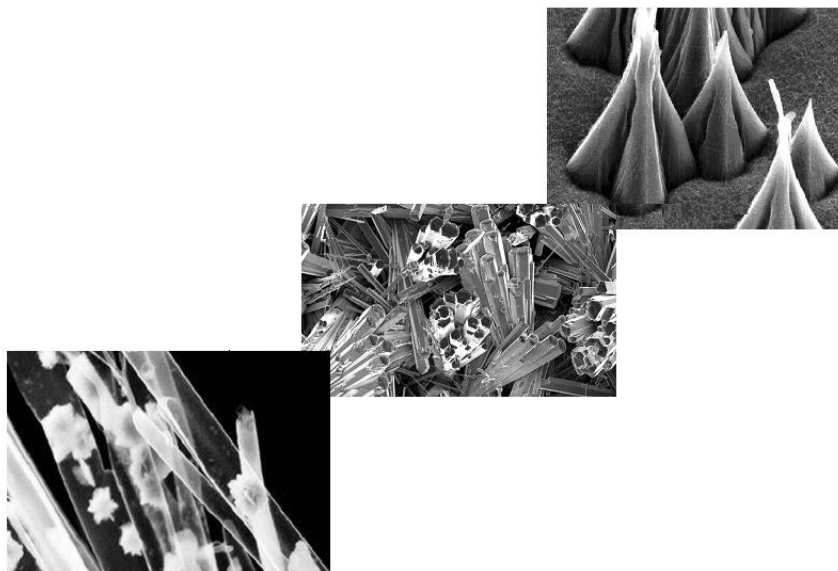


**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, МОЛОДЕЖИ И СПОРТА
УКРАИНЫ**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»**



**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к выполнению лабораторной работы
«ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ»
по курсам
«Введение в нанотехнологии»,
«Технологии и техника наноуровня»,
«Наноматериалы и нанотехнологии»**

Харьков 2011

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, МОЛОДЕЖИ И СПОРТА
УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к выполнению лабораторной работы
«ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ»

по курсам

«Введение в нанотехнологии»,
«Технологии и техника наноуровня»,
«Наноматериалы и нанотехнологии»

для студентов машиностроительных специальностей
дневной и заочной форм обучения

Утверждено
редакционно-издательским
советом университета,
протокол № 1 от 23.06. 11 г.

Харьков 2011

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи «Вивчення структури матеріалів методом електронної мікроскопії» з курсів «Введення до нанотехнологій», «Технології і техніка нанорівня», «Наноматеріали і нанотехнології» для студентів машинобудівних спеціальностей денної та заочної форм навчання / Уклад.: Л.І. Пупань. – Харків: НТУ «ХП», 2011. – 35 с. – Рос. мовою.

Укладач Л.І. Пупань

Рецензент І.М. Пижов

Кафедра «Інтегровані технології машинобудування» ім. М.Ф. Семка

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов изучения структуры материалов является электронная микроскопия.

В данных методических указаниях рассмотрен принцип действия просвечивающих и сканирующих электронных микроскопов и их основные характеристики; указаны параметры структуры, контролируемые методом электронной микроскопии; рассмотрены возможности данной методики при изучении структуры наноматериалов.

В ходе лабораторной работы предполагается выполнение индивидуального практического задания по анализу полученных электронно-микроскопических изображений.

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

- ◆ ознакомиться с физической сущностью методов электронной микроскопии;
- ◆ ознакомиться с устройством и основными характеристиками электронно-оптической системы просвечивающего и сканирующего (растрового) микроскопов;
- ◆ изучить методику подготовки образцов для исследования в электронных микроскопах;
- ◆ рассмотреть возможности электронной микроскопии при изучении наноматериалов.

2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Понятие «структура» кристаллических тел включает в себя следующие детали строения: электронное строение атомов и характер их взаимодействия в кристалле; пространственное положение, размер и форму кристаллитов; протяженность и характер границ зерен; частиц, наличие и плотность дефектов кристаллического строения (вакансий, дислокаций и т.д.); наличие дефектов структуры в виде пор, раковин, трещин, химической неоднородности; проявление текстурированности и т.д.

В зависимости от размеров структурных составляющих и применяемых методов и средств их выявления используют следующие понятия: макроструктура, микроструктура, тонкая структура.

Макроструктуру изучают невооруженным глазом или при небольших увеличениях (до $\times 30$) с помощью лупы. Выявляют следующие параметры: размер и форму крупных кристаллитов; характер излома (хрупкий, вязкий); дефекты различных видов обработки (литья, ОМД, резания, термообработки) – трещины, поры и т.д.

Макроструктуру исследуют непосредственно на поверхности детали, в изломе или образце после полирования и травления специальным раствором.

Микроструктуру изучают с помощью *оптических* или *электронных микроскопов*.

При исследовании материалов с помощью оптического микроскопа используют микрошлифы (образцы шлифуют, полируют, подвергают травлению). Выявляют форму и размер кристаллических зерен; наличие разных по природе кристаллов, их распределение и относительные количества; форму и размер неметаллических включений; наличие текстуры; размер микротрещин и т.д.

Методы электронной микроскопии позволяют выявить особенности зеренной структуры материалов, характер разрушения, структуру границ зерен, наличие дефектов кристаллического строения.

Изучение образцов с помощью электронного просвечивающего микроскопа требует специального приготовления; метод сканирующей электронной микроскопии позволяет наблюдать непосредственно поверхность материалов либо изломы.

Для изучения микроструктуры используют также рентгеноструктурный анализ (позволяет установить фазовый состав, определить величину внутренних напряжений, плотность дефектов кристаллического строения) и рентгеновскую дефектоскопию (позволяет выявить дефекты различных видов технологической обработки) на основе взаимодействия рентгеновских лучей с веществом.

Термин «*тонкая структура*» включает описание расположения частиц (атомов, молекул) в кристалле, электронов в атоме. Именно данный

термин применим к понятию «наноматериалы», к которым относят материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном направлении не превышают 100 нм (от 1 до 100 нм).

Изучают тонкую структуру материалов с помощью методов высоко-разрешающей электронной микроскопии – просвечивающей и сканирующей, а также методов сканирующей зондовой микроскопии, дифракционных методов – рентгенографии, электронографии, нейтронографии, основанных на воздействии коротковолнового ($\lambda = 10^{-10} \dots 10^{-12}$ м) рентгеновского излучения (или волн электронов, нейтронов), других методов.

Принцип действия электронных микроскопов основан на взаимодействии потока ускоренных заряженных частиц – электронов с веществом.

Движение электронов может быть описано как волновой процесс с длиной волны $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$, что в 10^5 раз меньше соответствующего параметра светового излучения (длина волны светового излучения в оптических микроскопах $\lambda = 0,4 \dots 0,8 \text{ мкм}$).

В электронном микроскопе образование контраста изображения обусловлено рассеянием электронов в результате сложного взаимодействия с атомами вещества, что не позволяет трактовать получаемое изображение как прямой снимок объекта. Для правильной расшифровки необходимо знание природы процессов, происходящих при взаимодействии электронов с веществом.

2.1. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

2.1.1. Устройство и принцип работы просвечивающего электронного микроскопа

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) основана на формировании увеличенного изображения объекта потоком электронов, прошедших сквозь объект.

Схема просвечивающего электронного микроскопа (в сравнении с оптическим микроскопом) приведена на рис. 2.1.

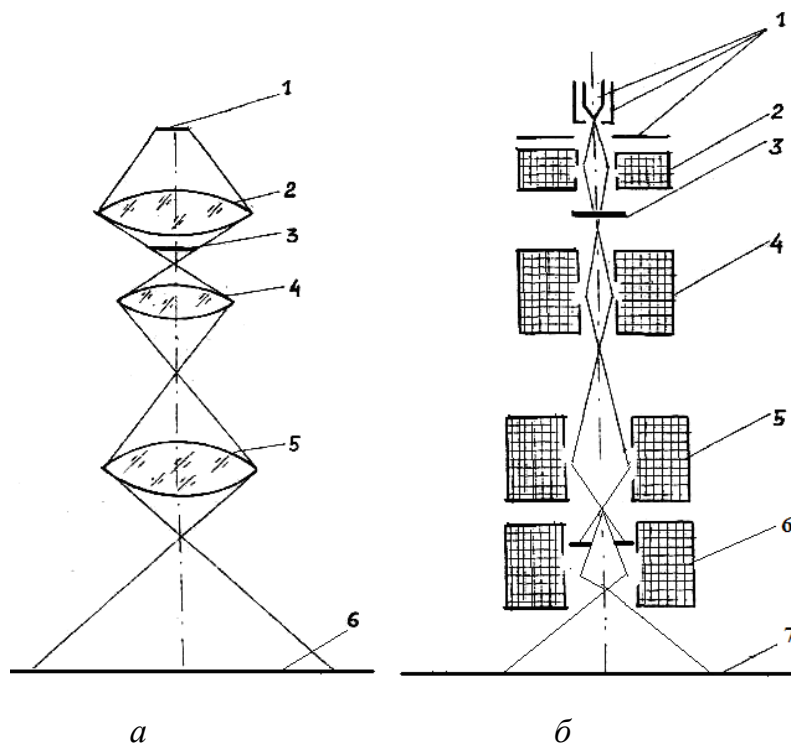


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема оптического и электронного просвечивающего микроскопов:

a - оптический микроскоп:

- 1 – источник освещения;
- 2 – конденсорная линза;
- 3 – объект;
- 4 – объектив;
- 5 – окуляр;
- 6 – изображение

б – просвечивающий электронный микроскоп:

- 1 – электронная пушка;
- 2 – блок конденсорных электромагнитных линз;
- 3 – объект;
- 4 – объективная линза;
- 5 – промежуточная линза;
- 6 – проекционная линза;
- 7 – изображение

Как видно из рис. 2.1, существует определенная аналогия в ходе лучей в оптическом и электронном микроскопе. Существенным отличием является природа излучения (поток заряженных частиц электронов в ПЭМ и электрически нейтральное световое излучение в оптическом микроскопе) и соответственно характер используемых средств управления потоком излучения (стеклянные оптические линзы в оптическом микроскопе и электромагнитные линзы в ПЭМ, рис. 2.2).

Механизмы формирования изображения, а также характеристики систем оптического и электронного микроскопов принципиально отличаются.

Электронный микроскоп, см. рис. 2.1, б, состоит из осветительной системы (электронной пушки), оптической системы (блока электромагнитных линз, предназначенных для изменения траектории движения и фокусировки электронов), системы фоторегистрации изображения (флуоресцирующего экрана и фотомагазина с фотопластинками; в современных моделях микроскопов для регистрации изображения используют цифровые фото- и кинокамеры), системы электропитания и вакуумной системы.

