

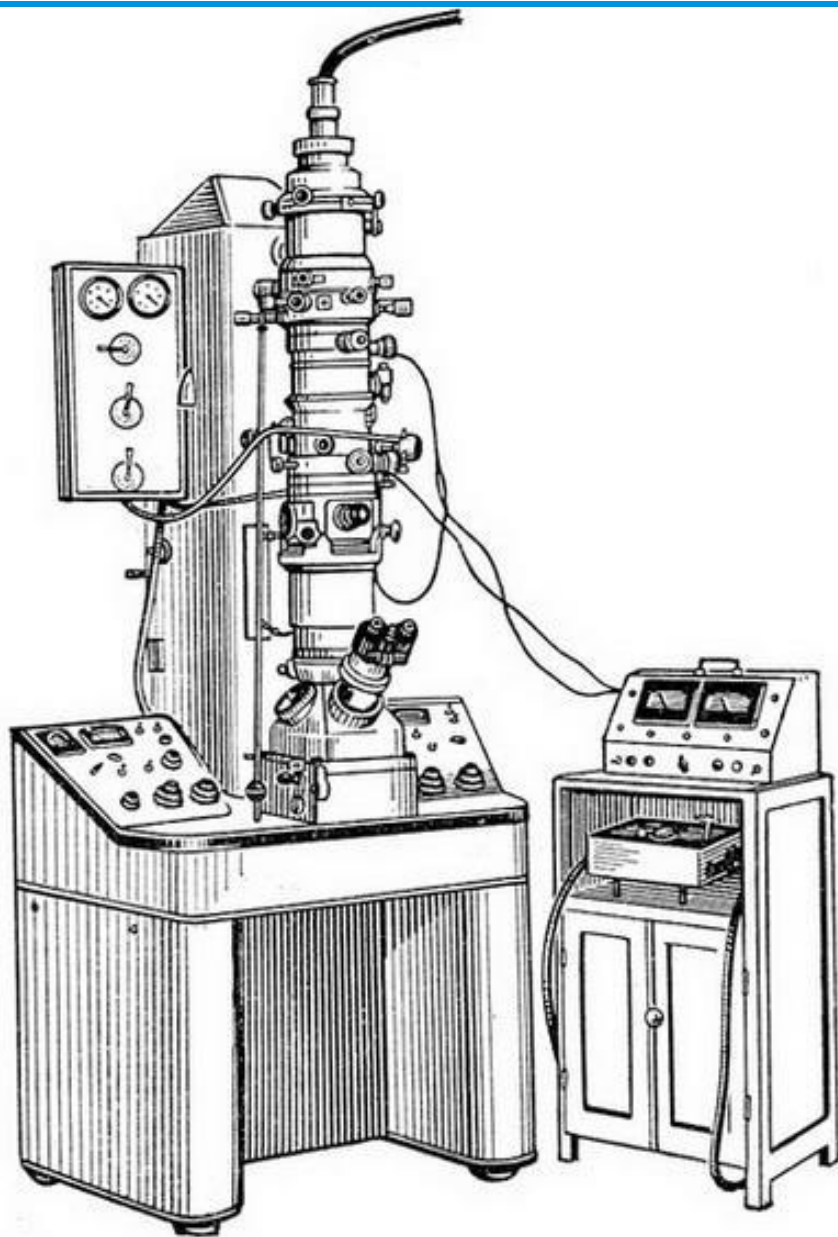
ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Лекция 3

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

*Кафедра технологии силикатов и наноматериалов
проф. Хабас Т.А.*

ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП - это прибор, который позволяет получить увеличенное изображение объектов, используя для их освещения поток электронов.



* **Электронный
микроскоп 70-х годов
прошлого века**



Просвечивающий электронный микроскоп FEI Titan
с ускоряющим напряжением 80-300кВ

Растровый электронный микроскоп Philips SEM 515



Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6610



JEOL, JSM-7500FA - Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Корп. 10, ТПУ



- * Настольный электронный микроскоп JEOL JCM-5000 NeoScope



- * Растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6000
- * 19 уч. корпус ТПУ

Микроскопы выпускаются в двух модификациях – стандартной (высокий вакуум) и низковакуумной (L, LV). Последняя сочетает в себе возможности работы как в стандартном, так и в LV режимах. Низковакуумный режим работы позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем, в том числе биологические и полимерные материалы, стекла, минералы и т.д. Каждый из приборов серии может оснащаться различными аналитическими приставками для определения химического состава и кристаллической структуры (спектрометры с энергетической и волновой дисперсией).

