював свій перший магнітний мас-спектрограф з подвійним фокусуванням (рис. 60). Основні складові даного приладу присутні у всіх сучасних магнітних мас-спектрометрах.

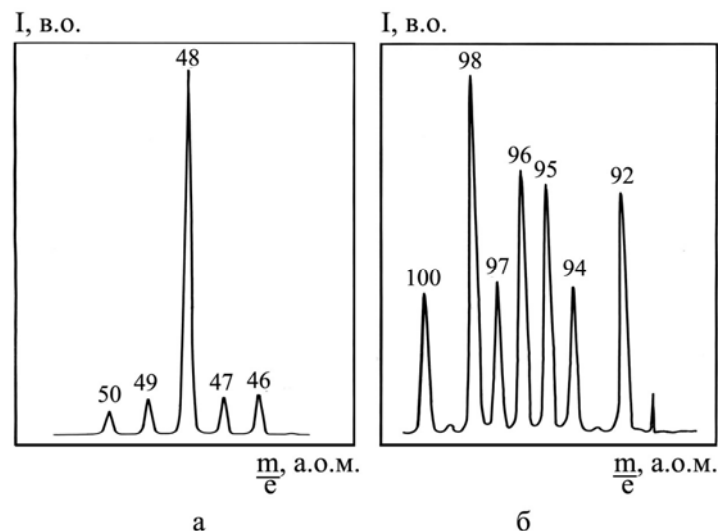


Рис. 58. Мас-спектри, отримані методом вторинної-іонної мас-спектрометрії (ВІМС) масивних зразків Ті (а) і Мо (б)

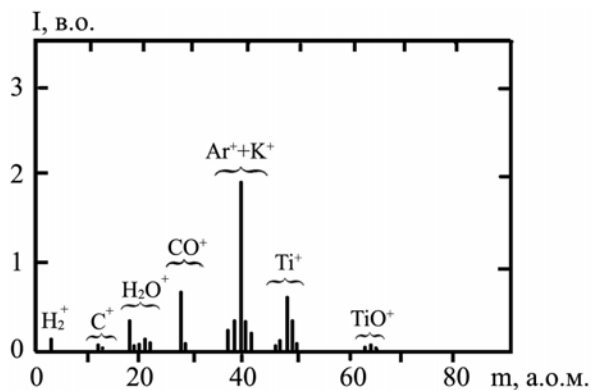
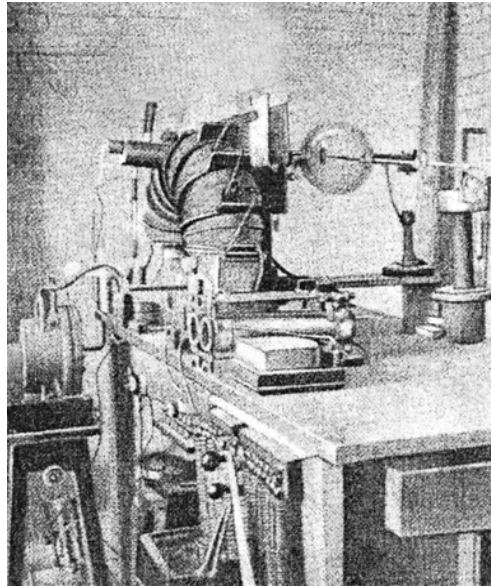
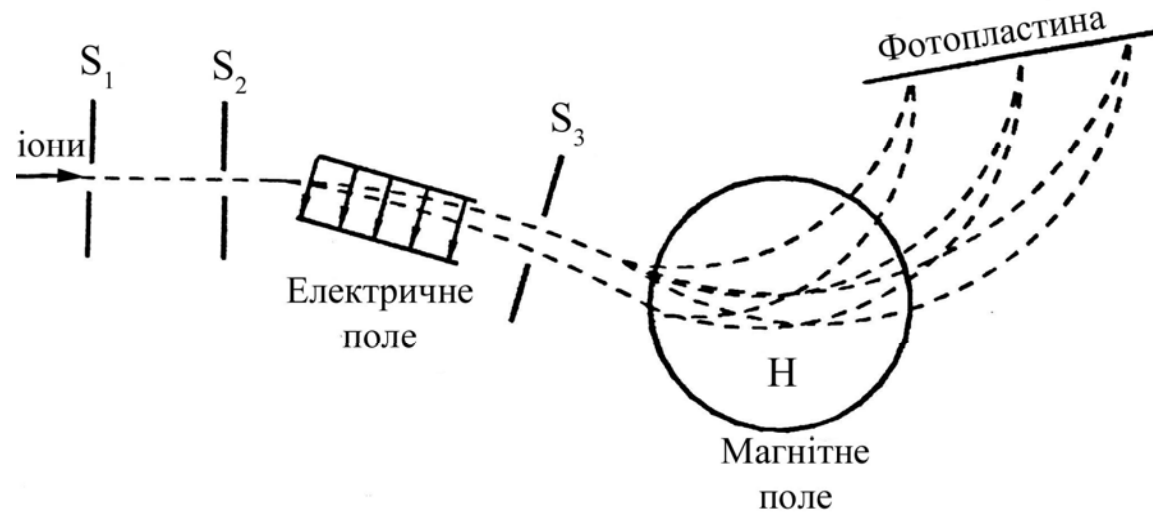


Рис. 59. Спектр ВІМС від поверхні плівки Ті, на якому реєструється водневий ефект (лінії Ti^{+}), лінії від Ar (первинні іони) і молекули H_2 , H_2O і CO , які потрапляють на поверхню плівки із залишкової атмосфери



а



б

Рис. 60. Зовнішній вигляд (а) та спрощена схема (б) першого магнітного мас-спектрографа Астона: S_1 - S_3 - діафрагми

Розробник: Шпетний І.О.

Прилад Ф. Астона відрізнявся від мас-спектрографа Дж.Томсона розміщенням електричного та магнітного полів. У приладі Дж.Томсона поля розміщено паралельно одне одному. У мас-спектрометрі Ф.Астона поля розташовані послідовно і перпендикулярно одне одному. Це дало можливість фокусувати іонний пучок за швидкостями. Тобто іони, що виходять з джерела іонів з однаковою масою і різними швидкостями приходять в одну точку на фотопластинці. В конструкцію свого приладу Ф.Астон ввів удосконалення: розмістив діафрагми на шляху руху іонів та використав відкачку газів залишкової атмосфери між діафрагмами для зменшення втрат за рахунок розсіювання іонів.

Вузький пучок іонів після проходження діафрагми S_2 (рис.60) спочатку відхиляється електричним полем, а з отриманого енергетичного спектру третя діафрагма S_3 виділяє іони з малими розходженнями за енергіями. Після цього іони потрапляють в однорідне магнітне поле, відхиляються в протилежному напрямку та потрапляють на фотопластинку.

Установлено, що:

- Хімічні властивості елементів визначаються їх атомним номером.
- Поглиблено уявлення про хімічний елемент, як відносно стійке утворення речовини та встановлено, що за відношенням до хімічних реакцій всі ізотопи ідентичні, але якісно різні при ядерних реакціях.
- Атомна маса хімічного елемента є деяким середнім значенням атомних мас ізотопів, з яких складається елемент.
- Атомна маса ізотопів визначається цілими числами.

Розробник: Шпетний І.О.

При подальшому розвитку мас-спектрометрії було поставлено чотири основні задачі:

1. Підвищення чутливості приладу.
2. Зменшення розмірів та маси приладу.
3. Забезпечення вимірювання широкого діапазону масових чисел.
4. Створення мас-спектрометрів з високою швидкістю реєстрації мас-спектрів.

Роботи Ф.Астона та А.Демпстера показали, що мас-спектрометр є приладом, який дозволить надзвичайно точно виміряти масу ядра атома.

4. Структурна схема та принцип роботи мас-спектрометра.

Незалежно від призначення приладу, мас-спектрометр має наступну структурну схему (рис.61):

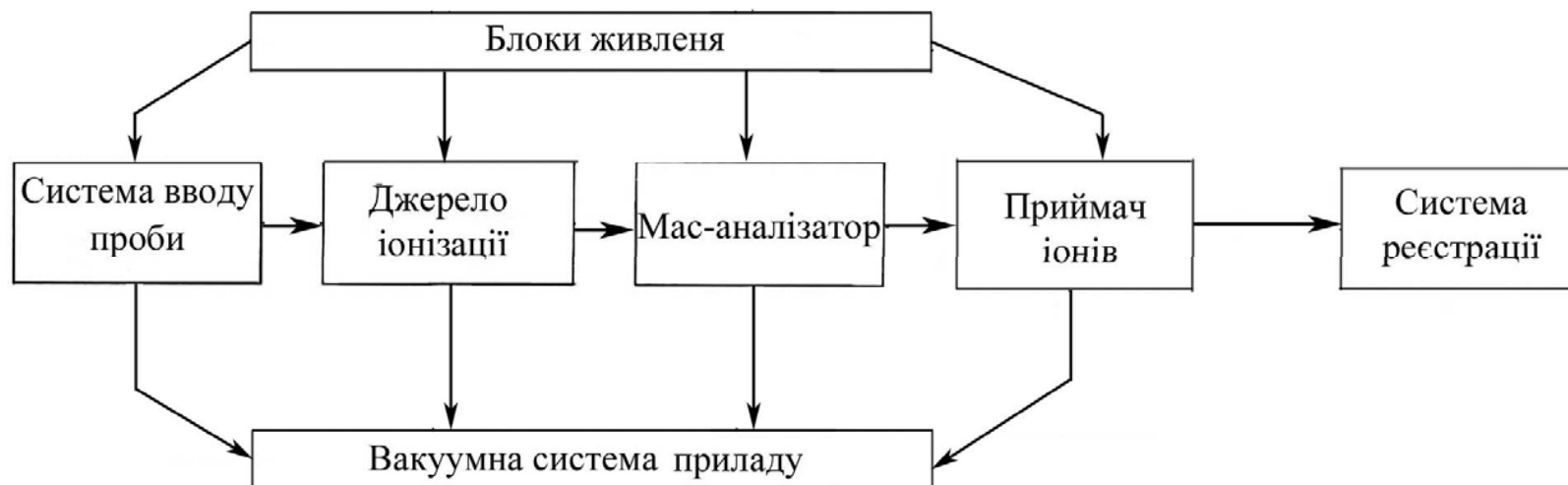


Рис. 61. Структурна схема мас-спектрометра

Розробник: Шпетний І.О.

Таким чином, мас-спектрометричний метод дослідження може бути зведений до наступних основних операцій:

1. Приготування проби для аналізу та введення її в зону іонізації.
2. Перетворення атомів і молекул досліджуваної речовини (проби) в іони та формування іонного пучка або груп іонів за допомогою іонної оптики.
3. Розділення в просторі або в часі іонів, що відрізняються за масовими числами M , в мас-аналізаторі приладу.
4. Послідовна або одночасна реєстрація іонних струмів.

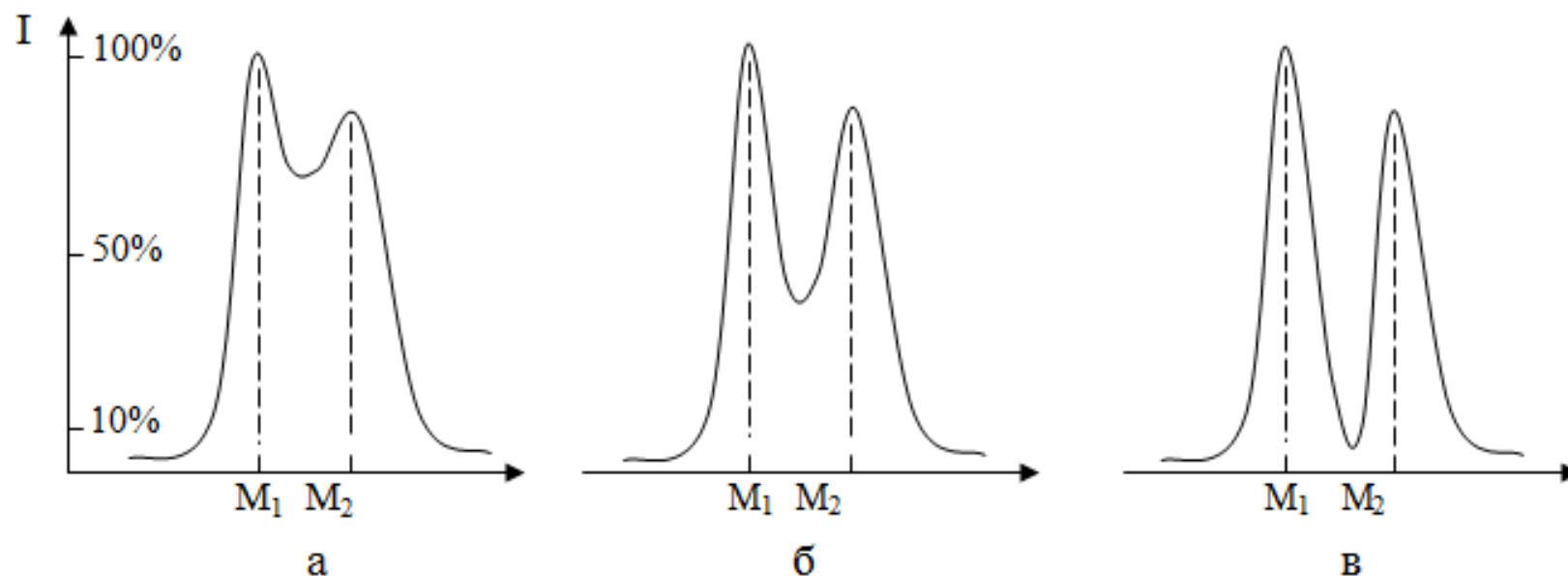


Рис. 62. Ступені розділення піків

5. Класифікація та маркування мас-спектрометричних приладів.

Класифікація мас-спектрометрів за призначенням, способом розділення іонів та умовам використання здійснюється з 1959 року. В подальшому дана класифікація була закріплена стандартом і наведена в багатьох книгах.