Электронная пушка 1 является источником формирования электронного пучка. Она состоит из V-образного вольфрамового катода, анода в виде диска и фокусирующего электрода цилиндрической формы.

При нагреве до $T \sim 2700 \text{ K}$ вольфрамовый электрод в результате явления термоэлектронной эмиссии испускает электроны, которые ускоряются мощным электрическим полем (напряжение U между катодом и анодом, создаваемое с помощью специального высоковольтного блока, составляет от 50 кВ до 5 МВ в современных сверхвысоковольтных микроскопах).

С помощью блока конденсорных электромагнитных линз 2 поток электронов фокусируется на объекте 3 в пятно диаметром от 1 до 20 мкм.

Часть электронов, прошедших сквозь объект, фокусируется с помощью электромагнитных линз – объективной 4, промежуточной 5 и проекционной 6 на флуоресцирующий экран 7, который светится под воздействием электронов. Конечное изображение создает проекционная линза.

Общее увеличение электронного микроскопа формируется объективной, промежуточной и проекционной линзами.

Схема и принцип работы электромагнитных линз приведены на рис. 2.2.

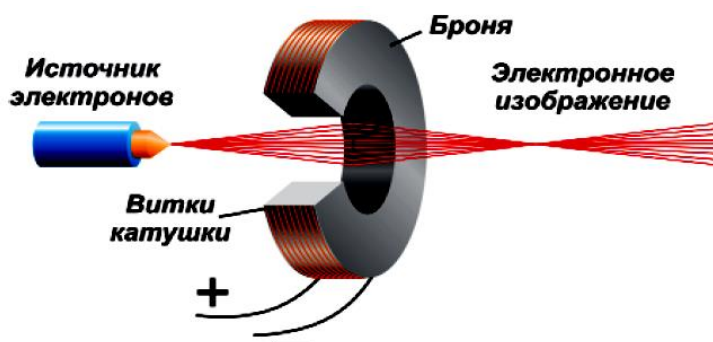


Рисунок 2.2 – Электромагнитная линза: витки проводов катушки, по которым проходит ток, фокусируют пучок так же, как стеклянная линза фокусирует световой пучок

Магнитное поле катушки действует как собирающая или рассеивающая линза. Для концентрации магнитного поля катушку закрывают магнитной «броней» из специального никель-кобальтового сплава, оставляя лишь узкий зазор во внутренней части.

На практике увеличение ПЭМ определяют по градуировочным кривым, рис. 2.3, используя значение устанавливаемого ускоряющего напряжения и силы тока, проходящего через проекционную линзу (регистрируется на приборе пульта управления).

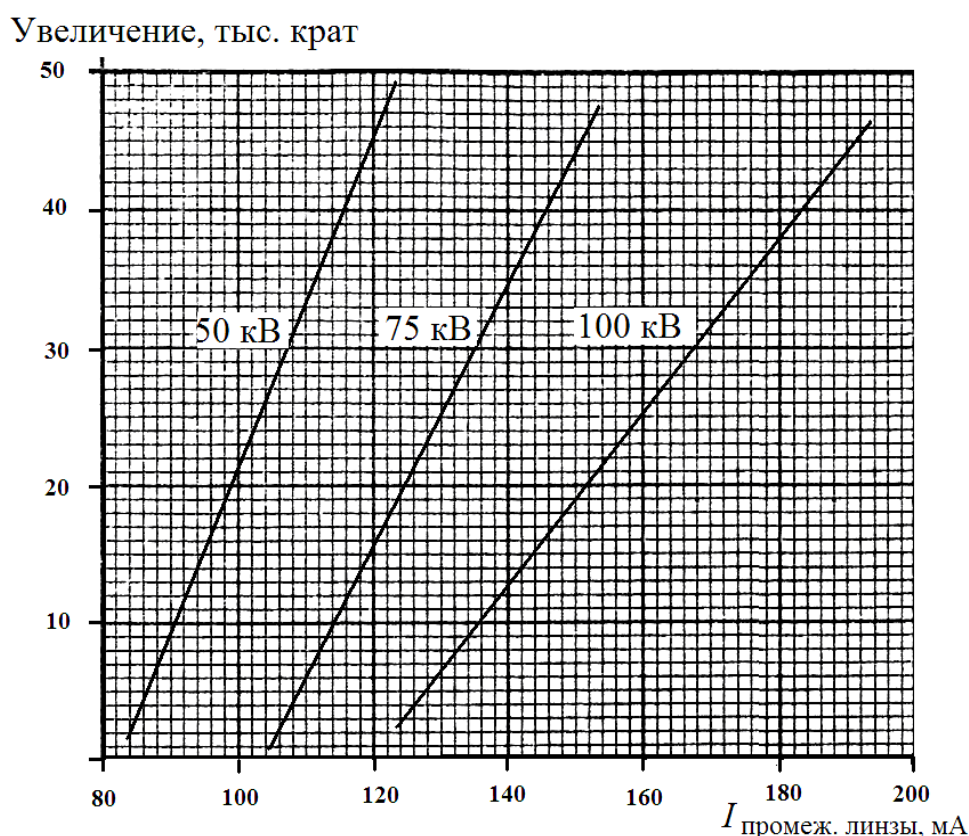


Рисунок 2.3 – Градуировочные кривые для определения увеличения ПЭМ

Толщина объектов, которые можно "просветить" электронным пучком, определяется ускоряющим напряжением U и изменяется от $10 \dots 1000 \text{ \AA}$ ($U = 50 \dots 150 \text{ кВ}$) до 10 мкм ($U = 0,3 \dots 5 \text{ МВ}$).

Электронный просвечивающий микроскоп может также работать в режиме *электронографа* – прибора, позволяющего исследовать атомно-кристаллическое строение твердых тел (например, определять тип кристаллической решетки) на основе дифракции (рассеяния) образцом электронов.

При прохождении через вещество электроны, обладающие, как известно, волновыми свойствами, взаимодействуют с атомами вещества, в результате чего образуются дифрагированные пучки, интенсивность и расположение которых связано с атомной структурой образца. Получаемое при этом изображение называют электронограммой.

Обработка электронограммы позволяет рассчитать межплоскостные расстояния кристаллической решетки, т.е. идентифицировать материал; определить наличие текстуры; оценить размер зерна и определить присутствие фазы в моно- или поликристаллическом состоянии и т.д.

Для работы в режиме электронографа пучок ускоренных электронов, формируемый электронной пушкой ПЭМ, направляется электромагнитными линзами на объект, рассеивается, дифракционная картина (электронограмма) формируется с помощью промежуточной линзы (без участия проекционной) и наблюдается на флуоресцирующем экране.

При исследовании объектов с помощью ПЭМ в колонне микроскопа, рис. 2.4, создается «высокий» вакуум ($\sim 10^{-3} \dots 10^{-5}$ Па), поскольку наличие газа в камере приводит к рассеянию и ослаблению электронного пучка. Создание вакуума осуществляется системой вакуумных насосов (предварительного вакуума – с помощью форвакуумного насоса и окончательного – с помощью диффузионного насоса).

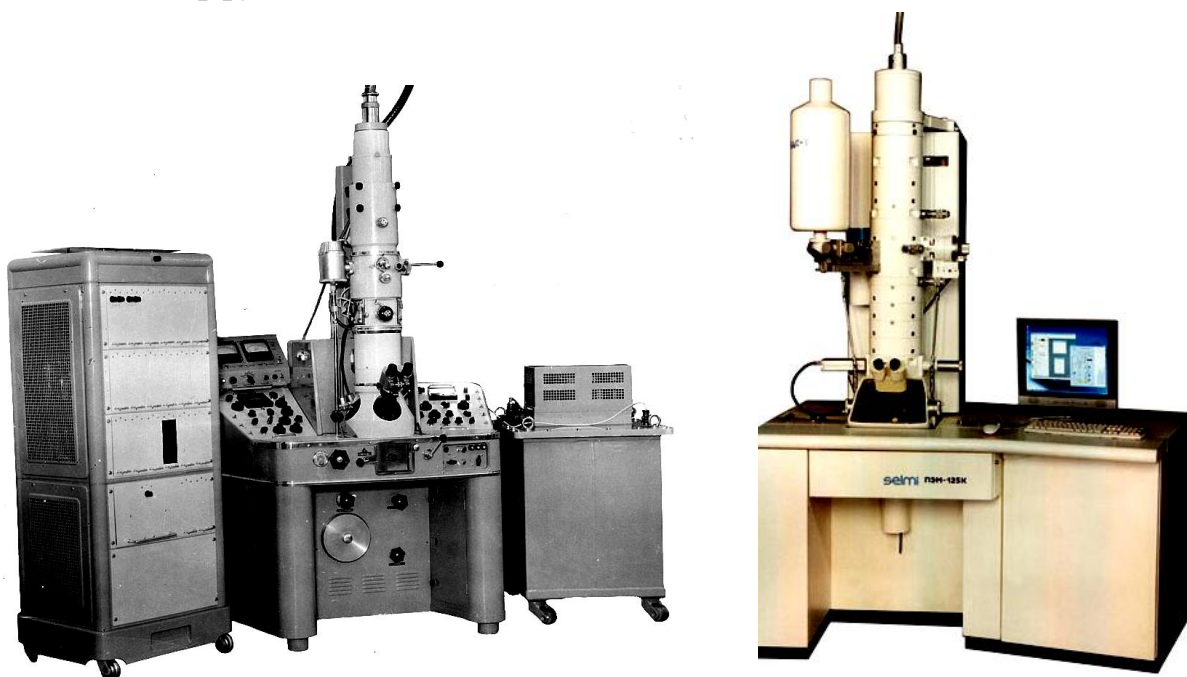


Рисунок 2.4 – Общий вид просвечивающих электронных микроскопов:
а – УЭМВ-100К (используется в работе); *б* – ПЭМ -125К

2.1.2. Основные характеристики ПЭМ

Основными характеристиками любой оптической системы микроскопов являются: разрешающая способность (предельное разрешение), увеличение, глубина резкости.

♦ **Разрешающая способность, или предельное разрешение d** является основным рабочим параметром оптических приборов.

Разрешающая способность – это величина, обратная тому наименьшему расстоянию (предельному разрешению), на котором два соседних элемента структуры еще могут восприниматься как отдельные на сформированном в микроскопе изображении. Предельное разрешение глаза человека 0,1...0,2 мм. Предельное разрешение оптической системы d определяется, прежде всего, длиной волны используемого излучения:

$$d = \lambda / (n \cdot \sin\alpha), \quad (1)$$

где λ - длина волны используемого излучения; для света $\lambda = 0,4... 0,8$ мкм, для потока электронов $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$;

n – показатель преломления среды, для воздуха $n = 1$;

α – угловая апертура объектива (угол между крайними лучами конического пучка, входящего в систему).