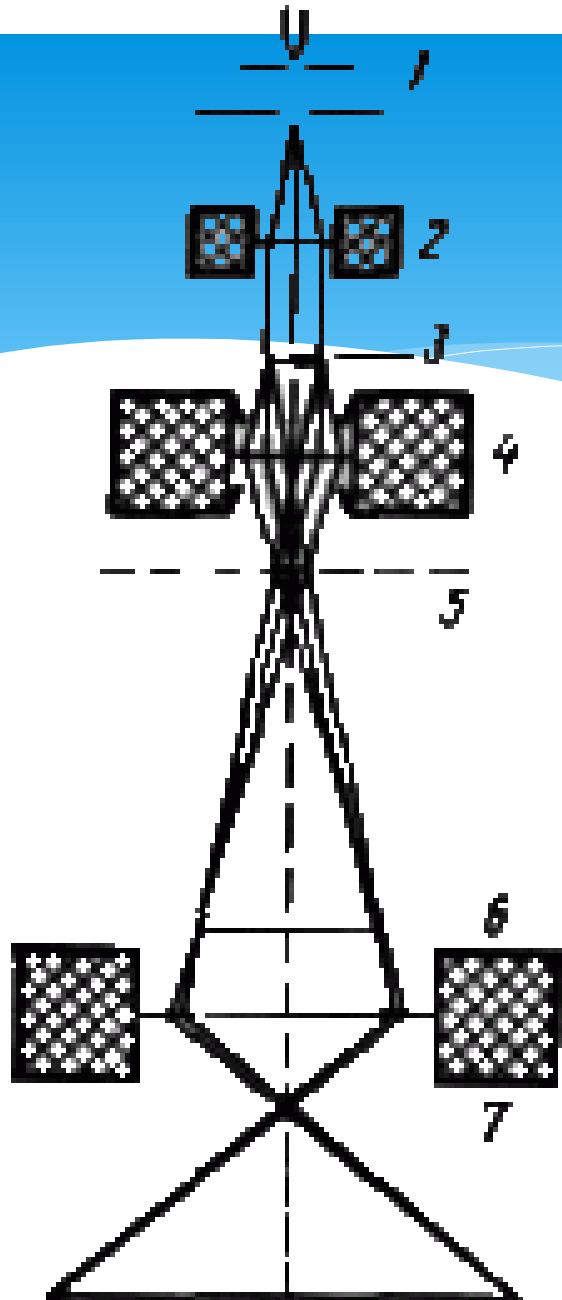


Рис. 1. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа:

- 1 - источник излучения;
- 2 – конденсирующая линза;
- 3 - объект;
- 4 - объектив; 5 - первичное промежуточное изображение;
- 6 - вторичное промежуточное изображение;
- 7 - проекционная линза.