MI – прилад для ізотопного аналізу речовини;

MX – прилад для хімічного аналізу речовини;

MS – прилад для дослідження структури та властивостей речовини.

Перша за літерою цифра – це метод розділення іонів в мас-аналізаторі:

1 – прилади з розділенням іонного пучка в однорідному магнітному полі;

2 – прилади з розділенням іонного пучка в неоднорідному магнітному полі;

3 – прилади, в яких пучок іонів розділяється в змінних електричних та магнітних полях;

4 – прилади, в яких пучок іонів розділяється в просторово суміщених електричних і магнітних полях;

5 – прилади з часопрелітним аналізатором;

6 – прилади з радіочастотним аналізатором;

7 – прилади з розділенням за амплітудою коливань іонів перпендикулярно основному напрямку їх руху в поперечному високочастотному електричному полі;

8 – прилади з розділенням за амплітудою коливань іонів вздовж основного напрямку їх руху в повздовжньому електричному полі;

9 – прилади з розділенням іонів за часом обертання в високочастотному електричному полі.

Друга цифра – це область використання приладу:

1 – індикаторний прилад;

2 – прилад для виробничого контролю;

Розробник: Шпетний І.О.

3 – прилад для лабораторних досліджень;

4 – прилад спеціального призначення.

Третя і четверта цифри означають номер моделі приладу.

Крім того, встановлено додаткові позначення. Так, наприклад:

АТ – прилад для аналізу агресивних твердих тіл;

АГ – прилад для аналізу агресивних газоподібних середовищ.

ІГ – прилад для ізотопного аналізу інертних газів.

6. Основні характеристики мас-спектрометрів

До основних характеристик приладів відносять:

1 роздільна здатність;

2 діапазон масових чисел;

3 чутливість;

4 поріг чутливості (абсолютний, відносний);

5 похибки приладу;

6 час реєстрації ліній мас-спектру;

7 шум підсилювача;

8 маса приладу;

9 потужність;

10 витрати води, азоту.

Розглянемо детально деякі характеристики мас-спектрометра:

Розробник: Шпетний І.О.

1 Роздільна здатність приладу (R_k) – це величина, що характеризує можливість роздільної реєстрації іонів близьких за масовими числами. R_k визначають за мас-спектром, що містить не менше двох піків висотою h_1 і h_2 , близьких за масовими числами M_1 і M_2 однозарядних іонів (рис. 8) при співвідношенні висот піків у межах:

$$0,4 < \frac{h_1}{h_2} < 2,5. \quad (1)$$

Речовини, за якими визначається R_k , повинні бути зазначені в технічних умовах, методичних вказівках по перевірці приладу. R_k повинна бути виміряна на рівні k %. За стандартне значення приймають $k=10\%$.

Допускається вибирати значення k в діапазоні 0,1%, 1%, 10%, 50%. Якщо R_k зазначена без згадування рівня висоти піків, то це означає стандартний рівень 10%.

Роздільна здатність визначається за співвідношенням:

$$R_k = \frac{(M_1 + M_2)}{(M_1 - M_2)} \cdot \frac{L}{(l_1 + l_2)}, \quad (2)$$

де L – відстань між осями піків мас-спектру з масовими числами M_1 і M_2 ;

l_1 і l_2 – ширина піків мас-спектру з масовими числами M_1 і M_2 відповідно на висоті $kh_1/100$ та $kh_2/100$.

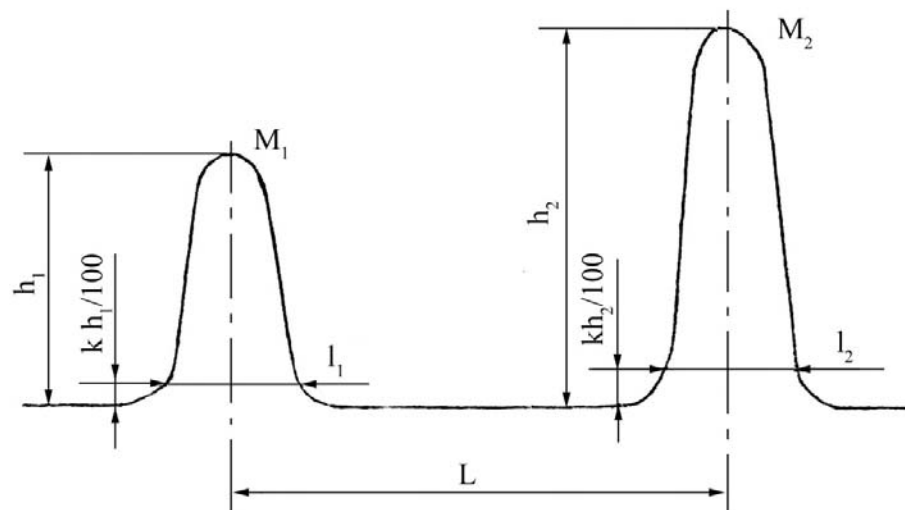


Рис. 63. Визначення роздільної здатності R_k за мас-спектром

Роздільна здатність залежить від ступеня фокусування іонних пучків та часу експлуатації приладу (зі збільшенням часу експлуатації приладу R_k зменшується, тому потрібно періодично чистити прилад).

2 Діапазон масових чисел – характеризує максимальне та мінімальне значення масових чисел ліній мас-спектра однозарядних іонів, які можуть бути зафіксовані приладом при граничних значеннях параметрів, що регулюються (індукція магнітного поля, прискорююча напруга, частота і т.д.).

3 Поріг чутливості мас-спектрометра – мінімальна кількість речовини, сигнал від якої перевищує власні шуми мас-спектрометра в 2 рази.

В залежності від типу приладу поріг чутливості визначають по різному:
– мінімальна відносна концентрація елемента в суміші компонентів;

Розробник: Шпетний І.О.

- це мінімальний парціальний тиск (для газових приладів);
- мінімальна абсолютна кількість речовини в грамах (для ізотопного приладу).

Числове значення порога чутливості приладу залежить від метода іонізації, потужності іонно-оптичної системи (включаючи джерело іонів) та фізико-хімічних властивостей речовин, що аналізуються.

4 Похибка вимірювань на приладі – це величина, що характеризується різницею між середнім арифметичним значенням результатів п'ятикратних вимірювань на приладі і дійсним значенням вимірюваної величини.

5 Швидкість реєстрації – час, протягом якого реєструється одна лінія мас-спектру. Так, статичні мас-спектрометри (на основі магнітних мас-аналізаторів) мають час реєстрації 1-10 секунд (повільні прилади). Середньошвидкісні прилади мають час реєстрації 0,01-1 секунди (це прилади на основі радіочастотних мас-аналізаторів). Дуже швидкодіючі прилади мають час реєстрації менше 0,01 секунди – це точні прилади.

ЛЕКЦІЯ 8. КОНСТРУКЦІЯ ТА ПРИНЦИП РОБОТИ СТАТИЧНИХ І ДИНАМІЧНИХ МАС-АНАЛІЗАТОРІВ

Основні питання лекції:

1. *Основні типи статичних та динамічних мас-аналізаторів*
2. *Конструкція та принцип дії*

Перше, що треба зробити для того, щоб отримати масспектр, перетворити нейтральні молекули та атоми у заряджені частинки – іони. Цей процес називається іонізацією і по-різному здійснюється для органічних та неорганічних речовин.

Електрони - легкі порівняно з молекулами негативно заряджені частинки - зіштовхуючись із молекулами виривають з електронних оболонок електрони і перетворюють молекули на іони.

Щоб іонізувати органічну речовину її потрібно спочатку з конденсованої фази (рідина, тверде тіло) перевести якимось чином у газову фазу, наприклад, нагріти (цього, звичайно, не потрібно робити з газами). Потім їх потрібно ввести в так зване джерело іонів, де вони зазнають бомбардування пучком електронів. Можна помістити речовину в конденсованій фазі джерело іонів і там його випарувати.

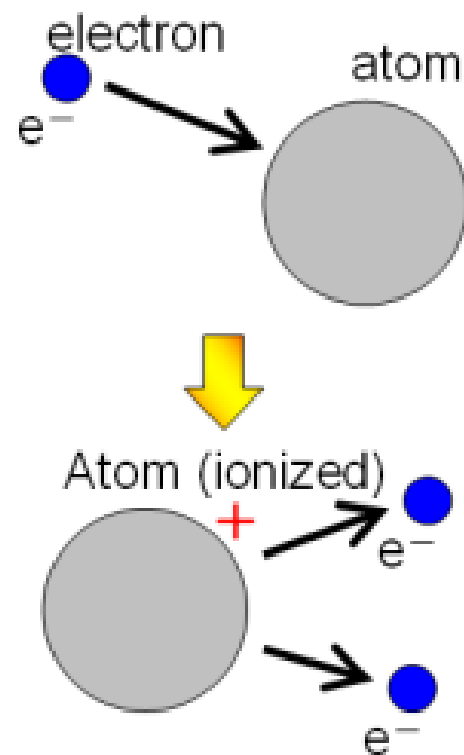


Рис.64. Схема процесу іонізації атому

Мас-аналізатор – основний блок мас-спектрометра. У даному блоці відбувається розділення іонізованих частинок досліджуваного матеріалу за масовими числами.

Мас-аналізатори використовують явище, що полягає в здатності електричних та магнітних полів фокусувати і розділяти в просторі та часі іонний пучок, що проходить через них.

За способом розділення іонів мас-аналізатори розділяють на:

- статичні;
- динамічні.

У статичних мас-аналізаторах електричні та магнітні поля постійні або повільно змінюються, а в динамічних – імпульсні, радіочастотні або швидкозмінні.

Існують такі види статичних мас-аналізаторів:

1. мас-аналізатор з відхиленням пучка іонів на 180° (π -мас-аналізатор),
2. мас-аналізатор з секторним магнітним полем,
3. мас-аналізатор з циклоїдальним фокусуванням.

Динамічні мас-аналізатори поділяють на види:

1. омегатрон,
2. радіочастотний,
3. часопролітний,
4. квадрупольний (монопольний),
5. фарвітрон.

Встановлено, що жоден із мас-аналізаторів не може бути оптимальним. Наприклад, секторний магнітний мас-аналізатор забезпечує найбільш високі точності вимірювання ізотопного та хімічного складу речовини, однак його недолік – дуже велика маса приладу. Найбільш легкий за масою (близько 1,5 кг) є мас-аналізатор радіочастотного типу.

Статичні мас-аналізатори

Мас-аналізатор з кутом відхилення іонного пучка на 180° у однорідному магнітному полі (π – мас-аналізатор). Основне рівняння магнітної мас-спектрометрії

Нехай іони різних мас виходять із джерела іонів паралельним вузьким пучком (у сучасних приладах такий пучок має ширину 0,05-0,2 мм). На виході з джерела іонів

Розробник: Шпетний І.О.

вони прискорюються до енергій 1-10 кеВ. Такий пучок у точці О потрапляє у однорідне магнітне поле індукцією В перпендикулярно його силовим лініям, як показано на рис. 2.

Іон масою m, який має заряд q, пройшовши у джерелі іонів прискорюючу різницю потенціалів U=1-10 кВ, має кінетичну енергію

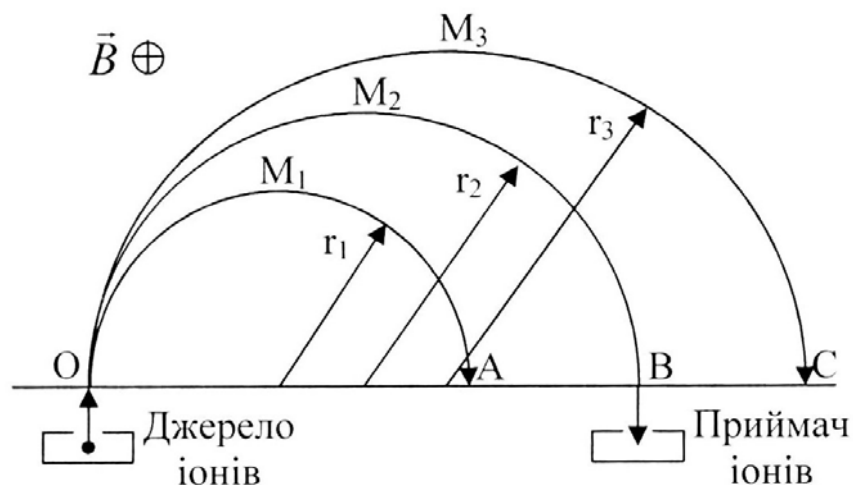


Рис. 65. Принципова схема мас-аналізатора з відхиленням пучка іонів на 180° (π – мас-аналізатор)

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

де V - швидкість іона.

Оскільки $\vec{V} \perp \vec{B}$, то на іон з боку магнітного поля діє сила Лоренца:

$$F_{\perp} = q \left[\vec{V} \vec{B} \right],$$

Ця сила перпендикулярна \vec{B} і \vec{V} є доцентровою силою $F_{\text{доц}} = \frac{mV^2}{r}$ і змушує іони рухатися по дузі кола радіусом:

$$r = \frac{mV^2}{F_{\perp}}. \quad (3)$$

Оскільки з формули (3) отримуємо:

$$V = \sqrt{\frac{2qU}{m}},$$

то

$$r = \frac{mV^2}{F_{\perp}} = \frac{mV^2}{qVB} = \frac{1}{B} \sqrt{2 \frac{m}{q} U}.$$

Оскільки $M = m/q$, то маємо:

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{2MU}. \quad (4)$$

Розробник: Шпетний І.О.

Співвідношення (4) часто називають **основним співвідношенням статичної магнітної мас-спектрометрії**, бо воно зв'язує між собою всі основні величини, що характеризують рух іона у магнітному мас-аналізаторі.