Для светового микроскопа $d = 0,1...0,2$ мкм, т.е. разрешающая способность светового микроскопа в 10^3 раз превышает разрешающую способность человеческого глаза. У ПЭМ предельное разрешение составляет $2...8 \text{ \AA}$, т.е. в 10^3 раз превышает аналогичный показатель для световой оптики.

Электронный микроскоп, благодаря высокой разрешающей способности, позволяет наблюдать тонкие особенности и детали структуры микрообъектов на атомно-молекулярном уровне.

♦ **Увеличение оптических систем M** определяется произведением увеличений линз. Так, общее увеличение оптического микроскопа M определяется произведением увеличения объектива $M_{об}$ на увеличение окуляра $M_{ок}$ ($M = M_{об} \cdot M_{ок}$) и составляет 44...2000 (полезное увеличение M_n составляет 500...1000). Общее увеличение ПЭМ, равное произведению увеличений используемых электромагнитных линз, составляет 300...500000.

♦ **Глубина резкости h** – это наибольшее расстояние между двумя точками объекта, лежащими в разных плоскостях, изображение которых достаточно резкое. Для световой оптики $h = 0,2 \dots 0,4$ мкм. Глубина резкости в просвечивающей электронной микроскопии не является величиной постоянной, определяется условиями съемки и, прежде всего, реализуемым предельным разрешением ($h \sim d$). Например, при $d = 100 \text{ \AA}$ $h = 4$ мкм, при $d = 10 \text{ \AA}$ глубина резкости в ПЭМ составляет 0,4 мкм.

2.1.3. Методика подготовки объектов исследования

В просвечивающей электронной микроскопии существует несколько методик исследования, отличающихся способом подготовки объектов и характером получаемой информации.

Наиболее информативным является **прямой метод**, который заключается в непосредственном изучении структуры исследуемого материала в виде тонкой пленки или фольги толщиной, прозрачной для пучка электронов. В этом случае исследуемый объект и просвечиваемый препарат идентичны с точки зрения химического состава и кристаллической структуры.

При исследовании массивных материалов применяют различные методы утонения (например, получение тонких срезов, утонение механическим, электрохимическим методом, ионной бомбардировкой и т.д.).

Прямой метод наиболее приемлем для изучения структуры тонких пленок, полученных различными методами осаждения. Он позволяет исследовать многие параметры структуры: установить тип кристаллической решетки материала; определить фазовый состав локальных областей; получить данные о природе, геометрических размерах и количестве структурных составляющих.

Применение больших увеличений при прямом электронно-микроскопическом исследовании позволяет изучать структуру на субмикроруровне – выявлять дефекты кристаллического строения, например, дислокации, дефекты упаковки, и оценивать их вклад в изменение механических свойств.

Приготовление объектов для прямого исследования является достаточно трудоемкой, не всегда осуществимой и целесообразной операцией.

Например, при исследовании неровностей поверхности исследуемые

особенности объекта в процессе препарирования могут подвергнуться изменению или разрушению.

Поэтому в ряде случаев более оправдано применение менее трудоемкого и более простого метода ПЭМ – *косвенного (метода реплик)*.

Реплика - это прозрачная для электронов пленка вещества, отличного от материала объекта, которая является отпечатком-слепком поверхности и сама служит объектом исследования в электронном микроскопе.

Исследуемый объект перед получением реплики должен быть подготовлен таким образом, чтобы по рельефу его поверхности (а, следовательно, по рельефу реплики) можно было судить об исследуемом свойстве объекта, например, о структуре металлического сплава. Для этого применяют разнообразные методы травления шлифов или получение свежих поверхностей излома. Толщина реплики должна быть $\sim 0,01$ мкм.

Субмикроскопический рельеф поверхности объекта вызывает локальные изменения толщины просвечиваемой реплики, рис. 2.5, что, в свою очередь, влияет на количество электронов, прошедших сквозь объект, и, следовательно, на контраст изображения, см. рис. 2.5. На основе анализа контраста могут быть сделаны выводы о геометрии поверхности, а по ней – соответствующие выводы о структуре объекта.

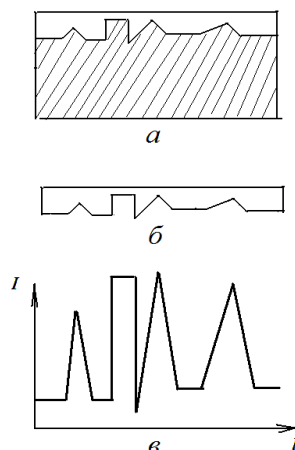


Рисунок 2.5 – Формирование контраста изображения в ПЭМ:

а – объект с нанесенной на поверхность репликой;

б – реплика, отделенная от поверхности;

в – интенсивность излучения потока электронов, прошедших через реплику

Реплику с поверхности определенного объекта можно получить разными способами. В соответствии с этим различают:

♦ *одноступенчатые реплики*: лаковые (получают нанесением на поверхность исследуемого материала лака, например, раствора коллодия в

амилацетате, и последующего отделения ее от поверхности с помощью клейкой бумаги, технического желатина); напыленные (получают осаждением углерода путем распыления угольных электродов, смешанных слоев металла и углерода); окисные реплики (получают окислением материала объекта). Обычно предварительно на реплику в вакууме напыляется под скользящим (малым к поверхности) углом слой сильно рассеивающего электроны тяжелого металла (например, платины Pt), оттеняющего выступы и впадины геометрического рельефа;

♦ *двух- и многоступенчатые реплики.* Методика основана на том, что с исследуемой поверхности сначала снимают толстые первичные реплики, непрозрачные для электронов – матрицы (например, из раствора лака, но более вязкого и густого, чем в методике одноступенчатых реплик). Далее на эти реплики наносят вторичные реплики малой толщины (например, углеродные), прозрачные для электронов, которые и являются объектами исследования (при отделении от матрицы, например, растворением лака в ацетоне). Основным требованием к материалу первичной реплики является химическая нейтральность к исследуемому материалу. В качестве материала первичных реплик может быть применен лак, раствор полистирола в бензоле, раствор желатина в воде и т.д.

Некоторые типы реплик приведены на рис. 2.6.

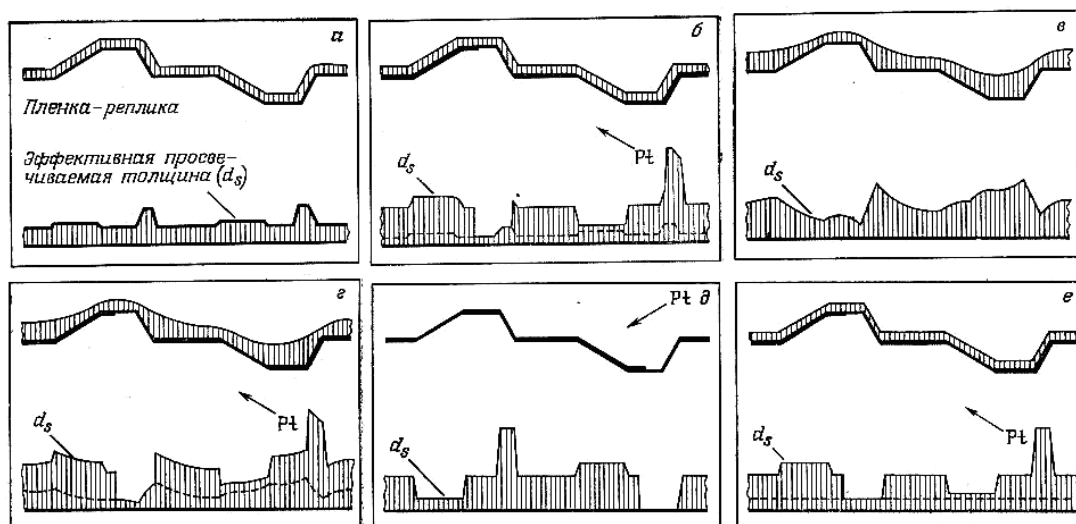


Рисунок 2.6 – Важнейшие типы реплик и соответствующее им распределение контраста:

a – пленка равной толщины (окисная или углеродная); *б* – двойной слой: пленка равной толщины, оттененная косонапыленным слоем, например, углеродом или платиной; *в* – лаковая пленка; *г* – двойной слой: косонапыленный слой платины на лаковой пленке; *д* – косонапыленный слой; *е* – двойной слой: лаковая пленка на косонапыленном слое

Существует еще одна методика в ПЭМ, занимающая промежуточное положение между прямым и косвенным методом, – **метод реплик с экстракцией (полупрямой метод)**. Он заключается в том, что полученный отпечаток содержит экстрагированные, т.е. извлеченные частицы реального материала. Метод позволяет провести сопоставление поверхностного субмикрорельефа с реальной структурой материала, т.е. получить изображение и дифракционную картину – электронограмму (режим микродифракции).

2.1.4. Задачи, решаемые с помощью ПЭМ

Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет изучать внутреннюю структуру исследуемых *металлов и сплавов*, в частности:

- определять тип и параметры кристаллической решетки материала;
- изучать строение границ зерен;
- определять кристаллографическую ориентацию отдельных зерен, субзерен;
- определять углы разориентировки между зернами, субзернами;
- изучать плотность и распределение дефектов кристаллического строения (дислокаций, дефектов упаковки) в материалах изделий;
- изучать процессы структурных и фазовых превращений в сплавах;
- изучать влияние на структуру конструкционных материалов технологических факторов (прокатки,ковки, сварки, механической обработки);
- исследовать структуру функциональных покрытий и т.д.

Просвечивающая электронная микроскопия применяется также для анализа структуры полупроводниковых материалов, минералов, биологических объектов, химических веществ, в судебной экспертизе и т.д.

Для изучения жидких и газообразных объектов, неустойчивых к воздействию вакуума (в т.ч. биологических препаратов) применяют специальные приставки – газовые микрокамеры. При исследовании биологических, полупроводниковых, полимерных материалов тщательно выбирают режим работы ПЭМ, обеспечивающий минимальную дозу радиационного воздействия.

Наряду с исследованием статических, т.е. не изменяющихся во времени

объектов, ПЭМ дает возможность изучать различные процессы в динамике, например, рост пленок, деформацию кристаллов, изменение структуры под воздействием электронного облучения и т.д.

2.1.5. Примеры изображений, полученных с помощью электронной микроскопии

◆◆◆ *Изображения, полученные с помощью прямого метода, рис. 2.7.*

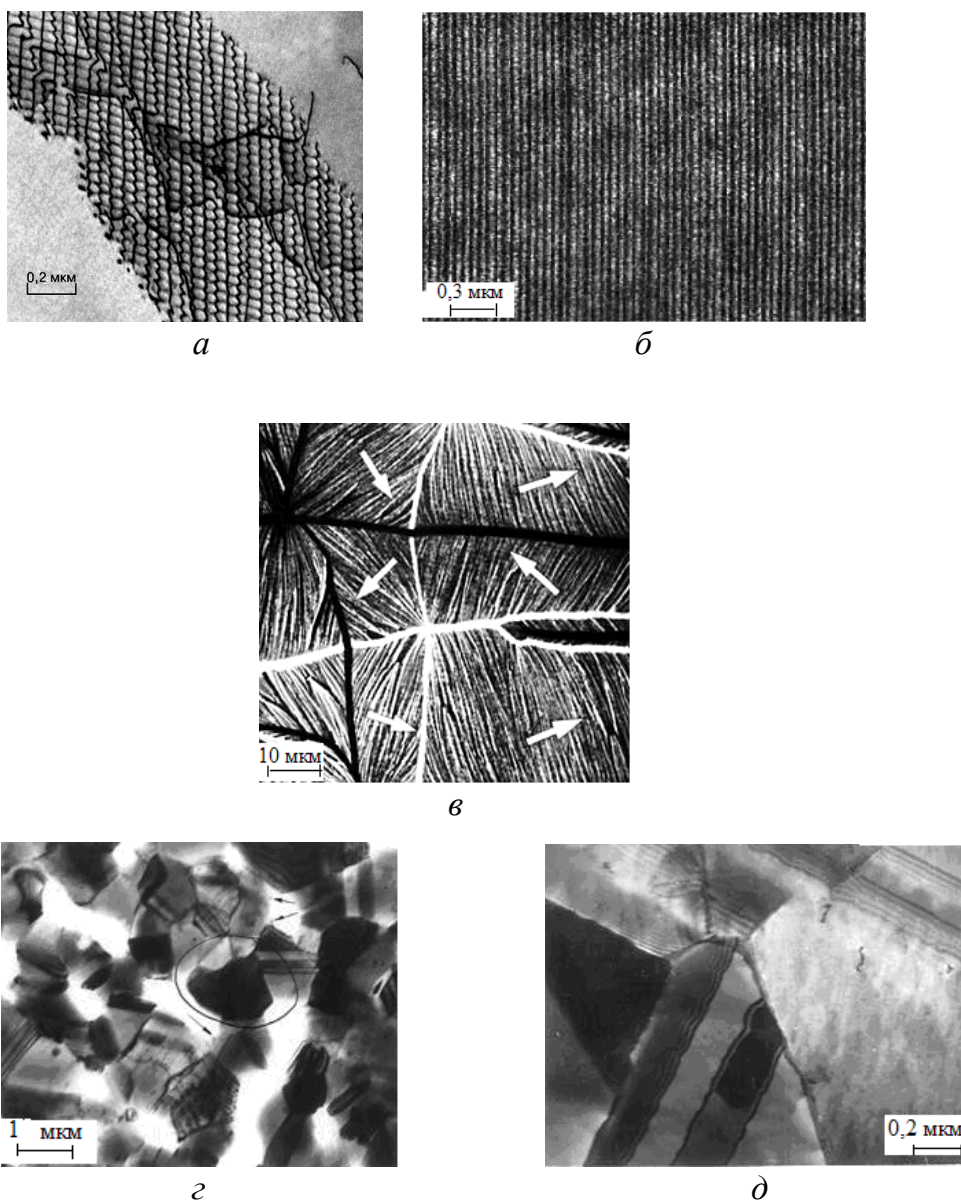


Рисунок 2.7 – Примеры изображений, полученных с помощью ПЭМ (прямой метод):

- а* – изображение сетки дислокаций в деформированной молибденовой фольге;
- б* – кристаллическая решетка золота (расстояние между плоскостями $2,04 \text{ \AA}$);
- в* – доменная структура пленки пермаллоя;
- г, д* – зеренная структура пленки никеля

◆◆◆ Электронограммы, полученные при работе электронного микроскопа в режиме электронографа, рис.2.8.

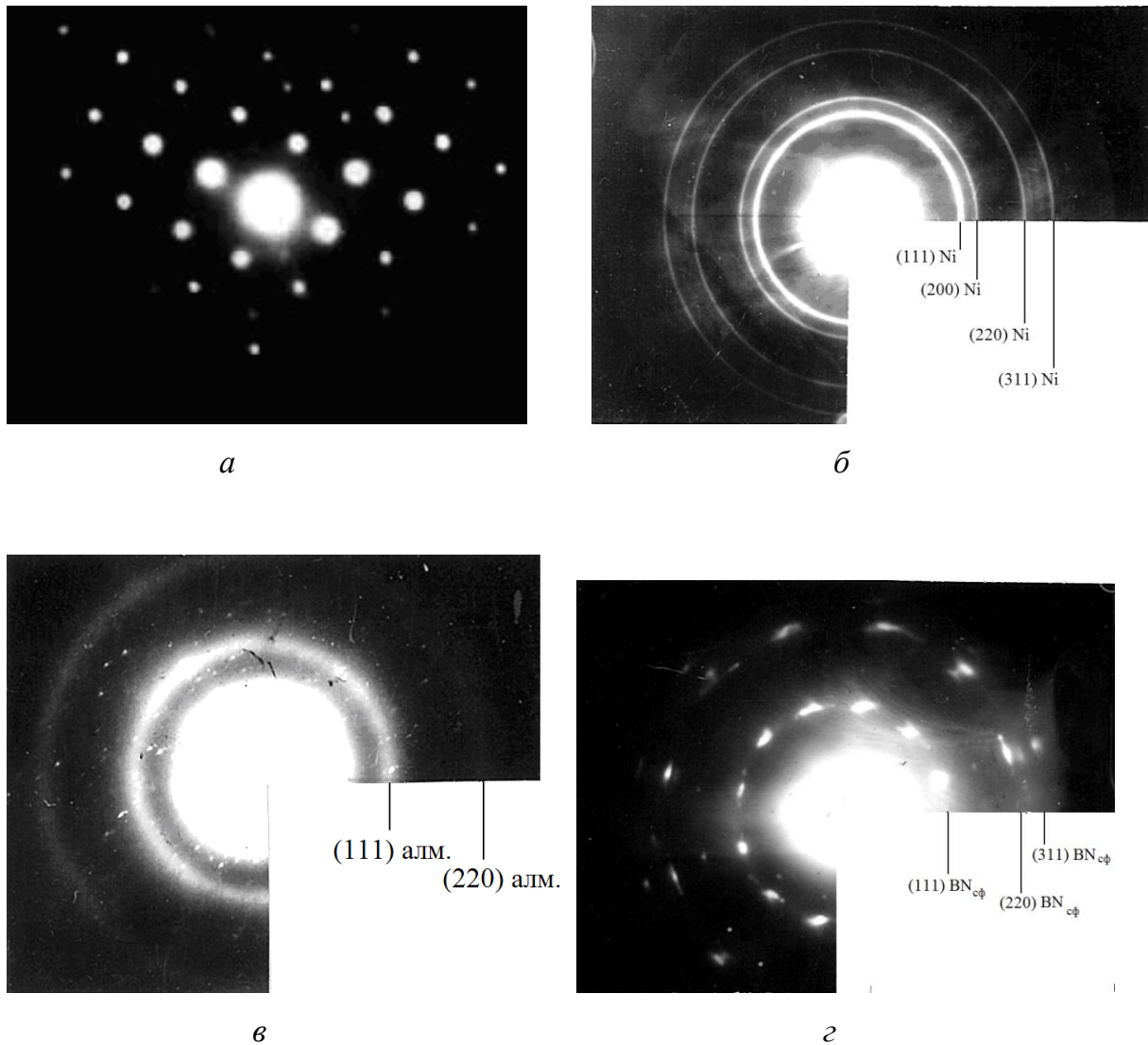


Рисунок 2.8 – Электронограммы различных материалов:

- a* – монокристалл алмаза;
- б* – поликристаллическая пленка никеля (используется в качестве эталона);
- в* – мелкокристаллическая структура алмаза после механической обработки;
- г* – появление текстурных максимумов (результат механической обработки) на электронограмме поликристалла на основе нитрида бора

◆◆◆ *Изображения, полученные с помощью косвенного метода (метода реплик), рис. 2.9.*