Проаналізуємо отриману формулу. При незмінних значеннях індукції магнітного поля B і прискорюючої напруги U , радіуси кривизни траєкторій іонів з різними значеннями M будуть різними (рис. 65), тобто первинний пучок іонів різних мас, що вийшли з джерела іонів, розщепиться на пучки з однаковим значенням масового числа M ($r \approx \sqrt{M}$), які на виході з магнітного поля потраплять у різні точки A, B, C ($OA = 2r_1, OB = 2r_2, OC = 2r_3$) простору. Розташувавши у цьому місці колектор іонів, можна отримати інформацію про якісний склад зразків.

Вимірявши відстані OA, OB і т.д. за формулою (4) можна розрахувати масові числа іонів M_1, M_2, M_3 і т.д. Тоді маємо:

$$M = \frac{B^2}{2U} r^2 \quad (5)$$

При фіксованому положенні приймача іонів ($r = \text{const}$) масове число іонів (M), що потрапили в приймач визначається значенням індукції магнітного поля B та значенням прискорюючої напруги U . Якщо при фіксованому значенні U , плавно змінювати індукцію магнітного поля B , то з її ростом в приймач потраплятимуть іони із все більшими і більшими масами. При фіксованому значенні B змінюючи величину U , також можна направляти на колектор іони різних мас.

Розробник: Шпетний І.О.

В першому випадку, де змінюється індукція магнітного поля B , говорять про магнітну розгортку, а в другому випадку де змінюється прискорююча напруга U , говорять про електричну розгортку або електричне сканування спектра мас.

Індукція магнітного поля B обмежена величиною $B = 2\text{Тл}$. Це призводить до обмеження діапазону масових чисел. Для розширення діапазону масових чисел, в бік їх збільшення, зменшують прискорюючу напругу.

Динамічні мас-аналізатори

В динамічних мас-аналізаторах для розділення іонів за масами використовують швидкозмінні електричні та магнітні (або електромагнітні) поля.

Переваги динамічних МА:

- 1. Менші габарити та маса приладів на основі даних МА порівняно зі статичними приладами.*
- 2. Портативність, простота конструкції та надійність в роботі.*
- 3. Можливість розділення іонів з масовими числами $M \approx 200\ 000$ (органічні з'єднання).*

Недоліки динамічних МА:

- 1. Використання високих напруг.*
- 2. Гірші, порівняно з динамічними приладами, аналітичні характеристики.*

Розробник: Шпетний І.О.

Квадрупольний (монопольний) мас-аналізатор

Даний метод розділення іонів в МА винайдено в 1953 році вченим В. Паулем.

Квадруполь складається з чотирьох стержнів, до яких попарно з протилежною полярністю подається певна комбінація постійної та радіочастотної змінної напруг (рис.66).

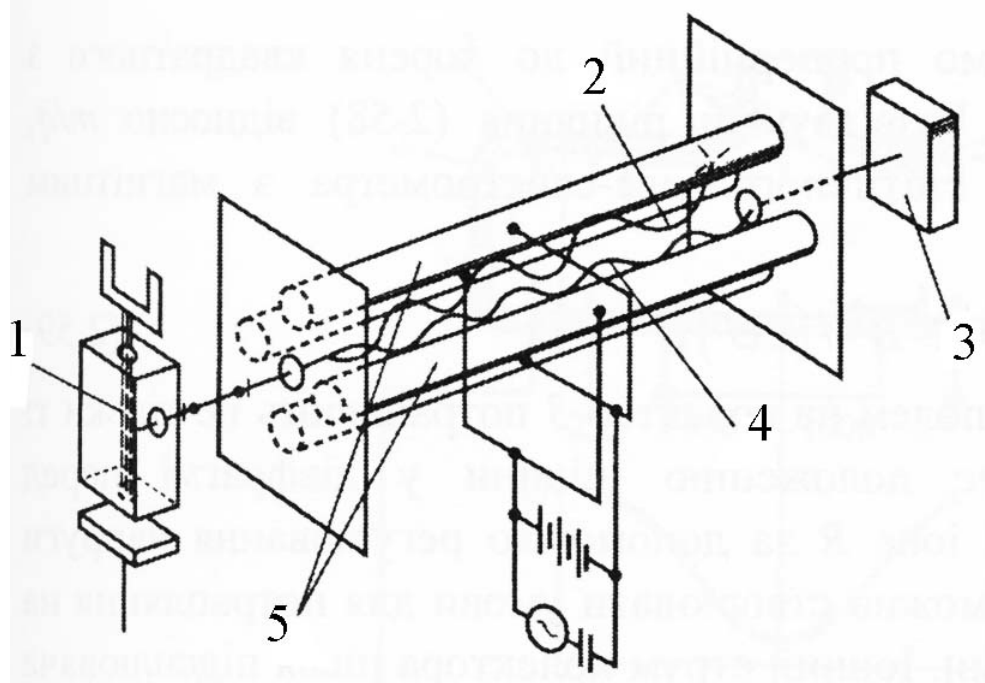


Рис. 66. Принцип роботи квадрупольного мас-аналізатора:

- 1 – джерело іонів;
- 2, 4 – траєкторії руху іонів;
- 3 – колектор іонів;
- 5 – циліндричні електроди

$$\varphi(xyt) = (U_0 + U_m \cos(\omega t)) \cdot \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}$$

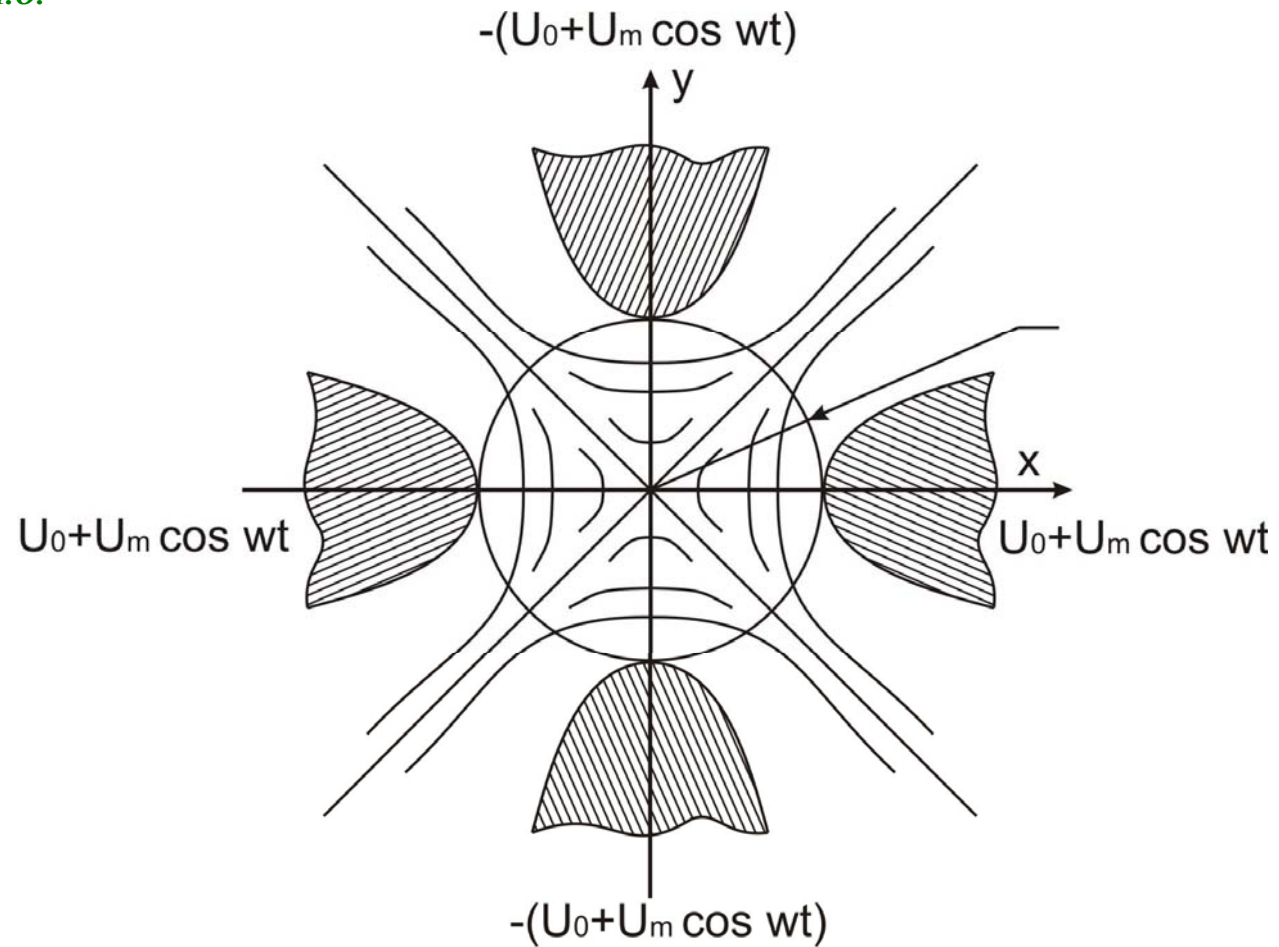


Рис. 67. Гіперболічне поле квадруполя утвореного чотирма стержнями квадрупольного поля

Принцип дії квадрупольного МА:

Досліджуваний газ іонізується в джерелі іонів (1) і витягується у вигляді пучка іонів через діафрагму в об'єм мас-аналізатора. Для іонізації молекул та атомів у даних приладах в основному використовують джерело іонів з іонізацією електронним бомбардуванням.

У камері аналізатора, внаслідок прикладеної до електродів (5) постійної U_0 та змінної $U_m \cdot \cos(\omega t)$ напруги, створюється поле, потенціал φ якого змінюється за параболічним законом:

$$\varphi(xyt) = (U_0 + U_m \cos(\omega t)) \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2}, \quad (6)$$

де r – відстань від осі траєкторії іонного пучка до поверхні електроду;

U_m та ω - амплітуда та частота змінної напруги електричного поля.

Під впливом високочастотної складової електричного поля іони здійснюють коливальні рухи, причому амплітуда коливання залежить від масового числа M та величини напруги U_0 та U_m . При певному співвідношенні величини U_0 до амплітудного значення U_m можна реалізувати умови, при яких однозарядні іони однакової маси будуть здійснювати коливання з обмеженою амплітудою відносно осі системи і, рухаючись поступово досягнуть колектора іонів (3). При цьому, амплітуда коливань

Розробник: Шпетний І.О.

іонів з іншими масовими числами M буде збільшуватися, і рано чи пізно такі іони потраплять на електродні стержні (5), так і не досягнувши колектора.

Розрахунок показує, що у випадку, коли $U_0/U_m < 0,167$, масове число іонів M , що проходять через квадрупольний аналізатор, визначається співвідношенням

$$M = \frac{\alpha U_m}{r^2 \omega^2}, \quad (7)$$

де α - постійна величина.

Як видно із співвідношення (7), настройку квадрупольного мас-аналізатора на пропускання певної маси M можна здійснювати підбором відповідної амплітуди U_m високочастотної напруги при незмінному відношенні U_0/U_m в усьому діапазоні масових чисел M .

Іони (4) амплітуда коливань яких залишається меншою за відстань від осі до електрода (5), можуть без перешкоди проходити через поле квадруполя і досягати колектора іонів (3), на відміну від іонів (2) амплітуда коливань яких більша за відстань від осі до електрода (5).

В квадрупольному мас-аналізаторі для створення гіперболічного поля слід використовувати чотири електроди гіперболічної форми, що розміщені між собою на відстані $2r_0$. Через технічну складність виготовлення електродів гіперболічної форми використовують циліндричні електроди радіусом r_0 , які при певному співвідношенні радіусів $r/r_0 = 1,114 \div 1,17$ утворюють **гіперболічне** поле.

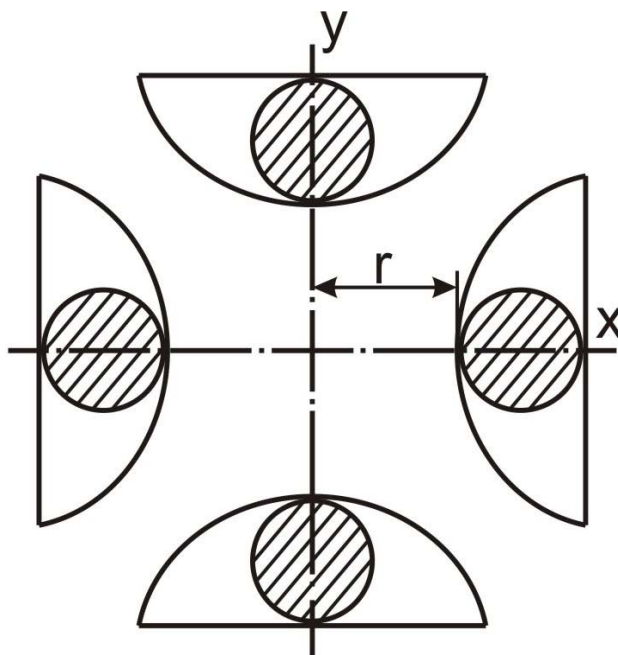


Рис. 68. Схема електродів

Використання квадрупольного мас-аналізатора набуло широкої розповсюдженості завдяки таким **перевагам**:

1. Відсутність високих напруг, що спрощує конструкцію мас-аналізатора, його вакуумну систему та зменшує масу приладу.
2. Відсутність магніту.
3. Менша вартість приладу порівняно з магнітним статистичним мас-аналізатором.

Недолік даного мас-аналізатора – це мала роздільна здатність, малий діапазон досліджуваних мас, нестабільність роботи.

Розробник: Шпетний І.О.

У 1963 році було запропоновано конструкцію монопольного мас-аналізатора. У монопольного аналізатора, як відомо, поле створюється за допомогою одного полюсного електрода з гіперболічним або круговим перерізом та кутового заземленого електрода (рис.69 а, б). Введення іонів в аналізатор здійснюється через отвір у вхідній діафрагмі, що знаходиться поблизу вершини кутового електрода.

Перевага монопольного МА порівняно із квадрупольним:

1. Має простішу будову (складається всього із двох електродів).
2. Більша розділювальна здатність (**більше 100**), ніж у квадрупольного мас-аналізатора при менших значеннях U_0 та U_m . Висота піків мас практично не залежить від відношення U_0 та U_m .