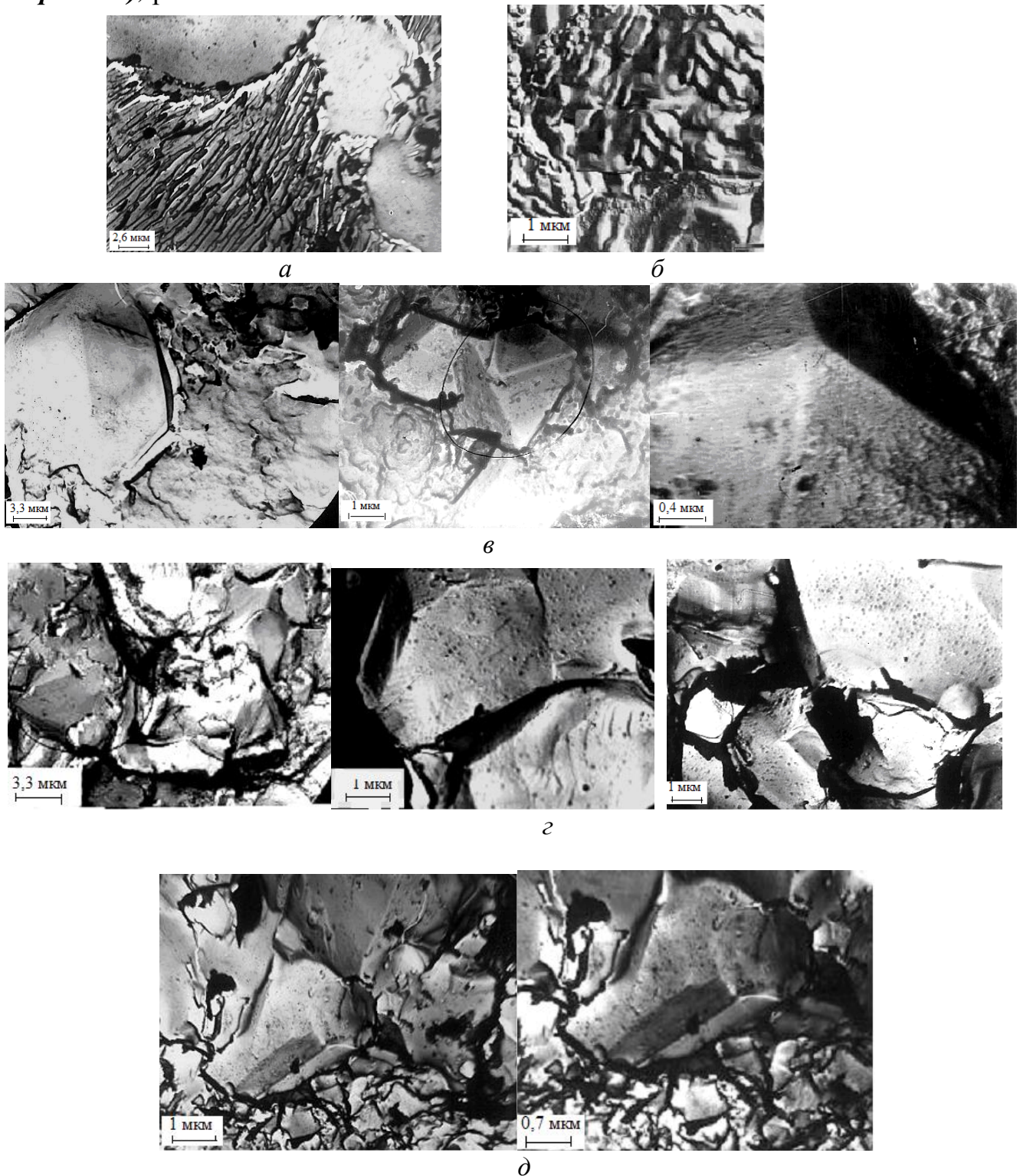


Рисунок 2.9 – Примеры изображений, полученных с помощью ПЭМ (косвенный метод): *а* - поверхность углеродистой стали 45; *б* – поверхность латуни; *в* – структура алмазного круга ACB 160/125 MB1 100 % (алмазное зерно в связке); *г* - структура изломов сверхтвердых поликристаллических материалов на основе алмаза и нитрида бора; *д* – структура переходной зоны алмаз-твердый сплав (двухслойные алмазные пластины)

◆◆◆ *Изображения, полученные с помощью метода реплик с экстракцией*, рис. 2.10.

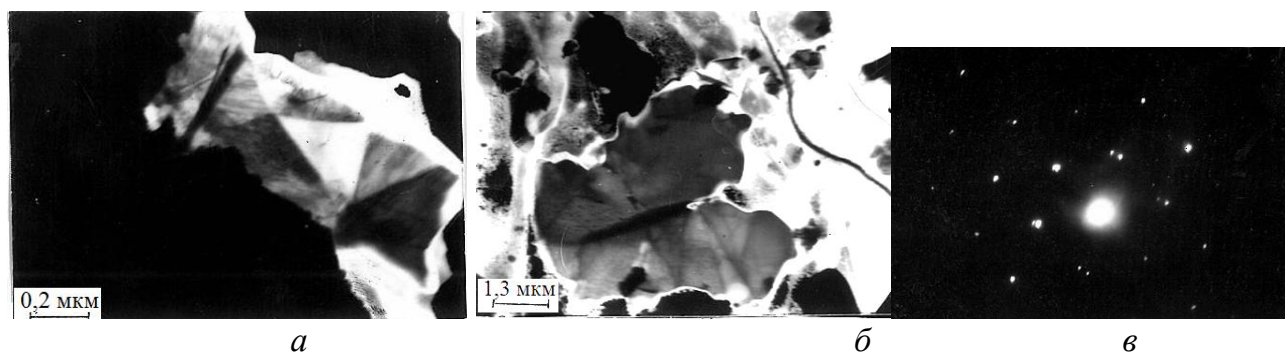


Рисунок 2.10 – Примеры изображений, полученных с помощью ПЭМ (метод реплик с экстракцией):
a, б – изображения частицы нитрида бора $\text{BN}_{\text{сф}}$ и ее дифракционная картина (*в*)

2.2. СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

2.2.1. Устройство и принцип работы сканирующего (растрового) электронного микроскопа

При взаимодействии электронного зонда с образцом, помимо прошедшего рассеянного излучения, используемого в просвечивающей электронной микроскопии, формируются и другие виды излучения, рис.2.11, наиболее информативными из которых являются:

- *вторичные электроны* генерируются тонкими приповерхностными слоями (~ нескольких нанометров); они весьма чувствительны к состоянию поверхности, *этот вид излучения несет информацию о рельефе поверхности;*

- *отраженные электроны* – электроны, отраженные от образца упругим рассеянием (глубина генерации ~ нескольких микрометров). Интенсивность сигнала напрямую связана со средним атомным номером исследуемой области образца, поэтому *кроме информации о морфологии поверхности данный вид излучения содержит информацию и о составе;*

- *характеристическое рентгеновское излучение* – излучение, генерируемое в случаях, когда электронный луч «выбивает» электроны с

внутренних оболочек атомов образца, заставляя электроны переходить с более высокого энергетического уровня на нижний с испусканием кванта рентгеновского излучения. *Анализ спектра позволяет определять элементный состав микрообъемов образца.*

Каждое из этих видов излучения может регистрироваться специальным детектором и использоваться для получения информации о структурном состоянии определенного слоя поверхности материала.

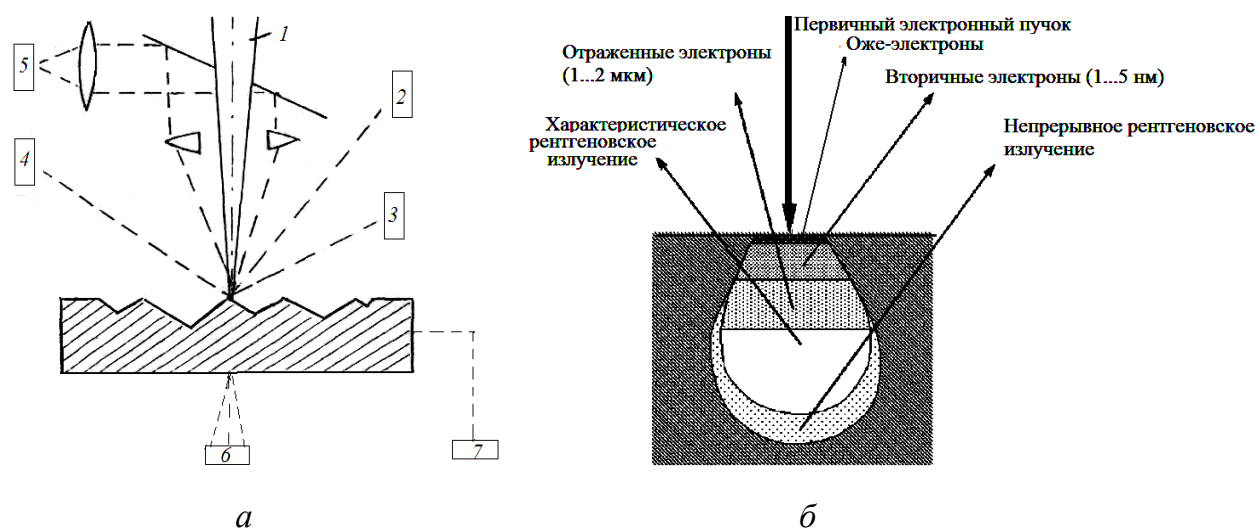


Рисунок 2.11 – Схема регистрации информации об объекте в сканирующем электронном микроскопе (а) и глубина областей, генерирующих некоторые виды излучения (б):

- 1 – первичный пучок электронов; 2 – детектор вторичных электронов;
- 3 – детектор рентгеновского излучения;
- 4 – детектор отраженных электронов; 5 – детектор светового излучения;
- 6 – детектор прошедших электронов; 7 – детектор поглощенных электронов

На регистрации этих сигналов основана сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ или РЭМ, в англоязычной литературе – *SEM*), основным достоинством которой является высокая информативность, обусловленная возможностью наблюдать изображение, используя сигналы различных детекторов.

Наиболее распространенные исследования в СЭМ связаны с использованием вторичных электронов, что объясняется максимальной разрешающей способностью при работе в данном режиме (исследуют микро-рельеф поверхности), а также с регистрацией рентгеновского характеристи-

ческого излучения, рис. 2.12 (исследуют распределение химического состава по сечению объекта, проводят локальный качественный и количественный химический анализ объекта с чувствительностью $\sim 10^{-11}$ г).

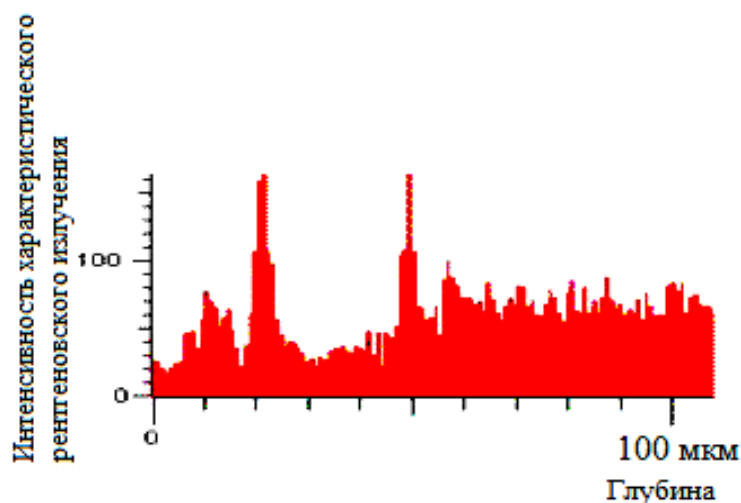


Рисунок 2.12 – Регистрация распределения содержания элемента (по интенсивности рентгеновского характеристического излучения) по сечению образца

РЭМ применяют также для изучения различных технологических процессов (например, дефектов микросхем), для анализа биологических объектов и т.д.

Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа приведена на рис. 2.13, общий вид – на рис. 2.14.

Поток электронов формируется осветителем – электронной пушкой 1 (ускоряющее напряжение в СЭМ составляет $U = 1 \dots 50$ кВ). С помощью блока электронных линз 2 электроны фокусируются на поверхности образца 3 в пятно (электронный зонд) диаметром $\Phi \sim 1$ мкм. С помощью отклоняющей катушки 4 происходит сканирование электронного зонда по поверхности объекта. Электронное пятно, двигаясь по поверхности, образует на ней систему строк – растр. Возникающее в результате взаимодействия электронного пучка с исследуемым материалом излучение с помощью детектора 5 преобразуется в электрический сигнал, который подается на управляющий электрод электронно-лучевой трубки 7.

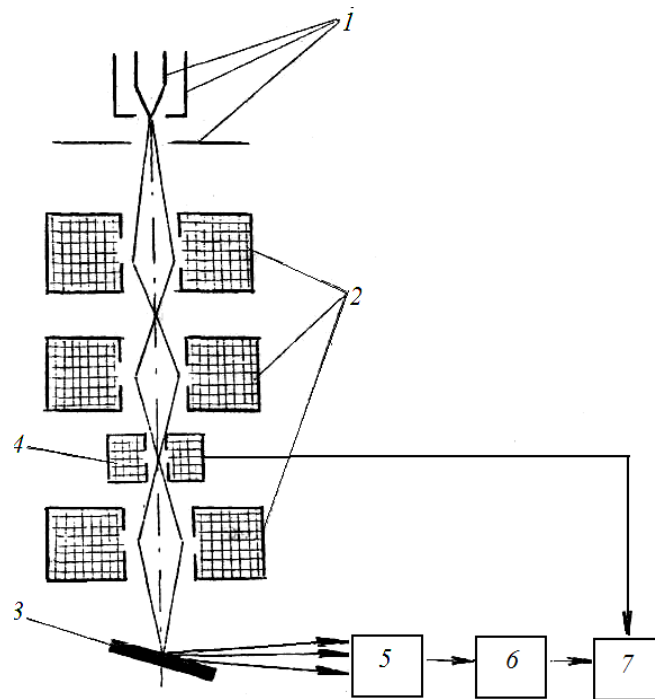


Рисунок 2.13 – Принципиальная схема сканирующего (растрового) электронного микроскопа:

- 1 – электронная пушка; 2 – блок электромагнитных линз;
 3 – объект исследования; 4 – отклоняющая катушка; 5 – детектор;
 6 – фотоумножитель; 7 – электронно-лучевая трубка

Отклонение электронного луча на экране электронно-лучевой трубки осуществляется синхронно с движением электронного зонда по поверхности объекта, что позволяет на экране наблюдать увеличенное изображение поверхности исследуемого материала.

Полезное увеличение в СЭМ составляет 15...50000. Разрешающая способность в СЭМ ниже, чем в ПЭМ, и составляет 30...200 А°. Глубина резкости в РЭМ ~ 0,6...0,8 мм.

Важное преимущество СЭМ – возможность исследования реальных объектов без специального препарирования, незаменимость при анализе грубых поверхностей с развитым микрорельефом и изломов благодаря большой глубине резкости и возможности получать четкие изображения с характерным трехмерным эффектом.



а



б

Рисунок 2.14 – Общий вид (*а*) и рабочая колонна (*б*) РЭМ (СЭМ)

В современных СЭМ конструкция колонны предусматривает установку различных приставок для получения дополнительной информации о материалах.

Так, приставки для анализа характеристического рентгеновского излучения служат для оценки химического состава материала, в том числе его локальных областей.

Катодолюминисценция позволяет определять включения и фазовый состав неметаллических и полупроводниковых материалов.

Анализ потока прошедших через образец электронов дает представление о структуре фольг, пленок, слоев, нанообъектов подобно тому как это делается в просвечивающем электронном микроскопе (просвечивающий растровый микроскоп – ПРЭМ).

Сканирующие электронные микроскопы позволяют регистрировать магнитные поля и выявлять доменную структуру.

Специальные камеры для образцов дают возможность монтировать в них приспособления для проведения различных испытаний.

Большая глубина резкости позволяет исследовать кинетику процессов в образце под действием механических нагрузок, магнитного и электрического полей, химических реактивов, нагрева и охлаждения. В настоящее время для РЭМ может быть использовано до 60 приставок различного функционального назначения.

В серийно выпускаемых различными фирмами сканирующих микроскопах, см. Приложение 1, предусмотрены пакеты программного обеспечения для управления прибором, реконструкции строения объектов, автоматического препарирования образцов, обработки изображений и результатов исследования и т.д.

2.2.2. Задачи, решаемые с помощью РЭМ

Метод растровой (сканирующей) электронной микроскопии позволяет изучать следующие особенности структуры материалов:

- определять зеренную структуру (форму и размер зерен);
- изучать строение границ зерен;
- изучать поверхностную топографию, в том числе материалов с «грубым» поверхностным рельефом;
- изучать изломы образцов различных материалов и характер разрушения (хрупкое, вязкое);
- исследовать границы раздела в слоистых материалах;
- изучать характер распределения отдельных элементов на поверхности и в объеме материалов;
- проводить анализ структуры полимерных, биологических материалов и т.д.

2.2.3. Примеры изображений, полученных с помощью РЭМ (СЭМ)

На рис. 2.15, 2.16 приведены некоторые примеры изображений, полученных с помощью СЭМ (РЭМ).

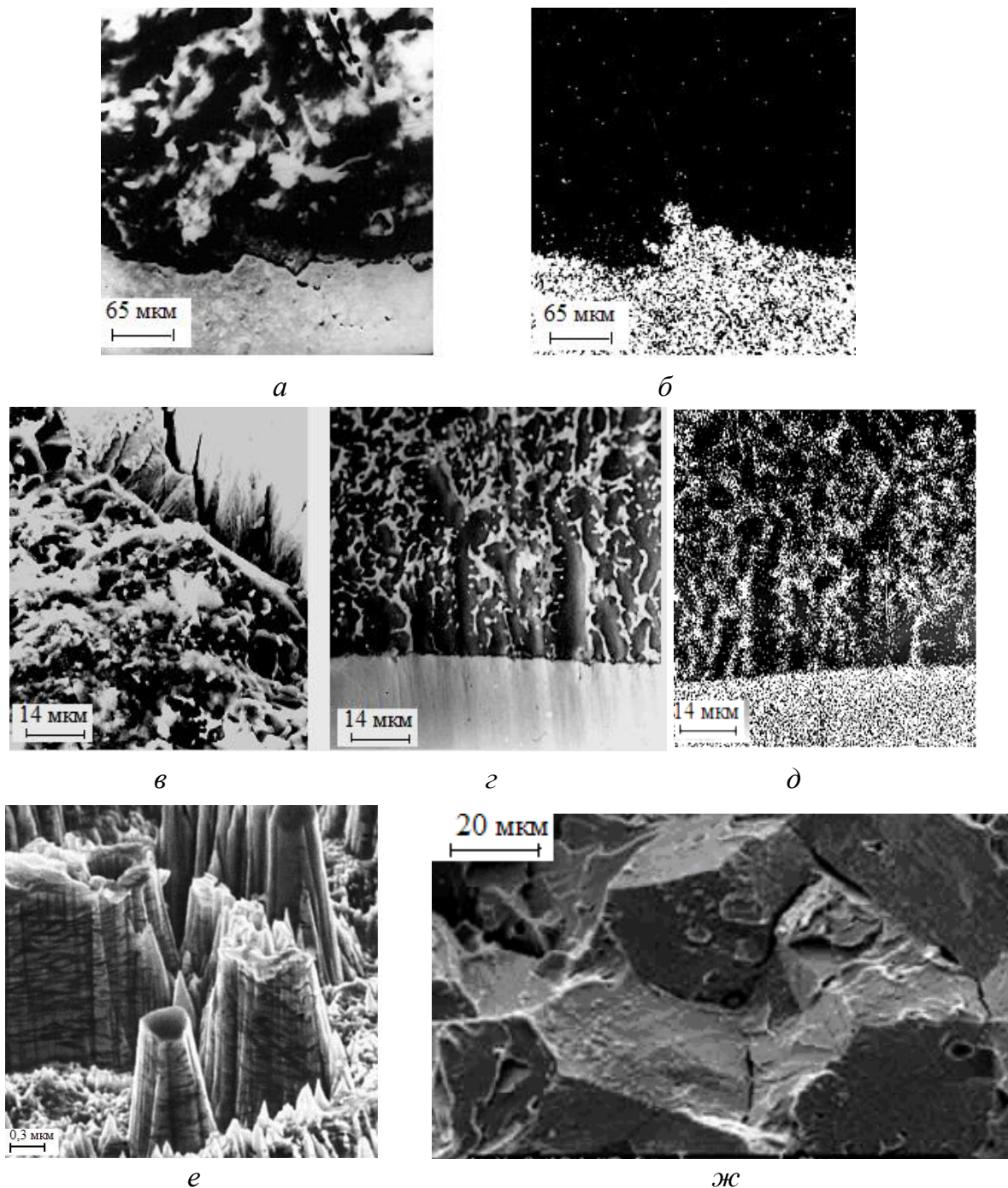
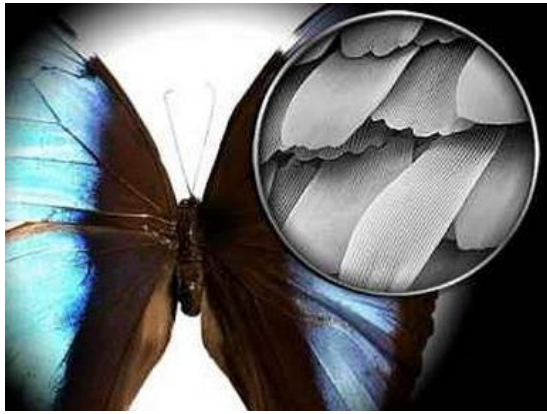
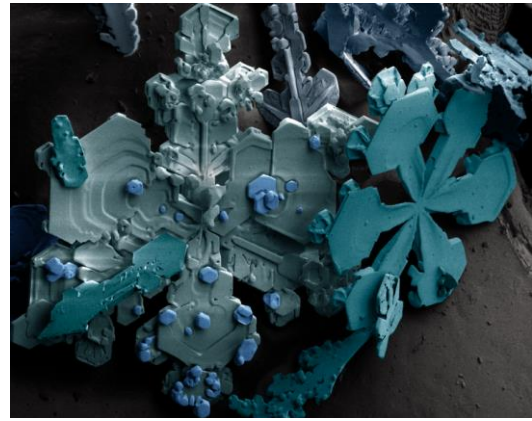


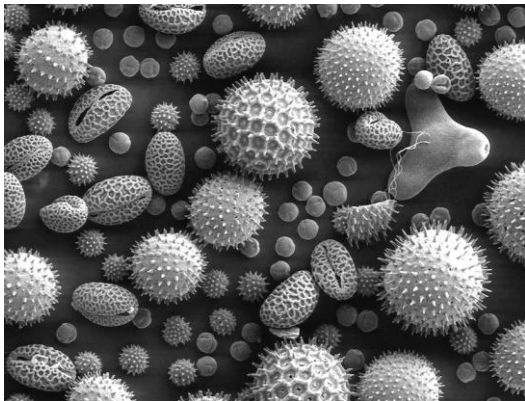
Рисунок 2.15 – Примеры изображений, полученных с помощью СЭМ (РЭМ):
a, б – микроструктура переходной зоны двухслойных пластин на основе нитрида бора 10Д (изображение во вторичных электронах и в характеристическом излучении Ti соответственно);
в, г, д – микроструктура переходной зоны двухслойных пластин на основе алмаза ДАП (микрофрактограмма, изображение во вторичных электронах и характеристическом излучении Fe соответственно);
е – структура монокристалла меди;
ж – микроструктура излома углеродистой стали