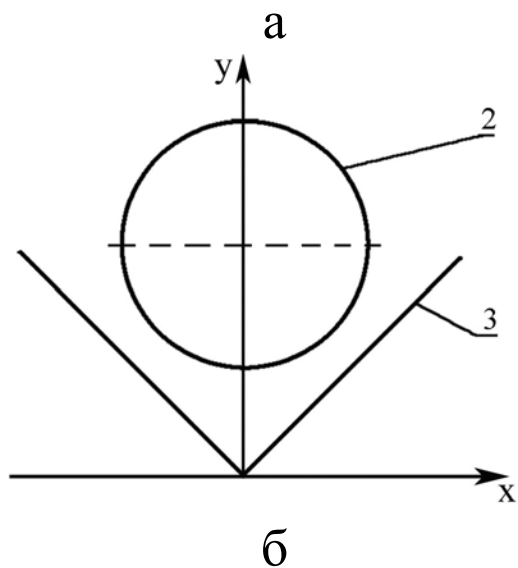
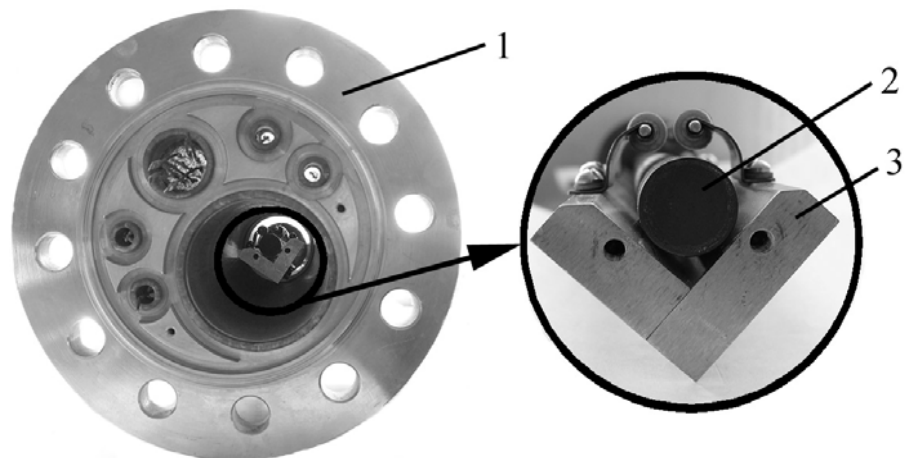


Рис. 69. Зовнішній вигляд (а) та схема (б) монопольного мас-аналізатора: 1 – корпус; 2 – круглий електрод; 3 – кутовий електрод

ЛЕКЦІЯ 9. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ВТОРИННОЇ ІОННОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ ДЛЯ КІЛЬКІСНОГО І ЯКІСНОГО МІКРОАНАЛІЗУ МАТЕРІАЛІВ

Основні питання лекції:

1. *Емісія вторинних іонів.*
2. *Конструкція, принцип дії та характеристики приладів вторинної іонної мас-спектрометрії.*
3. *Фізичні основи та можливості методу.*
4. *Застосування методу вторинної іонної мас-спектрометрії для дослідження дифузійних процесів у плівкових матеріалах.*

Мас-спектрометрія вторинних іонів (скорочення МСВІ; ВІМС (англ. Secondary-Ion Mass Spectrometry зокр., SIMS) - метод хімічного аналізу поверхні, заснований на іонізації молекулярних або атомних моношарів за допомогою бомбардування речовини сфокусованим пучком іонів.

Вторинна іонна мас-спектрометрія ВІМС (SIMS)

Вторинно-іонний мас-спектрометр МС-7201М і
вторинно-іонний мас-спектрометр іонний зонд МС-7202М

Метод **SIMS** дозволяє визначати малі концентрації елементів та їх ізотопів, у тому числі й елементів з малими масовими числами, включаючи водень. При проведенні мас-спектрометричних досліджень у динамічному режимі (швидкість травлення зразка 10 мкм/год) досить мати вакуум у приладі $P=5 \cdot 10^{-6}$ Па. Для роботи в статистичному режимі (швидкість травлення близько 10^{-4} мкм/г) необхідно мати надвисокий вакуум. Розгорнувши іонний зонд у растр і виключивши крайові ефекти, можна вивчати профіль розподілу різних елементів **за глибиною**. Визначаючи відношення m/q за масовими піками, можна визначити якісний елементний склад зразка.

Спосіб реєстрації вторинних іонів нечутливий до наведеної радіоактивності зразків.

Загальні технічні характеристики мас-спектрометрів:

- ◆ можливість реєстрації всіх елементів, їх ізотопів і з'єднань у діапазоні масових чисел 1-250 (після спеціального налаштування в діапазоні 1-500);
- ◆ висока чутливість для деяких елементів (до 10^{-16} атомів/г);
- ◆ можливість вимірювання профілю розподілу елементів;
- ◆ робочий вакуум $P=6 \cdot 10^{-6}$ Па;
- ◆ можливість використання компенсуючого електронного бомбардування при роботі з непровідними зразками.

Розробник: Шпетний І.О.



а)



б)

Рис. 70. Загальний вигляд мас-спектрометрів МС-7201М (а) та МС-7202М (б)

Параметр	МС-7201М	МС-7202М
Джерело іонів	ячейка Пенінга, що працює на аргоні, водні й гелію	дуоплазматон, що працює на аргоні й кисні
Мінімальний діаметр іонного пучка, мм	3	0,01
Прискорююча напруга, кеВ	5	10

Розробник: Шпетний І.О.

Суть методу: у результаті опромінення поверхні досліджуваного зразка неспрокованим широким або спрокованим тонким пучком позитивно або негативно заряджених первинних іонів відбувається розпилення зразка з утворенням вторинних позитивно й негативно заряджених іонів і нейтральних атомів. Вторинні іони, що несуть інформацію про склад поверхні зразка, можуть бути зареєстровані мас-спектрометричним методом.

Поверхня твердих тіл порушується під дією іонного бомбардування. Швидкість ерозії визначається коефіцієнтом виходу продуктів розпилення, який визначається наступним чином:

$$Y = \frac{n_2}{n_1} \quad (8)$$

де n_2 – середнє число вторинних іонів;

n_1 – середнє число первинних іонів.

Коефіцієнт Y залежить від структури та складу матеріалу мішені, параметрів іонного пучка та геометрії експерименту.

Ряд авторів використовували метод ВІМС для дослідження елементного складу плівкових матеріалів та процесів взаємної дифузії між шарами багатоконпонентної системи.

Розробник: Шпетний І.О.

Фізика процесу: в процесі розпилення атоми вибиваються з зовнішніх поверхневих шарів. Первинний іон при зіткненні передає свою енергію атомам мішені, які відскакують із енергією, достатньої для утворення інших атомів віддачі (рис. 71).

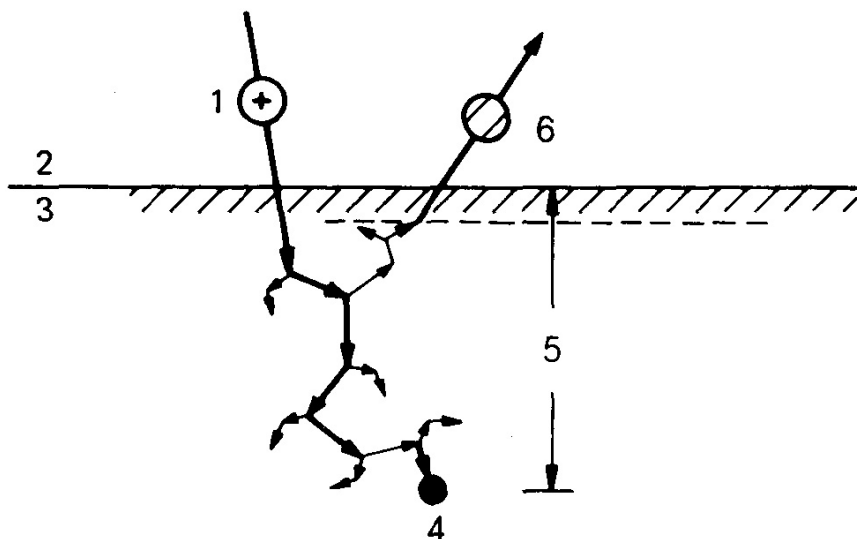


Рис. 71. Схема взаємодії іона із твердим тілом у процесі розпилення:
1 - первинний іон;
2 - вакуум;
3 - тверде тіло;
4 - імплантований іон;
5 - глибина проникнення первинного іона R_p ;
6 - продукт розпилення (вторинний іон або нейтральна частинка)

Деякі з таких вторинних атомів віддачі вибиваються у зворотному напрямку (приблизно 1-2 таких атома на один первинний іон Ar^+) і досягають поверхні з енергією, що дозволяє їм покинути тверде тіло. Саме ці вторинні продукти багаторазових зіткнень й утворять більшу частину виходу розпилення.

В процесі розпилення поверхневі шари порушуються, і тому вимірювання відносного вмісту продуктів розпилення являє собою **прямий метод** визначення складу

Розробник: Шпетний І.О.

матеріалу. Розпилені частинки випромінюються у вигляді нейтральних атомів, що знаходяться в різних збуджених станах, у вигляді позитивно та негативно заряджених іонів, у вигляді кластерів. Відношення числа іонів до числа нейтральних частинок може змінюватися для одного і того ж зразка на декілька порядків в залежності від стану поверхні. Аналіз продуктів розпилення є самим **чуттєвим методом** дослідження поверхні. Зазвичай він використовується при вимірюванні малих концентрацій чужорідних атомів у твердих тілах. Найбільш широко розпилення застосовується з метою наступної реєстрації і аналізу іонізованих продуктів розпилення - вторинних іонів.

Як показано на рис.3, вторинні іони потрапляють спочатку у енергетичний фільтр, а потім аналізуються в колоні мас-аналізатора.

Всі прилади ВІМС дозволяють виконувати **поверхневий і об'ємний аналіз** концентрацій елементів. В одному з режимів роботи пучок іонів переміщається по поверхні зразка, на якій він створює **кратер**. Щоб іони від стінок кратера не реєструвалися, система детектування забезпечується «електронними воротами», що пропускають сигнали від іонів із центральної частини кратера. Існують також прилади прямого відображення - **іонні мікроскопи**, у яких вторинні іони з заданих мікроділянок зразка реєструються таким чином, що в результаті на дисплеї формується візуальне зображення складу поверхні.

Всі пристрої для ВІМС надзвичайно прості. Вони складаються із чотирьох основних блоків:

Розробник: Шпетний І.О.

- джерела первинних іонів і системи формування пучка;
- предметного столика та лінзи, що витягує вторинні іони;
- мас-аналізатора для аналізу вторинних частинок за відношенням маси до заряду (m/q);
- високочутливої системи реєстрації іонів.

Однак практична реалізація виявляється більш складною. Зразок вводять через шлюз і поміщають на маніпулятор в вакуумній камері.

Для отримання первинних іонів в більшості установок використовують газорозрядні або плазмові джерела. Спільно з відповідною системою формування і транспортування пучка ці джерела забезпечують широкі інтервали швидкості розпилення поверхні - від 10^{-5} до 10^3 Å/с.

Розділення вторинних частинок за відношенням m/e проводиться:

магнітним,

радіочастотним,

квадрупольними аналізаторами.

Найбільш широко розповсюдженим аналізатором в установках ВІМС, дуже зручним при аналізі складу зразків і виявлення малої кількості слідів елементів в них є **магнітний мас-аналізатор з подвійним фокусуванням** (в якому проводиться аналіз за енергіями та імпульсом), що пов'язано з його високою чутливістю до відносного складу.

Розробник: Шпетний І.О.

Однак, в окремих конкретних випадках більш практичним може бути менш дорогий квадрупольний аналізатор.

Принцип дії мас-спектрометра SIMS (рис.4) полягає в наступному: первинний пучок іонів, який формується в газорозрядному середовищі іонів (11), фокусується електростатичною лінзою (13) і направляється в камеру (1), де знаходяться зразки для досліджень. Як первинний пучок можна використовувати іони Ar^+ , N_2^+ , H_2^+ . Найбільш ефективно використання іонів Ar^+ .

Одночасно, в камері (1) можливо розмістити до шести зразків, які переміщуються під пучком первинних іонів за допомогою рукоятки (3). Із поверхні зразка первинні іони вибивають вторинні іони. Із камери об'єктів (1) вторинні іони витягуються через іонопровід (6). Витягування здійснює система (10), що складається із конденсора, діафрагми і фокусуючих електродів. По іонопроводу (6) іони витягуються в приймач іонів (7) і далі в мас-аналізатор. В мас-аналізаторі іони розділяються по масовим числам m/q . Після аналізатора вторинні іони потрапляють в іонно-електронний перетворювач (16), де перетворюються в постійний електричний струм, який підсилюється в підсилювачі постійного струму (14) і подається на засіб відображення (15).

Поряд з указаними перевагами, у метода ВІМС є й **недоліки**:

1. розпилення іонним пучком – руйнуючий процес. Але якщо потрібно, щоб поверхня залишалась практично без змін, то аналіз методом ВІМС потрібно проводити при дуже малих швидкостях розпилення зразка (менше 10^{-4} моношарів в секунду). Щоб при цьому забезпечити достатню чутливість методу ($\approx 10^{-4}$ моношару),

Розробник: Шпетний І.О.

необхідний первинний іонний пучок з струмом 10^{-10} А діаметром 1 мм. При такій низькій густині струму первинних іонів (10^{-5} мА/см²) швидкість надходження на поверхню зразка атомів або молекул залишкових газів може перевищити швидкість їх розпилення первинним пучком. Тому вимірювання методом ВІМС в таких умовах необхідно проводити в надвисокому або чистому (криогенному) безмасляному вакуумі.

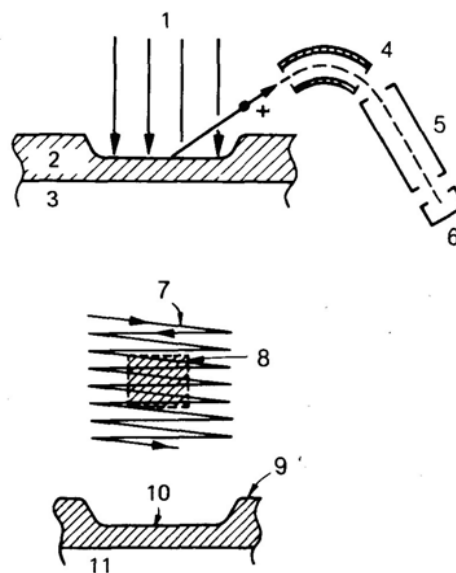


Рис. 72. Схема установки для мас-спектрометрії вторинних іонів:

1- пучок іонів; 2 - плівка; 3 - підкладка; 4 – енергетичний фільтр; 5 - мас-аналізатор; 6 - детектор вторинних іонів; 7 - траєкторія пучка іонів; 8 - електронні ворота; 9 - поверхня зразка; 10 - кратер; 11 - підкладка

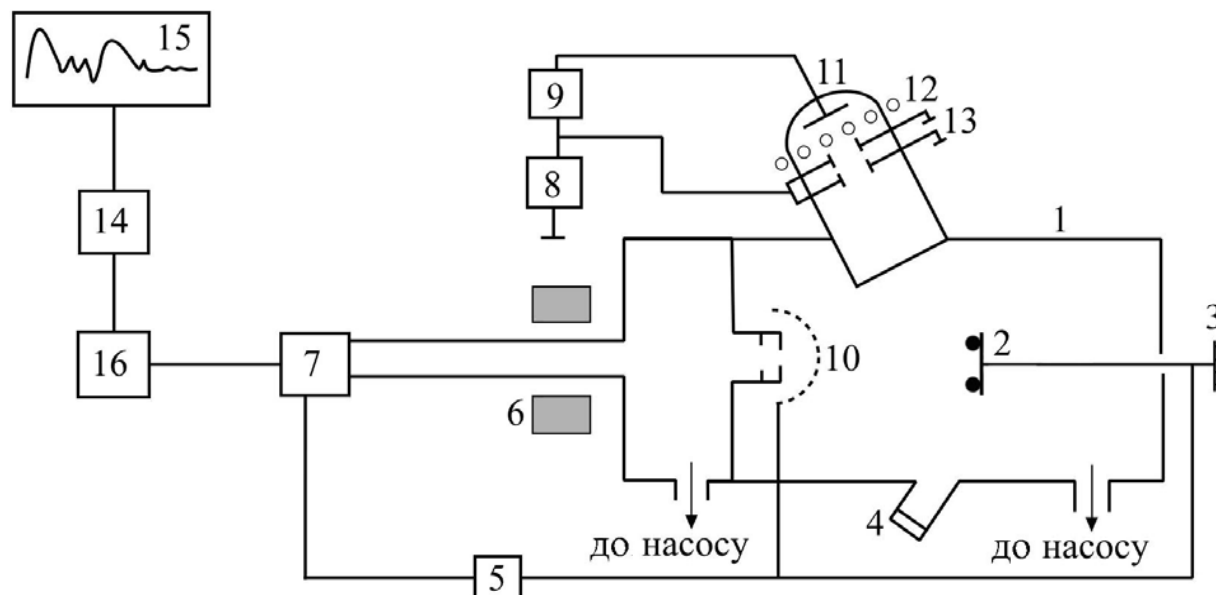


Рис. 73. Схема мас-спектрометра вторинних іонів: 1 - камера приладу; 2 - предметний столик для зразків; 3 - рукоятка; 4 - вікно; 5 - блок живлення для предметного столика і для іонопроводу; 6 - іонопровід с магнітною лінзою; 7 - приймач іонів, мас-аналізатор; 8 - блок живлення для оптичної системи; 9 - блок живлення для утворення газового розряду; 10 - вторинна оптика; 11 - джерело первинних іонів; 12 - ВЧ генератор; 13 - електростатична лінза; 14 - підсилювач постійного струму; 15 – система відображення; 16 - іонно-електронний перетворювач

Режими роботи мас-спектрометрів:

Статичний

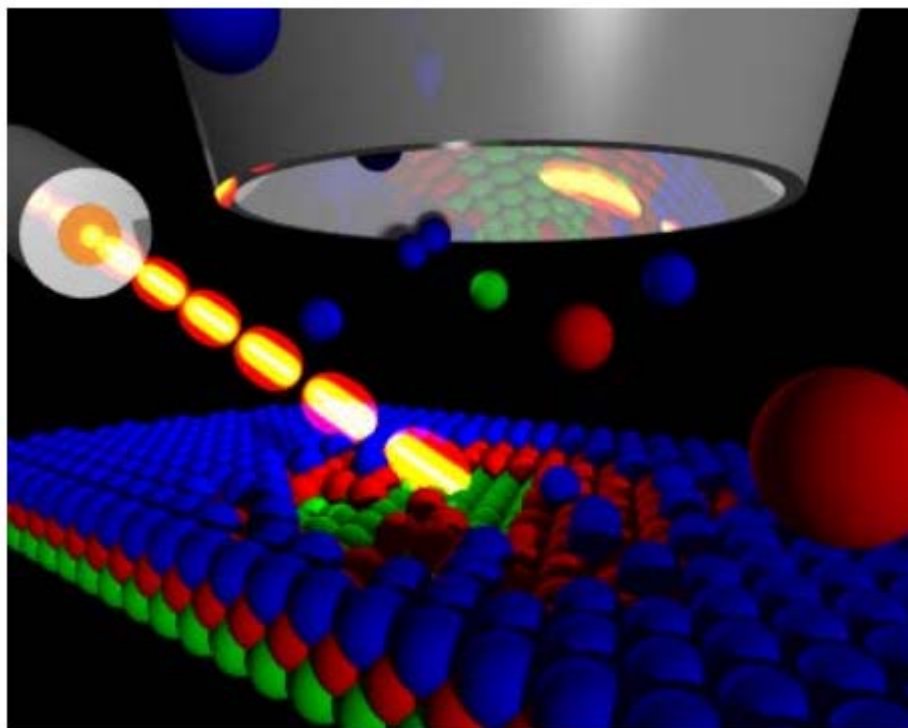


Рис. 74. Використовується невеликий потік іонів на одиницю поверхні ($< 5 \text{ нА/см}^2$). Досліджувана поверхня залишається практично неушкодженою

динамічний

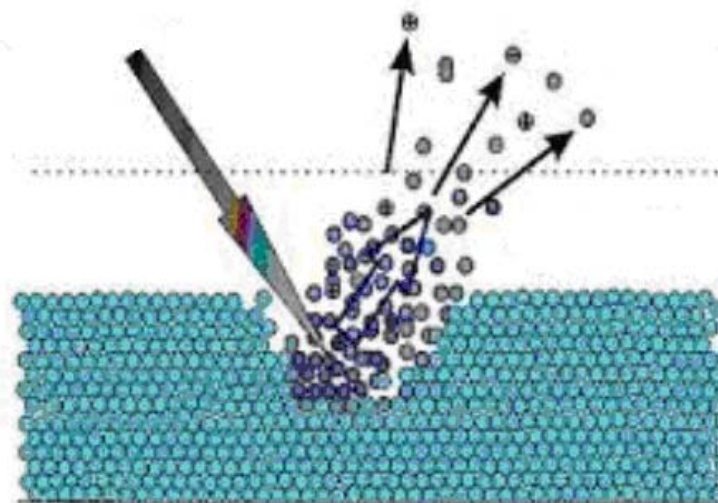


Рис. 75. Потік первинних іонів великий (порядку мкА/см^2), поверхня досліджується послідовно, швидкістю приблизно 100 ангстрем за хвилину. Ерозія проби дозволяє отримати профіль розподіл речовин по глибині.

Принцип дії ВІМС

Зразок бомбардується пучком первинних іонів інертних газів (Ar^+ , Xe^+), кисню (O_2^+ , O^+), а також металів (Ga^+ , In^+ , Bi^+ , Cs^+ та ін.).