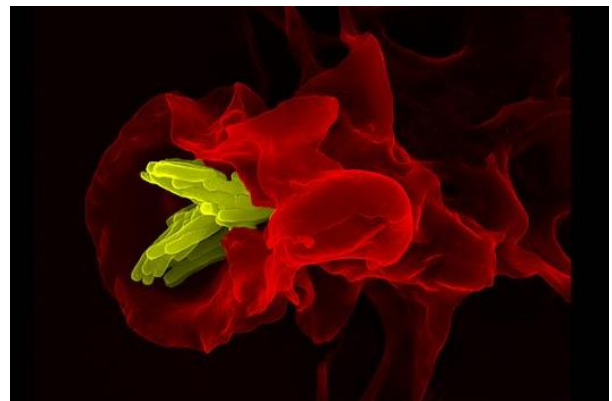
a



б



в



г

Рисунок 2.16 – Примеры изображений биологических объектов, полученных с помощью СЭМ (РЭМ):

a – изображение крыла бабочки;

б – структура снежинки; *в* – структура пыльцы растений;

г – поглощение палочки туберкулеза макрофагом

3. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

3.1. Перспективы развития техники электронной микроскопии

Основными направлениями совершенствования конструкции и технических характеристик электронных микроскопов являются:

- применение новых материалов для создания отдельных узлов электронного микроскопа, в том числе материалов для изготовления корпуса микроскопа (прочных, с надежной защитой персонала от воздействия мягкого рентгеновского излучения, возникающего при торможении элек-

тронов); новых марок свинцовосодержащих стекол и полимеров, применяемых для изготовления смотровых окон; магнитных материалов для создания электромагнитных линз и т.д.;

- повышение разрешающей способности микроскопов;
- применение компьютерной обработки получаемых данных;
- расширение объема получаемой информации с использованием различного рода датчиков;
- создание специальных устройств-камер для изучения динамических процессов, изменения структуры в процессе нагрева, деформации;
- совмещение функций просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов (ПРЭМ);
- миниатюризация конструкции ПЭМ и РЭМ.

3.2. Высокоразрешающая электронная микроскопия

Весьма важным из перечисленных в п. 3.1 направлений является создание высокоразрешающих электронных микроскопов, обеспечивающих разрешение до нескольких нанометров (и даже долей нанометров), т.е. позволяющих наблюдать атомарную структуру материалов.

Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм, сканирующие – до 0,4 нм. В связи с этим применяют термин «электронная микроскопия высокого разрешения».

Для создания подобных установок повышают ускоряющее напряжение (до нескольких МэВ); обеспечивают высокую стабильность ускоряющего напряжения (за 1...3 мин оно изменяется не более, чем на $1 \cdot 10^{-6}$ от исходного значения); разрабатывают электромагнитные линзы с малыми aberrациями (т.е. искажениями изображения), например, с использованием эффекта сверхпроводимости при низких температурах; обеспечивают в колонне микроскопа высокий вакуум.

Как правило, высокоразрешающие электронные микроскопы (ПЭМ, РЭМ, ПРЭМ) являются приборами многоцелевого использования, в кото-

рых с помощью разнообразных дополнительных устройств и приставок можно наклонять объекты на определенные углы, нагревать, охлаждать, деформировать и т.д.

3.3. Применение высокоразрешающей электронной микроскопии для изучения структуры наноматериалов

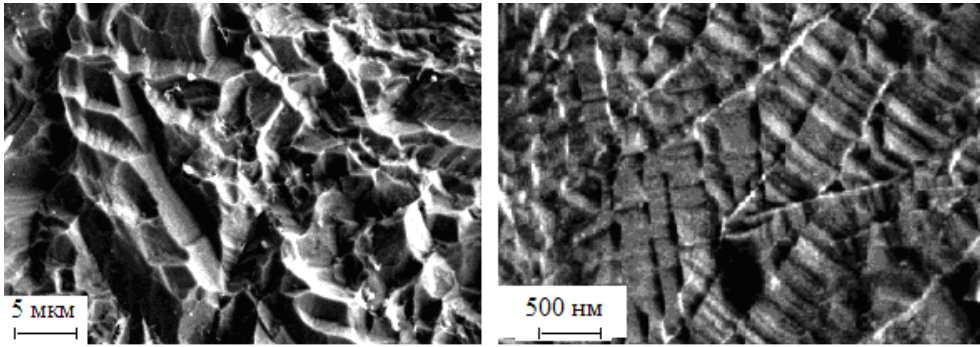
Электронная микроскопия является одним из важнейших инструментов нанотехнологий и одним из основных прямых методов исследования строения наноструктур.

Ее основными преимуществами перед другими методами является прямое мгновенное формирование изображения (в т.ч. допускающее наблюдение быстропротекающих процессов *in situ*, т.е. непосредственно в процессе), высокое разрешение (до 0,1 нм для современных моделей микроскопов ведущих мировых фирм), широкий диапазон легко изменяемых увеличений, большая глубина резкости при высоком разрешении, возможность дифракционного исследования (и, следовательно, получения разнообразной информации о внутренней структуре любого объекта конденсированного состояния: строения, упорядочении, дефектности и т.п.), возможность микрорентгеноспектрального (элементного) анализа, фазового анализа и т.д.

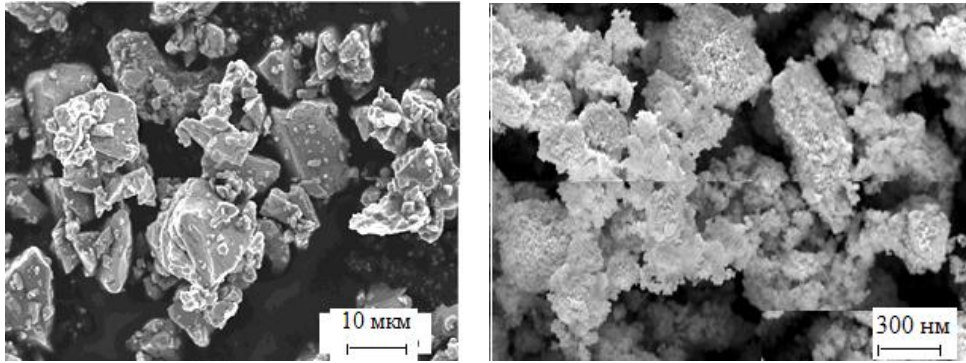
Для анализа наноматериалов применяют и просвечивающую, и сканирующую высокоразрешающую электронную микроскопию (ВРЭМ).

Методика анализа аналогична методике изучения традиционных материалов.

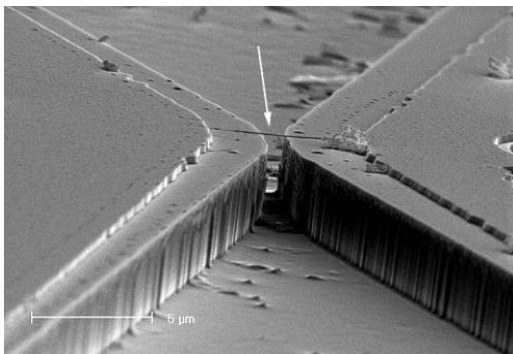
Некоторые примеры изображения приведены на рис. 2.17.