Дуоплазматрон

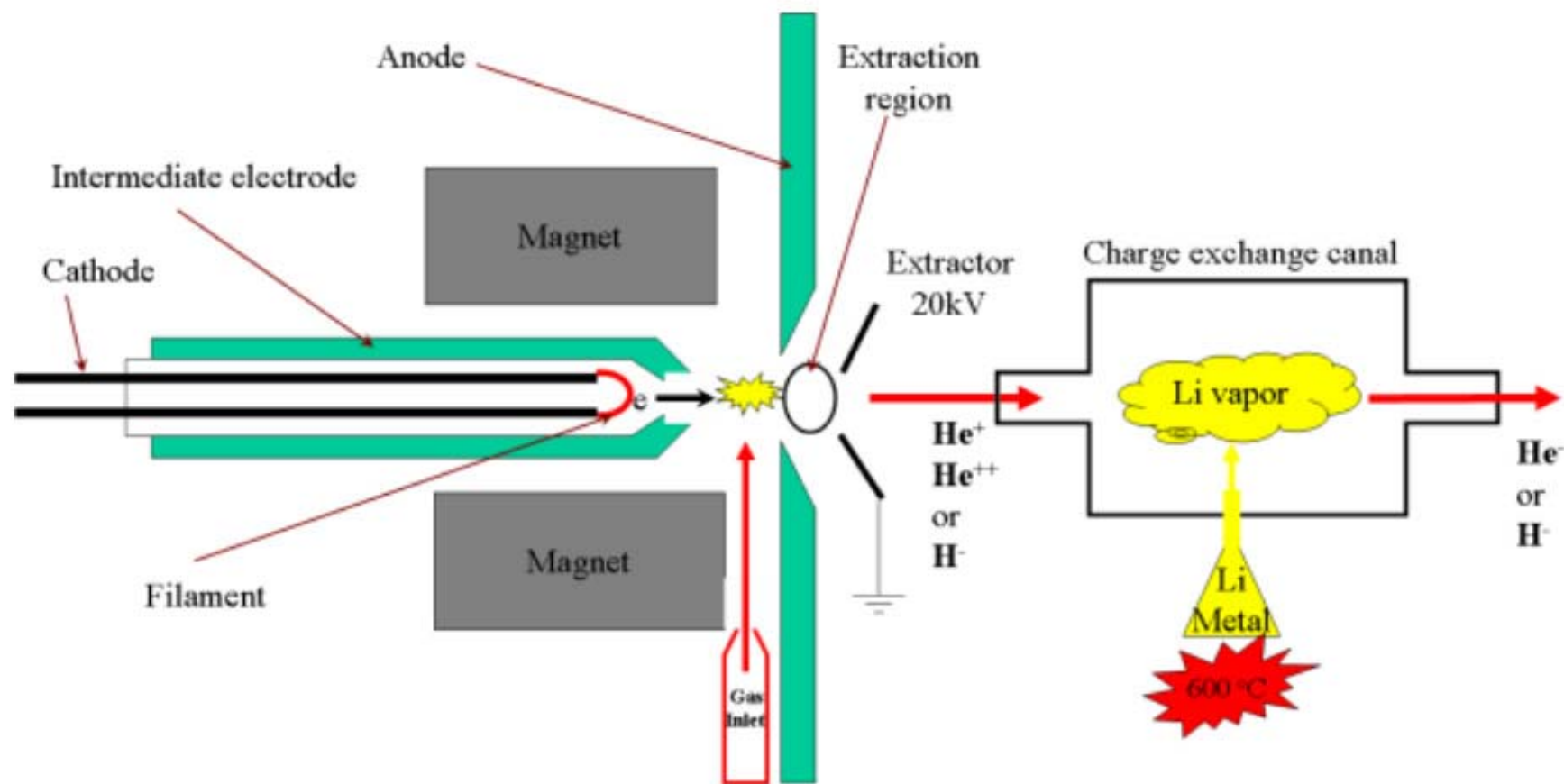


Рис.76. Дуоплазматрон

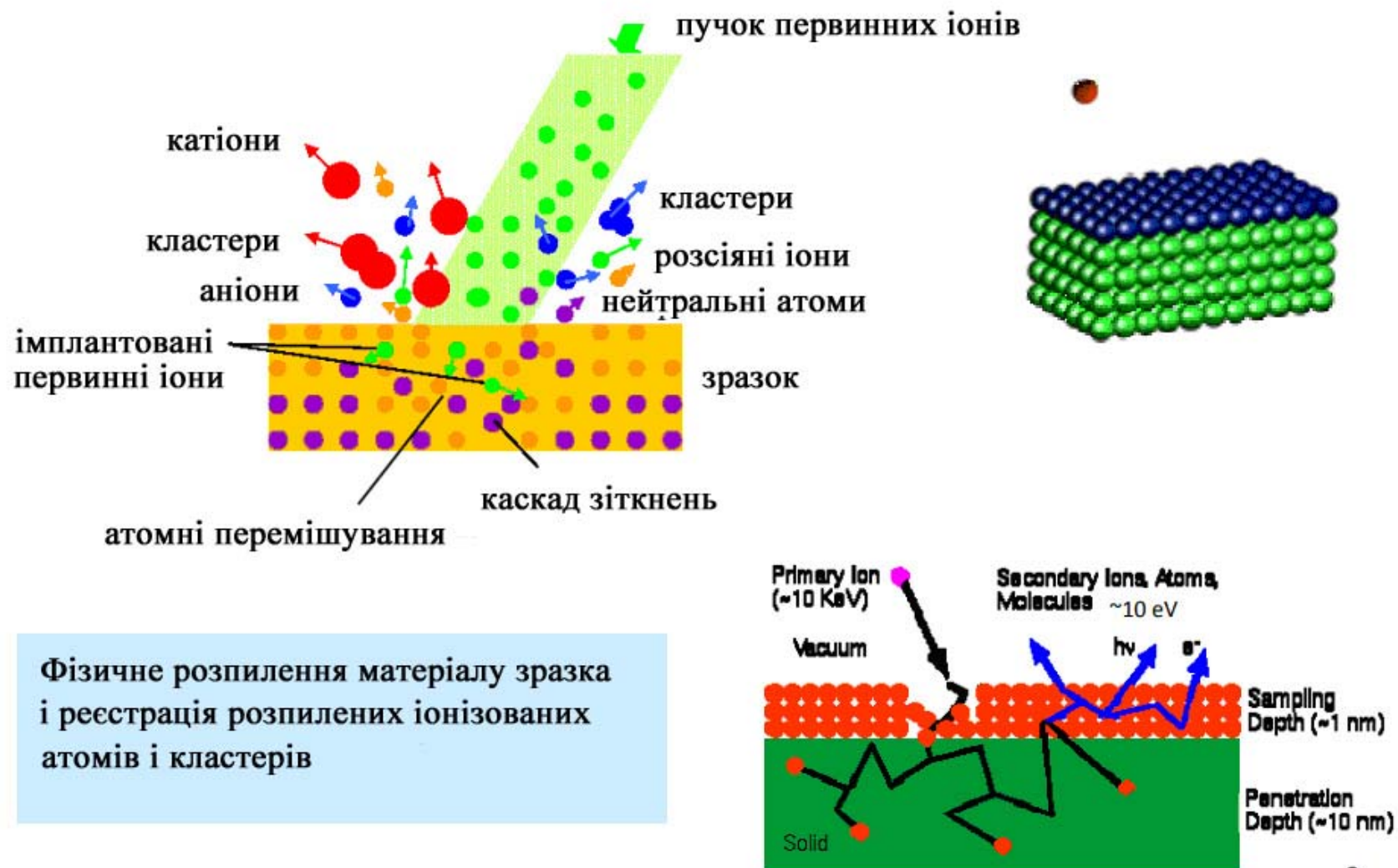


Рис.77. Принцип ВІМС

Ефект кратера

Мас-аналізатор

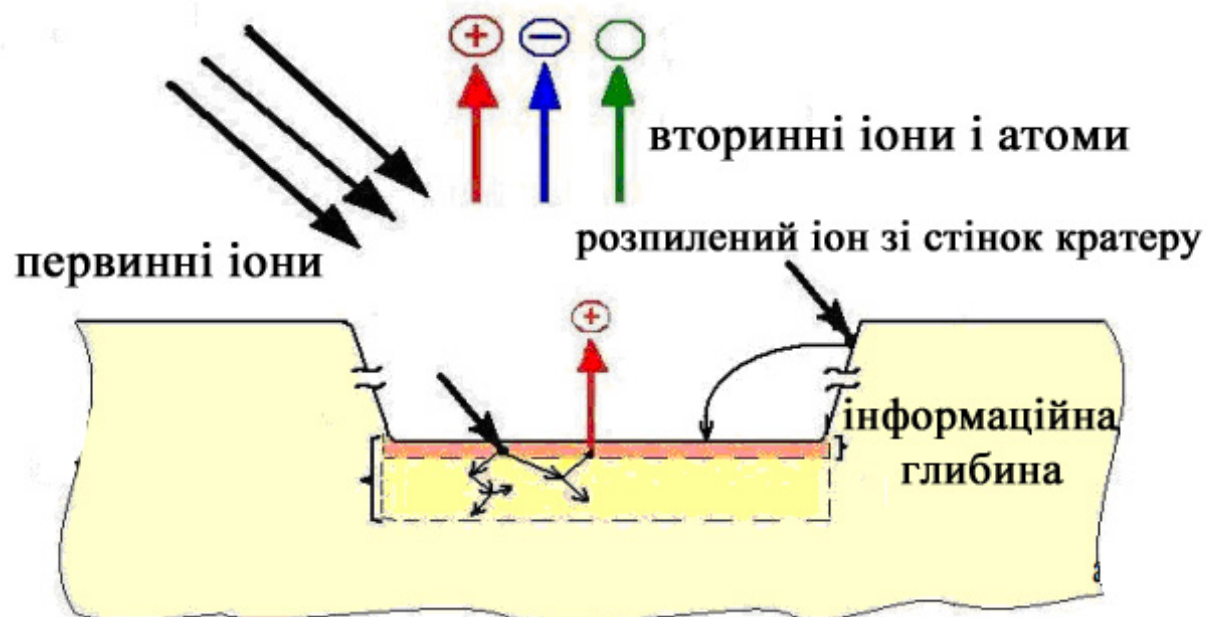


Рис.78. Оптична схема установки IMS-4f CAMERA

Розробник: Шпетний І.О.

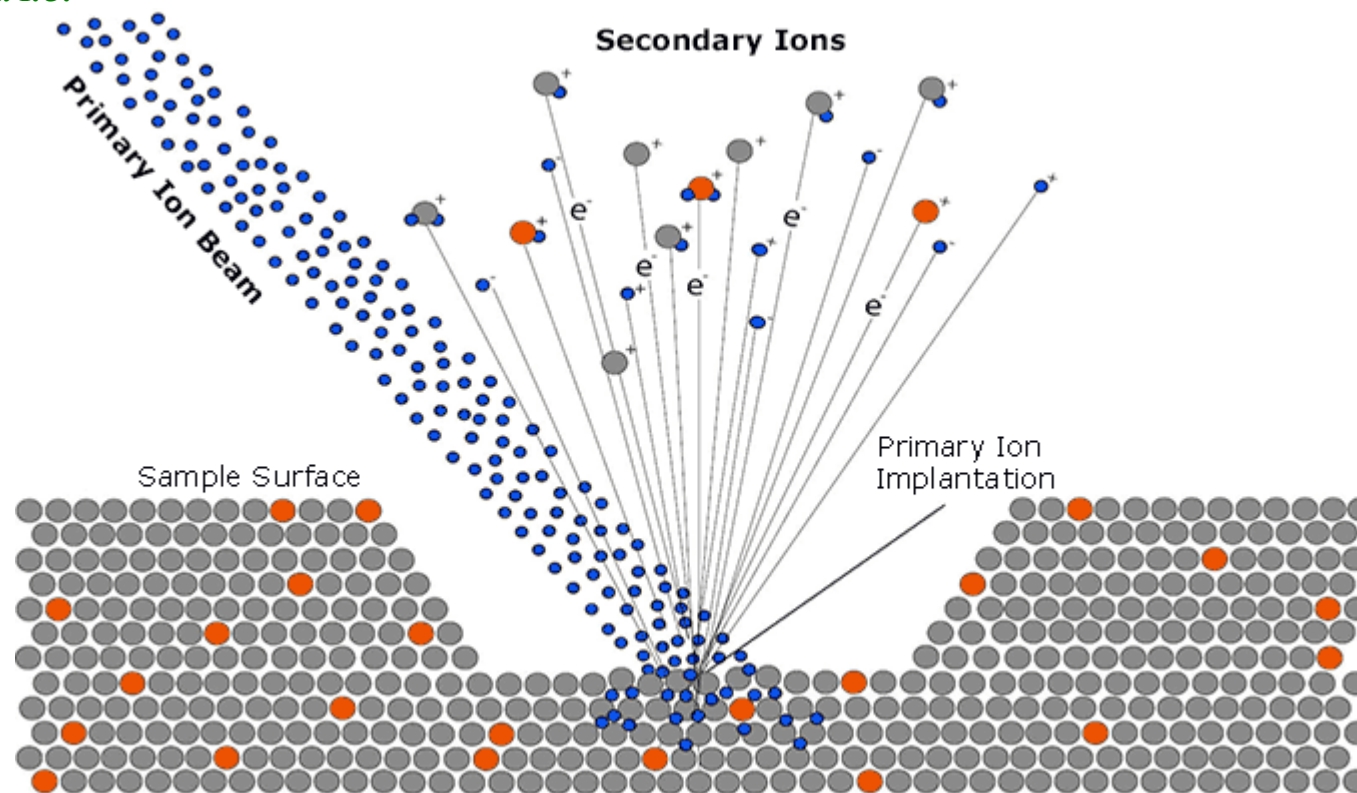


Рис. 79. Ефект кратера

ЛЕКЦІЯ 10. ЕЛЕКТРОННА ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПІЯ

Основні питання лекції:

1. *Фізичні принципи методу електронної оже-спектроскопії.*
2. *Кількісний аналіз в оже-спектроскопії.*
3. *Растрова оже-спектроскопія.*

Оже-електронна спектроскопія (ОЕС) є неруйнуючим методом аналізу, що дозволяє визначати елементний склад поверхневого шару на глибині декілька атомних моношарів.

Оже-спектроскопія - область електронної спектроскопії, в основі якого лежать вимірювання енергії й інтенсивності струмів оже-електронів, а також аналіз форми ліній спектрів оже-електронів, емітованих атомами, молекулами й твердими тілами в результаті оже-ефекту.

Оже ефект полягає в наступному:

в умовах надвисокого вакууму, сфокусований електронний пучок падає на поверхню зразка. Ці первинні електрони зіштовхуються з електронами зовнішньої оболонки матеріалу зразка, викликаючи іонізацію атома. При переході атома в нижній енергетичний стан можуть виникати, так звані, оже-електрони. Оже-електрони залишають поверхню зразка, при цьому кінетична енергія електронів визначається будовою атома, який покинув даний електрон. Енергія оже-електронів аналізується і у

Розробник: Шпетний І.О.

результаті отримують спектр, що складається з оже-піків, які характеризують склад поверхні зразка.

За оже-спектрами можна визначити елементарний склад приповерхневих шарів твердих тіл, одержувати інформацію про міжатомні взаємодії, здійснювати хімічний аналіз газу.

Аналіз елементного складу виробляється шляхом зіставлення оже-спектрів з табличними даними. Розташування піка в енергетичному спектрі оже-електронів несе інформацію про хімічну природу атомів, його амплітуда - про їх концентрації.

У поєднанні з іонним розпиленням можна визначати елементний склад матеріалу на глибині кілька мікронів.

Скануючи електронний пучок по поверхні зразка й аналізуючи енергію оже-електронів, можна одержати просторовий розподіл елементного складу у вигляді зображення в оже-електронах. Такий режим аналізу називається **скануючою оже-мікроскопією**.

Можливості методу ОЕС:

- якісний і кількісний аналіз складу поверхні й меж зерен з локальністю ~ 50 нм;
- профіль зміни концентрації по глибині (з використанням методики іонного травлення або для клиноподібних зразків);
- дослідження хімічного зв'язку;
- одержання зображень поверхні зразка у вторинних, зворотно розсіяних та оже-електронах;

Розробник: Шпетний І.О.

- одержання зображень у режимах композиційного й топографічного контрастів;
- топографія поверхні;
- дослідження поверхні в режимі растрового електронного мікроскопа.

В оже-спектроскопії атоми збуджують електронним, фотонним (рентгенівським) і іонним пучками. Відповідно розрізняють **електронну (ЕОС), рентгенівську (РОС) і іонну (ІОС) оже-спектроскопію.**

На рис. 1 показаний фрагмент електронної структури атома, до складу якого входять три електронних рівні, частково або повністю зайняті електронами (на рис. 1 вони позначені як **K, L₁, L₂**). Якщо атом опромінюється прискореними електронами e , енергія яких вище потенціалу іонізації рівня K, то існує ймовірність іонізації цього рівня, у результаті чого на ньому утвориться вакансія (позначена світлим кружком). Такий стан енергетично невигідно для атома, тому через якийсь час вакансія заповнюється за рахунок переходу електрона з розміщеного вище рівня L₁ (перехід позначений стрілкою 1). При цьому виділяється енергія, рівна різниці енергій зв'язку електрона на рівнях K і L₁. Надалі процес може йти двома шляхами: або буде випущений рентгенівський фотон, або ця енергія без випромінювання буде передана іншому електрону, що перебуває, наприклад, на рівні L₂. Якщо цієї енергії достатньо, то відбудеться іонізація рівня L₂, у результаті чого буде випущений електрон (стрілка 2 на рис. 80). Реалізація другого варіанту і є власне оже-процесом, а емітуємий при цьому електрон називають оже-електроном.

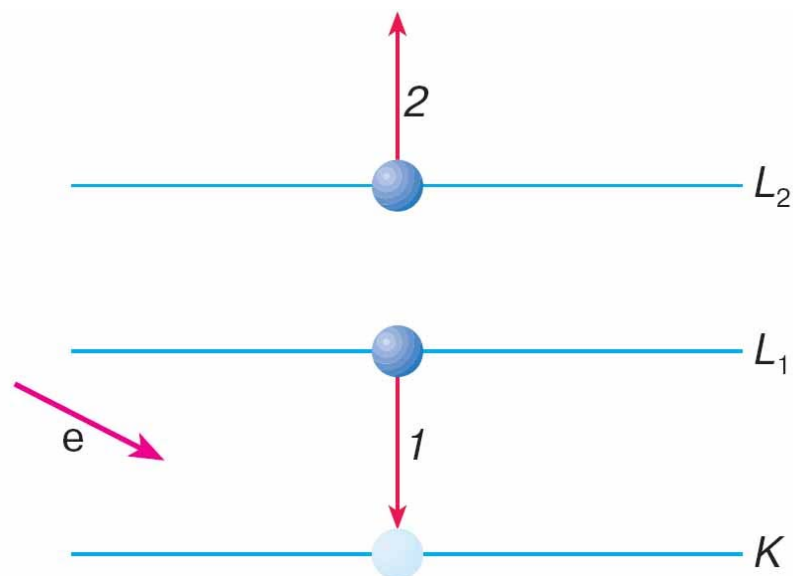


Рис. 80. Схема утворення оже-електрона

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

Якщо позначити оже-процес звичайним чином через послідовність рівнів, що приймають у ньому участь, KL_1L_2 , то в першому наближенні енергія оже-електронів $E(KL_1L_2)$ визначається формулою:

$$E(KL_1L_2) = E(K) - E(L_1) - E(L_2),$$

де $E(K)$, $E(L_1)$ і $E(L_2)$ - енергії зв'язку електронів на рівнях K , L_1 , L_2 .

Реалізація методу

Електронна оже-спектроскопія - розділ спектроскопії, що вивчає енергетичні спектри оже-електронів, які виникають при опроміненні досліджуваної речовини електронним пучком. ЕОС широко використовується для визначення елементного складу газів і дослідженні поверхні твердих тіл, для вивчення електронної будови й хімічного стану атомів у пробі.

1. Реєстрація оже-електронів

Якщо оже-ефект був відкритий в 1925 році, то перші прилади, у яких він був використаний для дослідження поверхні, з'явилися лише в 60-х роках ХХ століття. Для того щоб пояснити таку затримку в часі - розглянемо, що являє собою спектр вторинних електронів, що утворюються при бомбардуванні твердого тіла прискореними електронами. Типовий розподіл вторинних електронів за енергіями $N(E)$, що спостерігається при бомбардуванні поверхні мішені первинними електронами з енергією E_0 , можна умовно розбити на три області (рис.2 а).

Область 1 відповідає вторинним електронам (~90% від числа всіх електронів) і характеризується наявністю великого піка з напівшириною близько 10eV.

Розробник: Шпетний І.О.

Область 2 представляють непружно - розсіяні первинні електрони, які втратили частину своєї енергії в процесі багаторазових зіткнень і тому розподілені в досить широкій енергетичній смузі.

Область 3 містить пік з енергією, рівною E_0 . Цей пік відповідає пружно-відбитим від мішені електронам, кількість яких невелика (~3% від загального числа вторинних електронів).

Вторинні електрони утворюються в процесі електронного бомбардування з електронних оболонок атомів мішені.

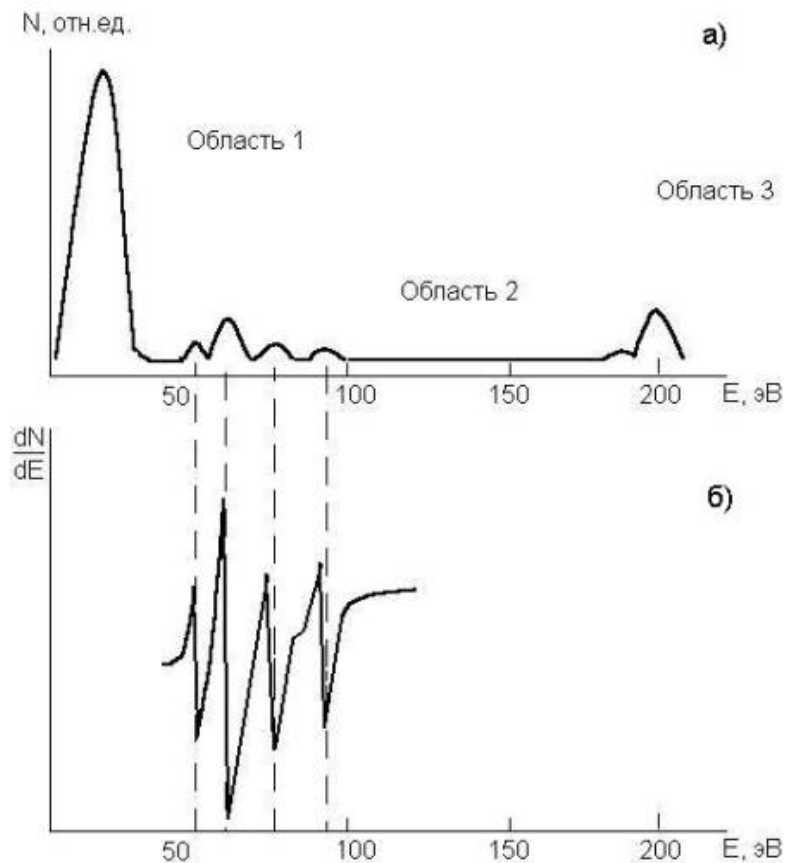


Рис. 81. Оже-електронний спектр

Оже-електрони на кривій залежності $N(E)-f(E)$ розташовані на великому фоні вторинних електронів у вигляді невеликих піків (рис. 81 а) при фіксованих значеннях енергії. Тільки в рідких випадках ці піки можуть бути досить великими. Завдання виділення корисного сигналу на рівні фонового сигналу вперше були вирішені в 1962

Розробник: Шпетний І.О.

році Л.А. Харрісом, після чого почався період бурхливого розвитку оже-електронної спектроскопії.

Одержання енергетичного спектра

Для виявлення оже-електронів необхідно вміти виділяти електрони, що перебувають у дуже вузькому інтервалі енергій. Для цих цілей використовують спеціальні пристрої, що називають енергоаналізаторами. В оже-спектроскопії найчастіше використовують електростатичні аналізатори, і зокрема аналізатори типу "циліндричне дзеркало". На рис.3 наведене схематичне зображення такого аналізатора, що дозволяє зрозуміти принцип його дії.

Зразок 1 бомбардується прискореними електронами, що у цьому випадку є джерелом вторинних електронів, у тому числі й оже-електронів.

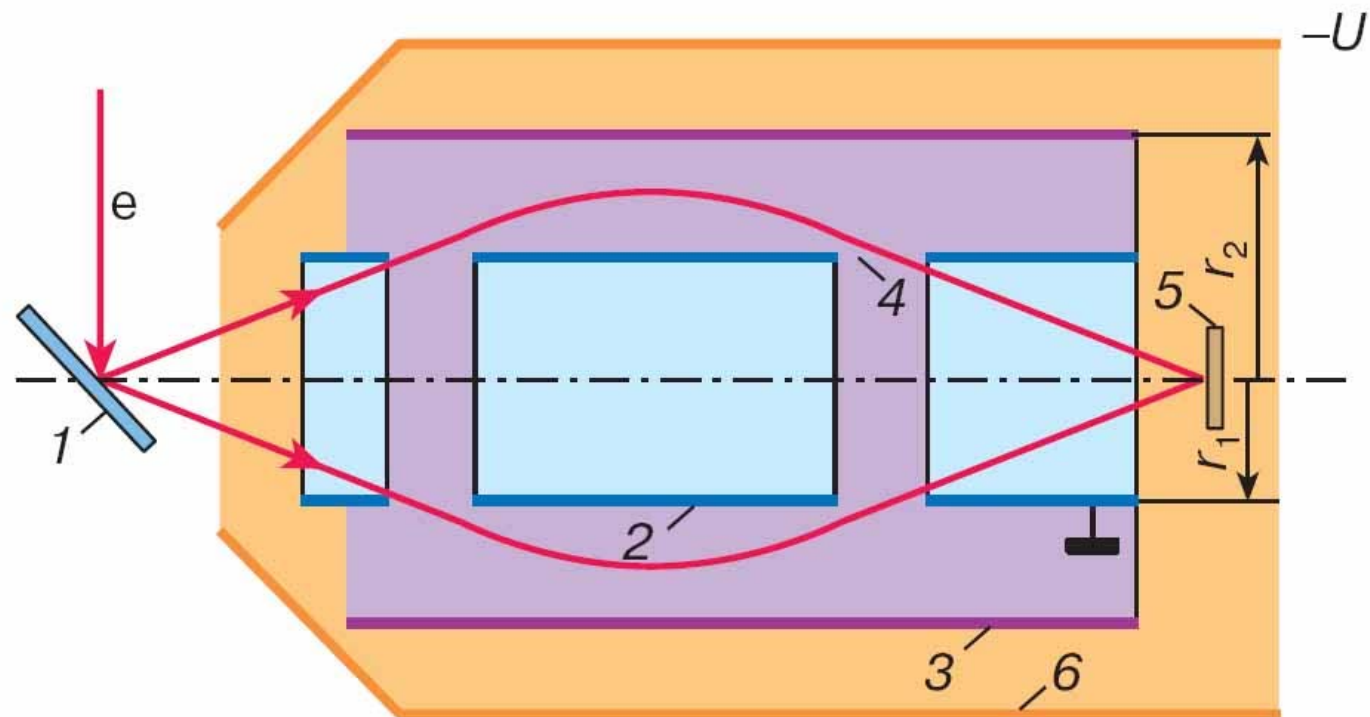


Рис. 82. Схема роботи ОЕС

Основними елементами аналізатора є два металевих коаксіальних циліндри 2 й 3 з радіусами r_1 та r_2 . Внутрішній циліндр звичайно заземлюють, а на зовнішній подається негативний (відносно землі) потенціал, що може бути змінений у досить широких межах. Таким чином, між циліндрами формується поле, що аналізує.

Вторинні електрони через спеціальні входні вікна у внутрішньому циліндрі потрапляють у це поле й при своєму русі відхиляються до осі циліндра. При деякому

Розробник: Шпетний І.О.

значенні потенціалу U на зовнішньому циліндрі тільки електрони з енергією E проходять у вихідні вікна 4 у внутрішньому циліндрі й попадають на колектор 5. Зміна потенціалу U приведе до того, що на колекторі будуть збиратися електрони з іншим значенням енергії. Якщо здійснити повільне розгорнення напруги між циліндрами, то буде записаний безперервний спектр вторинних електронів. Це сильно спрощений опис принципу роботи аналізатора.

Насправді рух електронів відбувається по досить складних траєкторіях, а реєструються електрони не з фіксованою енергією (навіть при $U = \text{const}$), а в деякому інтервалі енергій, що визначається конструкцією аналізатора, якістю його виготовлення й інших факторів. Цей інтервал визначає енергетична роздільна здатність аналізатора, тобто мінімальна відстань між двома близько розміщеними піками в спектрі, які ще можуть бути помітні. На точність вимірів енергій впливають зовнішні магнітні поля (у тому числі й магнітне поле Землі). Це пов'язане з тим, що легкі електрони сильно відхиляються навіть у слабких магнітних полях. Для захисту від них використовується спеціальний магнітний екран 6.

Методами ЕОС і РОС здійснюють аналіз всіх елементів періодичної системи, за винятком H і He . Метод ІОС має селективність: певні іони здатні збуджувати емісію оже-електронів лише в атомах певних елементів, що обумовлено механізмом обмінної генерації вакансій у внутрішніх електронних оболонках атомів іонним пучком. Тому застосування методу ІОС доцільно, коли необхідно реєструвати наявність на поверхні того або іншого елементу, а не проводити повний аналіз елементного складу поверхні.

Розробник: Шпетний І.О.

На рис. 83 показаний спектр оже-електронів (у диференційованому вигляді), отриманий від поверхні зразка з нержавіючої сталі, до складу якої входять Fe, Ni і Cr. З рис.4 видно, що в хрому є два, а в заліза три оже піка.

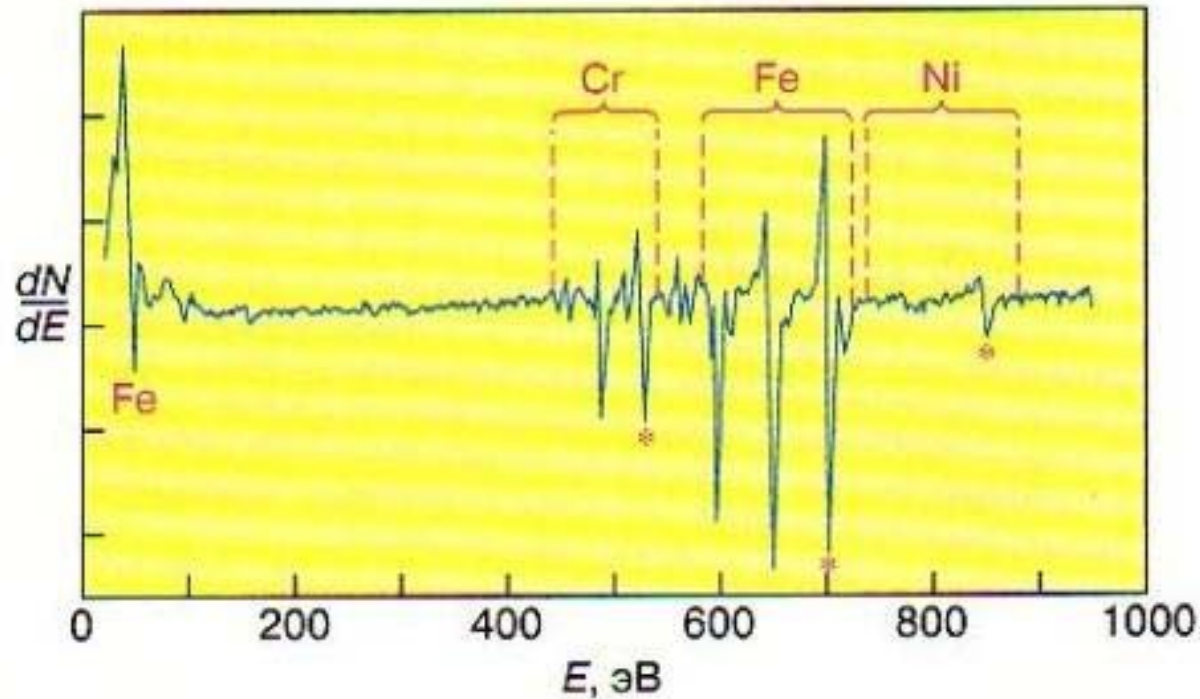


Рис. 83. Спектр оже електронів від поверхні нержавіючої сталі

Розробник: Шпетний І.О.