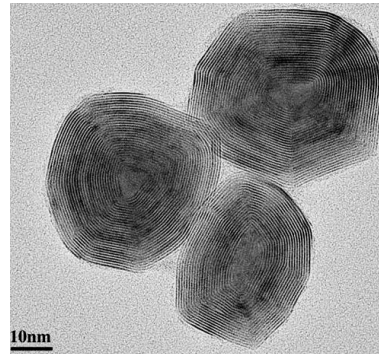
a



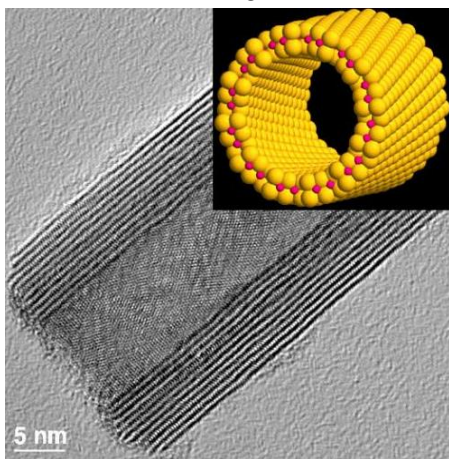
б



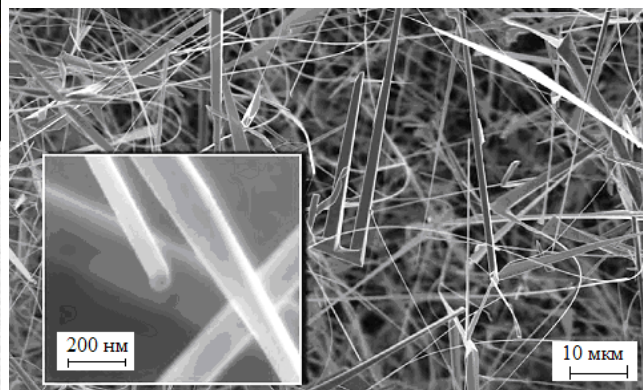
в



г



д



е

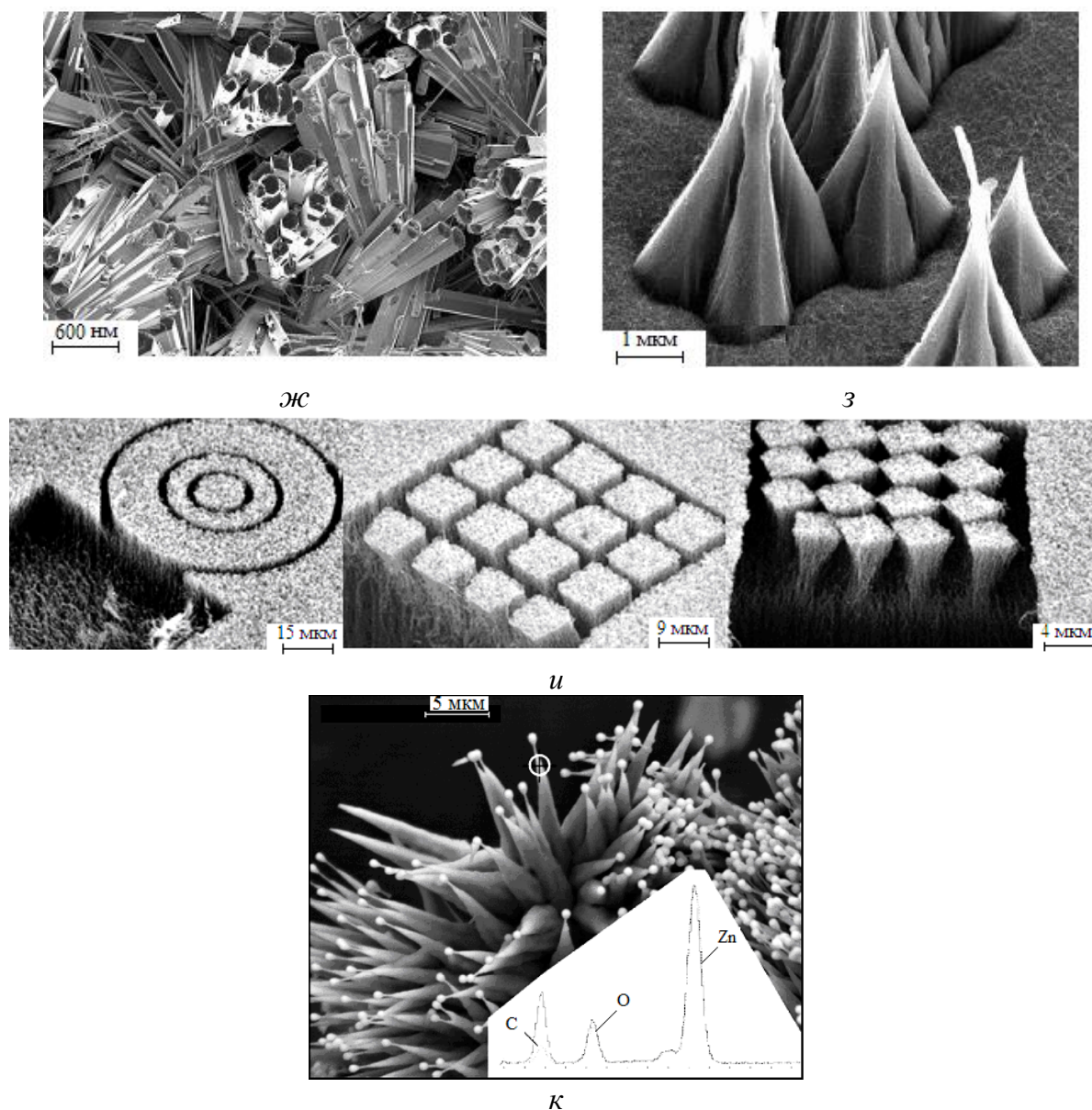


Рисунок 2.17 – Примеры электронно-микроскопических изображений наноструктур, полученных с помощью высокоразрешающей ЭМ:

- a* – структура микро- и нанокристаллического титана (РЭМ);
- б* – микро- и нанопорошок карбида вольфрама;
- в* – сверхпроводящая нанотрубка на золотых электродах (РЭМ);
- г* – фуллереноподобные наночастицы (ПЭМ);
- д* – ЭМ-изображение (ПЭМ) и модель многослойной нанотрубки; *е* – нитевидные кристаллы SnO_2 (РЭМ);
- ж* – «колонии» углеродных трубок (РЭМ);
- з* – «связки» углеродных трубок (РЭМ);
- и* - формообразование трехмерных структур для наносенсоров различного назначения с помощью интегрированной *RP*-нанотехнологии («выжигание» лазером на поверхности массива нанотрубок) - РЭМ; *к* – изображение во вторичных электронах образцов нанопроволоки из ZnO на углеродных образцах и с характеристическим спектром распределения элементов

3. МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

1. Микроскоп электронный просвечивающий УЭМВ-100К.
2. Микроскоп электронный растровый РЭМ-200.
3. Пост вакуумный ВУП-4.
4. Материалы и приспособления для препарирования объектов.
5. Микроснимки различных объектов, полученные с помощью ПЭМ и РЭМ.

4. ХОД ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

4.1. Просвечивающий электронный микроскоп

1. Ознакомиться с принципом работы и основными характеристиками ПЭМ.
2. Ознакомиться с методикой препарирования объектов для исследования в ПЭМ.
3. Используя предложенные электронно-микроскопические снимки, полученные с помощью просвечивающего микроскопа (Приложение к лабораторной работе), а также рис. 2.3, определить возможные условия их получения (ускоряющее напряжение U и силу тока промежуточной линзы I); определить протяженность поля зрения и размер элементов структуры материала.

4.1. Растровый (сканирующий) электронный микроскоп

1. Ознакомиться с принципом работы и основными характеристиками РЭМ.
2. Рассмотреть особенности формирования изображения в РЭМ по сравнению с ПЭМ.
3. Используя предложенные электронно-микроскопические снимки, полученные с помощью растрового микроскопа (Приложение к лабораторной работе), определить вид используемого излучения (вторичные электроны, характеристическое излучение), а также протяженность поля зрения и размер элементов структуры материала.

5. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Цель работы.
2. Принципиальные схемы электронных просвечивающего и растрового микроскопов.

3. Основные характеристики ПЭМ и РЭМ.
4. Схема формирования контраста изображения в ПЭМ и РЭМ.
5. Оборудование и материалы.
6. Анализ электронно-микроскопических изображений по индивидуальному заданию.
7. Выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под структурой материалов?
2. Какие показатели включает в себя макро-, микро- и тонкая структура материалов?
3. Каков принцип работы электронных микроскопов?
4. Как устроен просвечивающий электронный микроскоп?
5. В чем особенности конструкции и принципа действия электронного просвечивающего микроскопа по сравнению с оптическим?
6. Каковы основные характеристики оптических систем микроскопов?
7. Что понимают под разрешением микроскопа?
8. Как определяют увеличение электронного просвечивающего микроскопа?
9. На чем основаны прямой, косвенный и полупрямой методы исследования в ПЭМ?
10. Каковы основные методики препарирования объектов для исследования в ПЭМ?
11. Каким образом подготавливают образцы для исследования в РЭМ?
12. Как формируется контраст изображения в методике реплик в ПЭМ?
13. Укажите основные задачи, решаемые при исследовании структуры с помощью ПЭМ.
14. На регистрации каких видов излучения, формирующихся при взаимодействии электронного луча с поверхностью материала, основана растровая (сканирующая) электронная микроскопия?
15. Регистрация какого из видов излучения обеспечивает наибольшее разрешение?
16. Какой из видов излучения используется для получения информации о рельефе тонкого поверхностного слоя?

17. Какой из видов излучения используется для получения информации о химическом составе материала?
18. Каковы особенности конструкции РЭМ?
19. Как устроен растровый электронный микроскоп?
20. В чем основные преимущества РЭМ по сравнению с ПЭМ?
21. Какую информацию о структуре материалов можно получить с помощью РЭМ?
22. Что понимают под высокоразрешающей электронной микроскопией?
23. Каковы особенности техники электронной микроскопии при изучении наноматериалов?
24. Какую информацию о структуре наноматериалов возможно получить с помощью методики электронной микроскопии?
25. Назовите наиболее известные фирмы по выпуску электронных микроскопов.
26. Какова история создания электронных микроскопов?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов /Справочник. – К.: Наукова думка, 1982.
2. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – М.: Мир, 1972.
3. Г. Томас, М. Дж. Гориндж. Просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Наука, 1983. 316 с.
4. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учеб. пособие / Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И. и др. – М.: АгроПрессДизайн, 2007. – 102 с.
5. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси: пер. с японск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 134 с.

Основные производители электронных микроскопов

- **FEI Company** – США (результат слияния с мировым брендом и известным производителем электронных микроскопов *Philips Electron Optics*, Голландия).

В последние годы компания выдвинулась на одну из ведущих позиций, производит весь спектр электронных микроскопов.

Разрешение микроскопов достигает 5...7 нм. Некоторые модели оснащены функцией проведения исследований в режиме естественной среды.

- **JEOL** – Япония (*Japan Electro Optics Laboratory*).

Единственный из мировых брендов, сконцентрированных только на выпуске электронных микроскопов.

Фирма выпускает многоцелевые растровые микроскопы, простые в управлении и надежные в работе.

- **Carl Zeiss NTS GmbH** – Германия.

- **Hitachi** – Япония.

Микроскопы имеют наиболее высокие показатели по разрешению – 0,4 нм при ускоряющем напряжении в 30 кВ. Позволяют исследовать крупногабаритные образцы – диаметром до 300 мм и до 110 мм высотой.

- **EDAX** – США.

- **Oxford Instruments** – Великобритания.

- **Tescan** – Чехия.

- **KYKY** – Китай.

- **ОАО "SELMИ"** (Сумские Электронные Микроскопы) – Украина, г. Сумы.

История создания электронных микроскопов

XIX в. – ирландский математик У. Р. Гамильтон установил существование аналогии между прохождением световых лучей в оптически неоднородных средах и траекториями частиц в силовых полях, т.е. были заложены физические основы электронно-оптических приборов.

1924 г. – французский физик Луи де Бройль высказал гипотезу о присущих всем частицам (электронам, протонам, атомам и т.д.) волновых свойствах (корпускулярно-волновой дуализм).

1926 г. – немецкий физик Г. Буш разработал электромагнитную линзу.

1928 г. – немецкие ученые М. Кнолль и Э. Руска приступили к созданию первого ПЭМ.

1931 г. – получено первое изображение в ПЭМ объекта, сформированное пучками электронов.

1938 г. – немецким ученым М. фон Арденне создан первый сканирующий микроскоп.

1942 г. – В.К. Зворыкин (США) разработал особенности конструкции сканирующего электронного микроскопа, позволяющего исследовать не только тонкие, но и массивные образцы.

1952 г. – в Великобритании создан СЭМ с разрешением ~ 50 нм и 3-мерным эффектом воспроизведения рельефа.

1960 г. – Т. Эверхард и Р. Торнли создали детектор для регистрации вторичных и отраженных электронов.

2009 г. – достигнуто разрешение в сканирующем микроскопе ~ 0,4 нм (фирма *Hitachi*).

Навчальне видання

Методичні вказівки

до виконання лабораторної роботи

«Вивчення структури матеріалів методом електронної мікроскопії»
з курсів «Введення до нанотехнологій», «Технології і техніка нанорівня»,
«Наноматеріали і нанотехнології»

для студентів машинобудівних спеціальностей денної та заочної форм
навчання

Російською мовою

Укладач ПУПАНЬ Лариса Іванівна

Відповідальний за випуск А.І. Грабченко

Роботу до видання рекомендував О.М.Шелковой

В авторській редакції

План 2011 р., поз. 107.

Підп. до друку .11 р. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний. Друк –
ризографія. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 1,8 . Обл.-вид.
арк. 2,2. Наклад 40 прим. Зам. № . Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ».

Свідоцтво про реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21