ЛЕКЦІЯ 11. СПЕКТРОСКОПІЯ РЕЗЕРФОРДІВСЬКОГО ЗВОРОТНОГО РОЗСІЮВАННЯ ТА СПЕКТРОСКОПІЯ ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

Основні питання лекції:

- 1. Фізичні принципи методу спектроскопії резерфордівського зворотного розсіювання.*
- 2. Спектроскопія розсіювання швидких іонів та іонів середніх енергій.*
- 3. Фізичні принципи явища ядерного магнітного резонансу.*

ЛЕКЦІЯ 12. АТОМНІ ТА МОЛЕКУЛЯРНІ СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ

Основні питання лекції:

1. *Класифікація методів атомної спектроскопії.*
2. *Атомно-адсорбційна спектроскопія.*
3. *Фотометрія полум'я.*
4. *Атомно-емісійна спектроскопія.*
5. *Молекулярні спектральні методи.*
6. *Спектрофотометрія.*

ЛЕКЦІЯ 13. ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТОРЕЗИСТИВНИХ ТА ТЕРМОРЕЗИСТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВКОВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Основні питання лекції:

1. *Конструктивні особливості обладнання для вимірювання магніторезистивних та терморезистивних властивостей плівкових наноматеріалів.*
2. *Спін-залежне розсіювання електронів в багатошарових плівкових системах та гранульованих плівках.*
3. *Явище гігантського магнітоопору.*
4. *СВП- та СПП- конфігурації структур з ефектом гігантського магнітоопору.*
5. *Дослідження магнітних матеріалів з ефектом анізотропного магнітоопору.*

Розробник: Шпетний І.О.

ЛЕКЦІЯ 14. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Основні питання лекції:

- 1. Фізичні принципи методів квантової (СКВІД) та вібраційної магнітометрії.*
- 2. Конструкція приладів та можливості методів.*
- 3. Методика визначення критичного розміру переходу частинки у суперпарамагнітний стан.*
- 4. Температура блокування магнітного моменту наночастинки.*

Розробник: Шпетний І.О.



Рис. 84. Зовнішній вигляд вібраційного магнітометра MicroSense

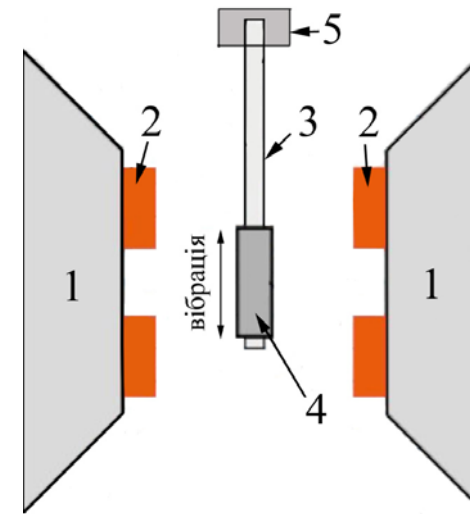


Рис. 85. Блок-схема вібраційного магнітометра:

1 – електромагніт; 2 – вимірюючі контури; 3 – тримач; 4 – зразок; 5 – електродинамічний вібратор

Розробник: Шпетний І.О.

ЛЕКЦІЯ 15. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТООПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Основні питання лекції:

- 1. Фізичні основи методу.*
- 2. Конструкція обладнання для вимірювання магнітооптичних властивостей матеріалів.*
- 3. Магнітооптичні ефекти Керра, Фарадея, Фохта.*

Магнітооптичні ефекти Керра, Фарадея, Фохта.

Ефект МОКЕ (магнітооптичний ефект Керра)

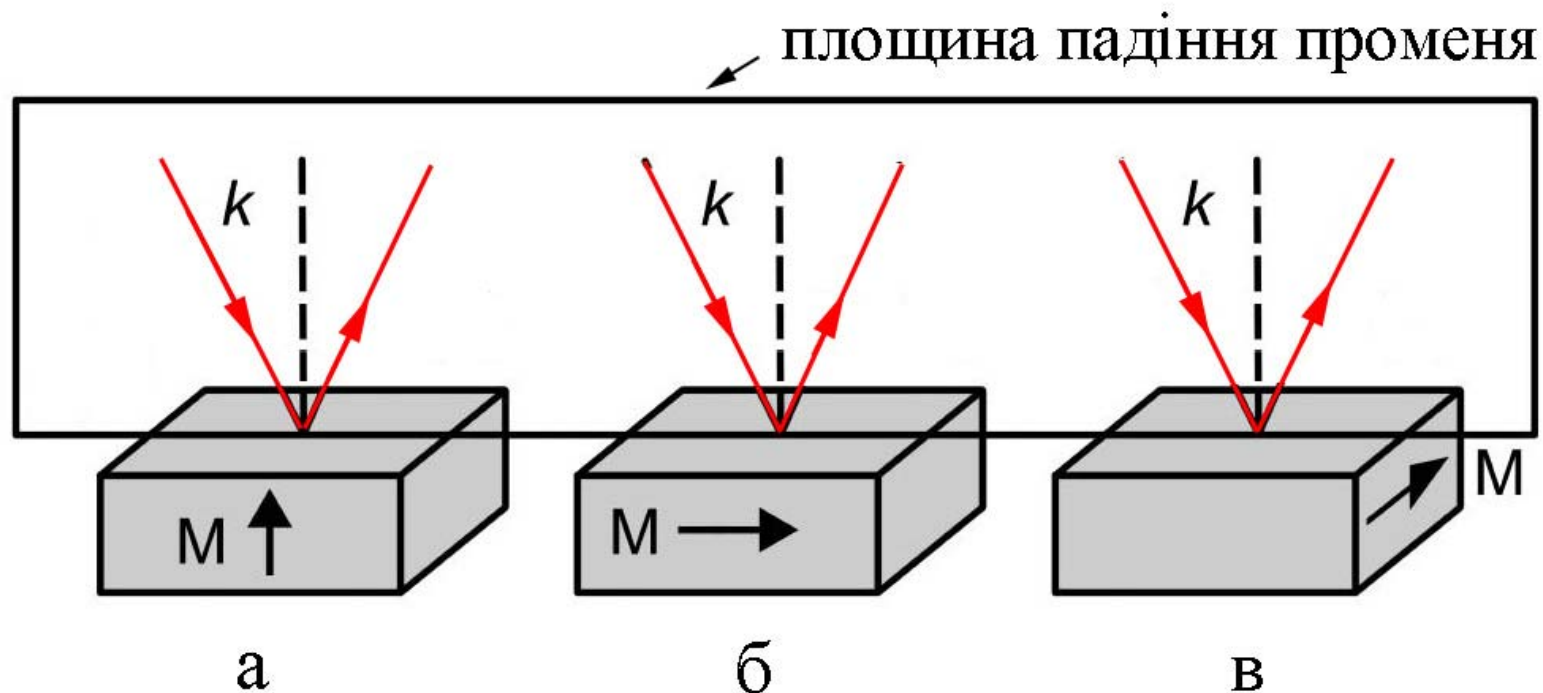


Рис. 86. Типи геометрій вимірювання МОКЕ: перпендикулярна (полярна) (а), поздовжня (меридіональна) (б), поперечна (екваторіальна) (в)

Розробник: Шпетний І.О.

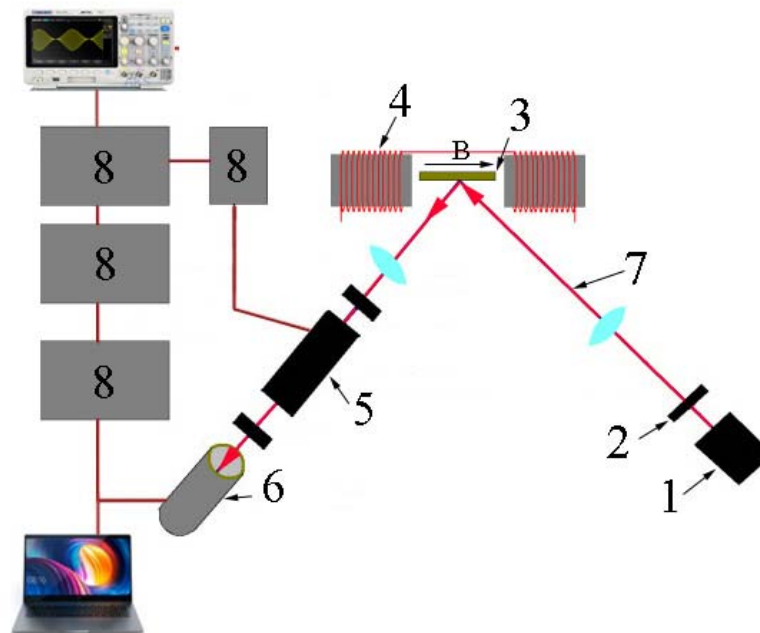
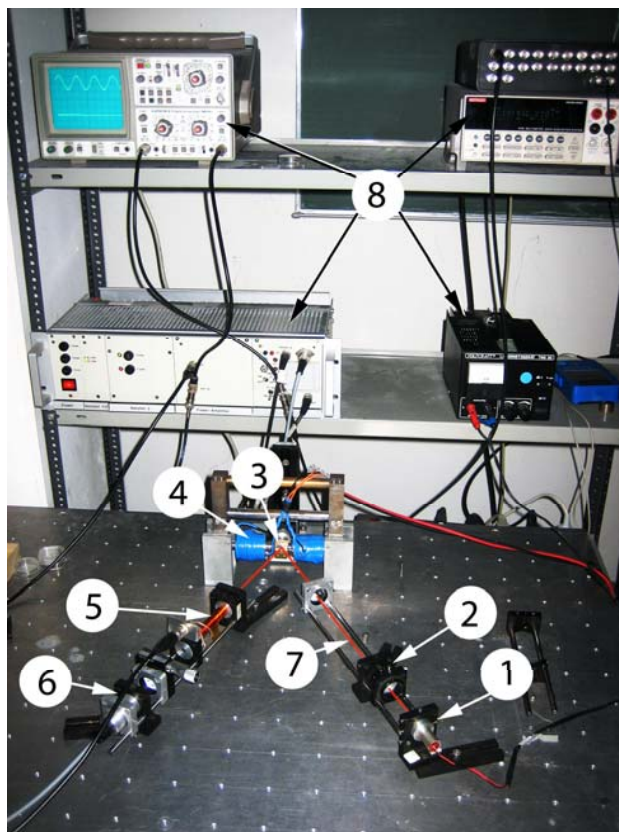


Рис. 87. Зовнішній вигляд (а) та схема (б) приладу для дослідження магнітооптичних властивостей плівкових зразків методом МОКЕ (поздовжня геометрія): 1 – лазер; 2 - поляризатор; 3 – зразок на підкладці; 4 – електромагніт; 5 – Фарадей-модулятор; 6 – фотодетектор; 7 – лазерний промінь

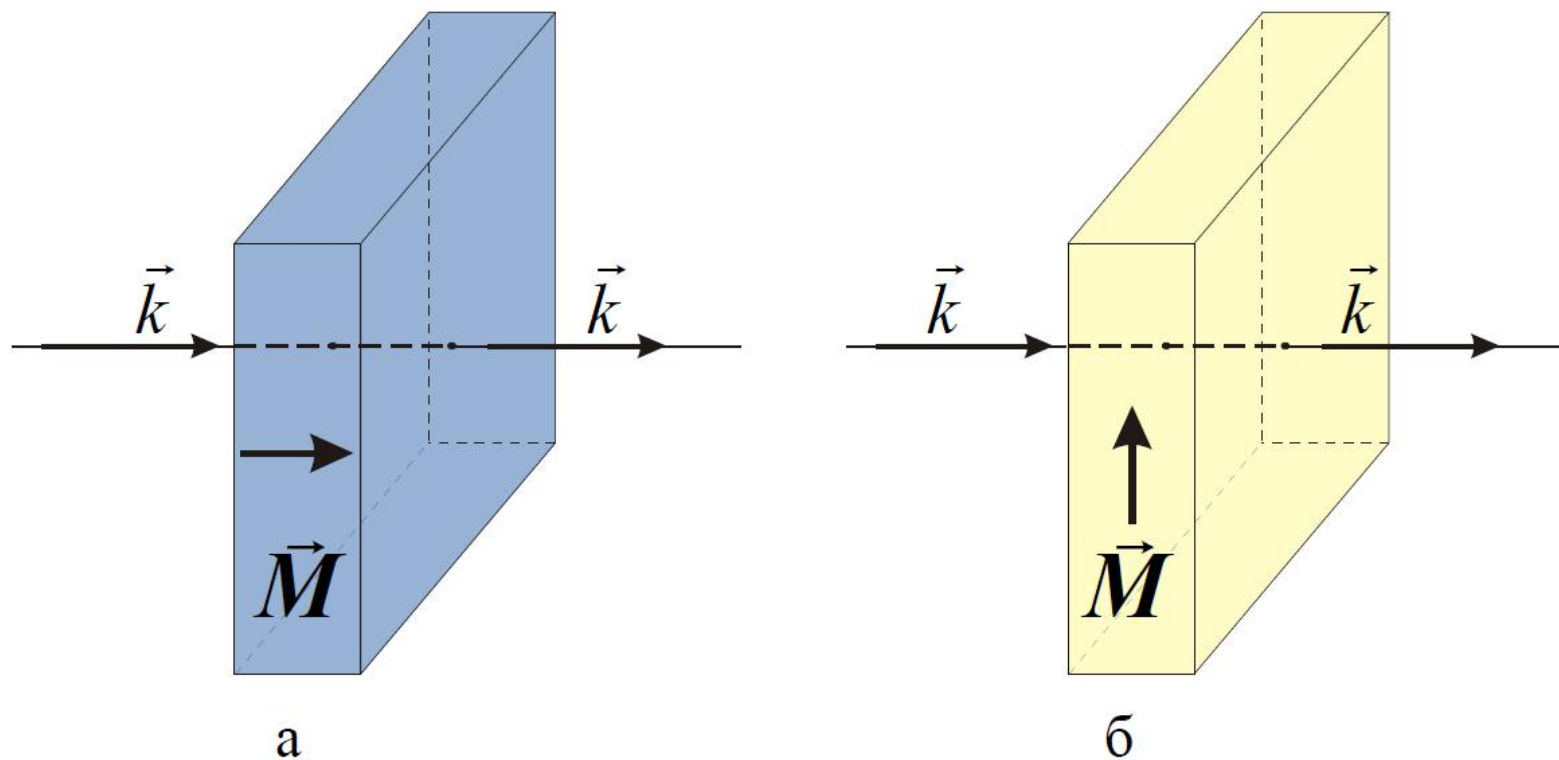


Рис.88. Магнітооптичні ефекти проходження: ефект Фарадея (а) та ефект Фохта(б)