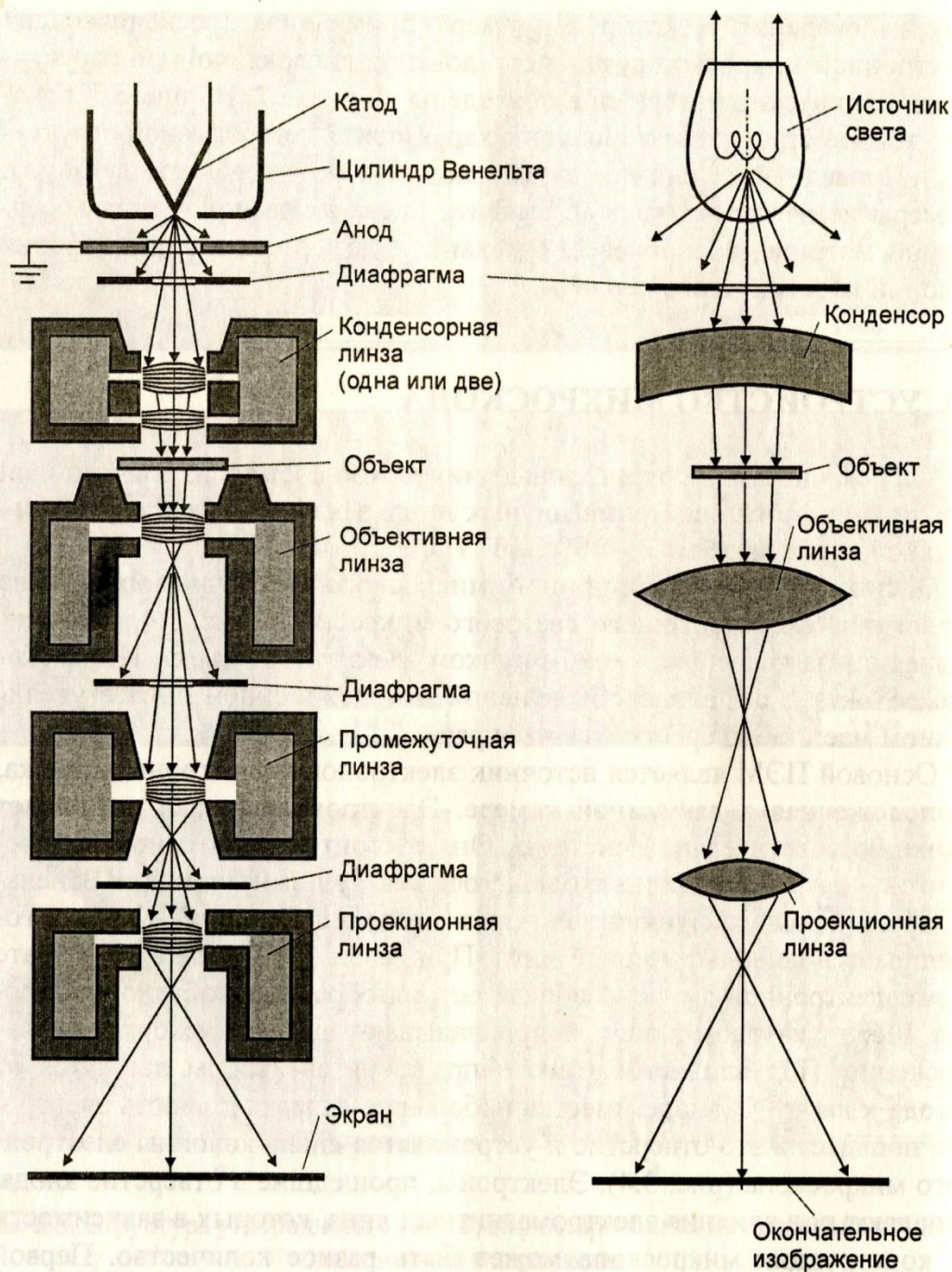
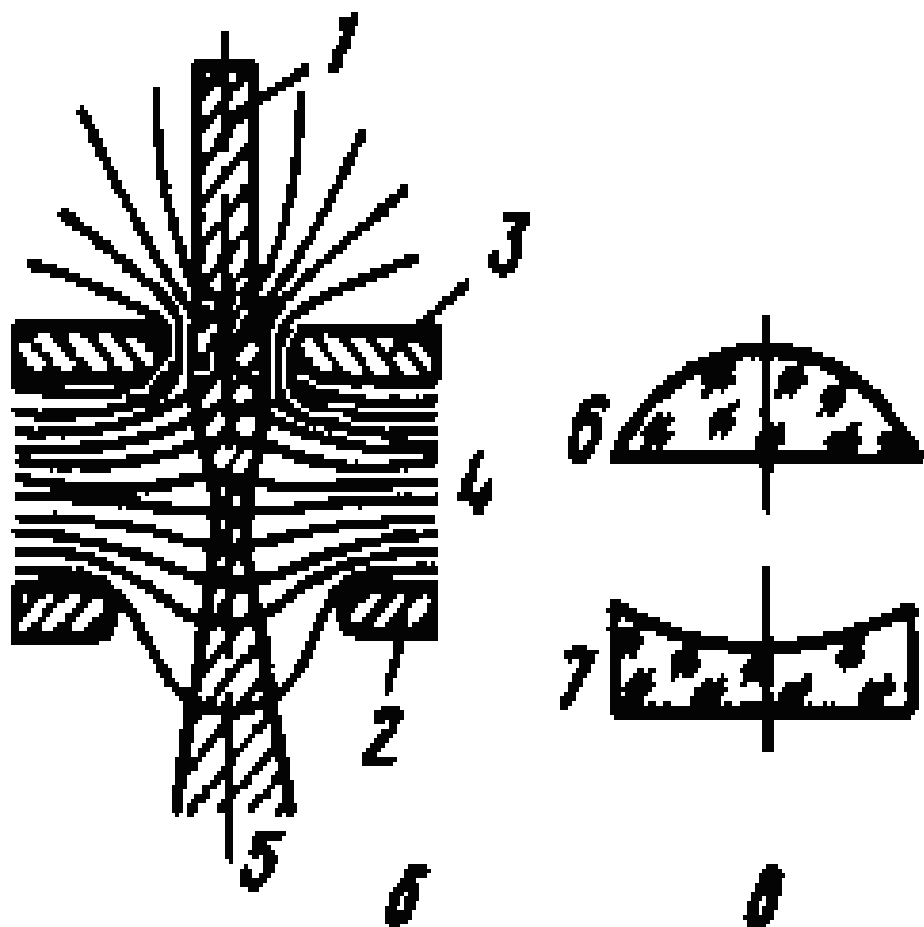
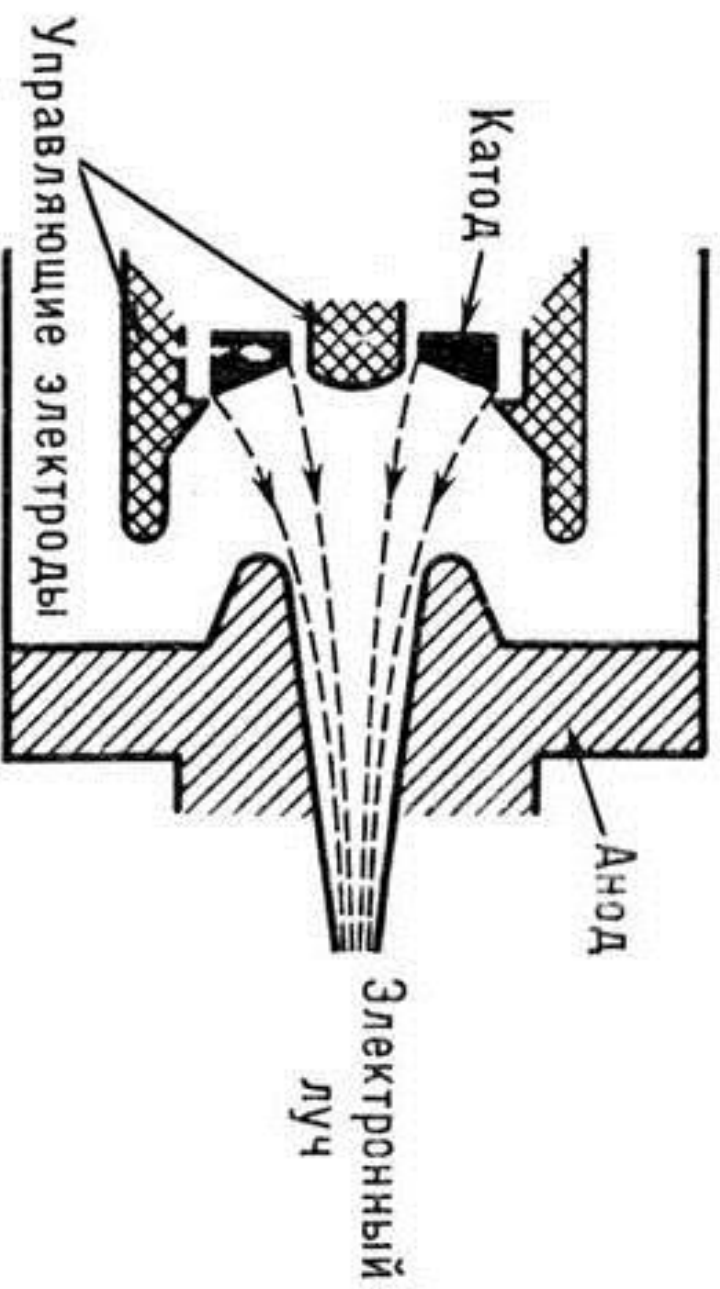


Рис. 2. Основные узлы просвечивающего электронного и оптического микроскопа



**Рис.3. Схема
электронной пушки**
(трехэлектродная
электростатическая линза)

- 1 – катод, источник электронов; 2 – анод; 3 – фокусирующий электрод;
- 4 — линии равного потенциала, создаваемые электродами;
- 5 – формирование электронного пучка;
- аналогичная линзовая система для света (в):**
- 6 – собирающая линза;
- 7 – рассеивающая линза.



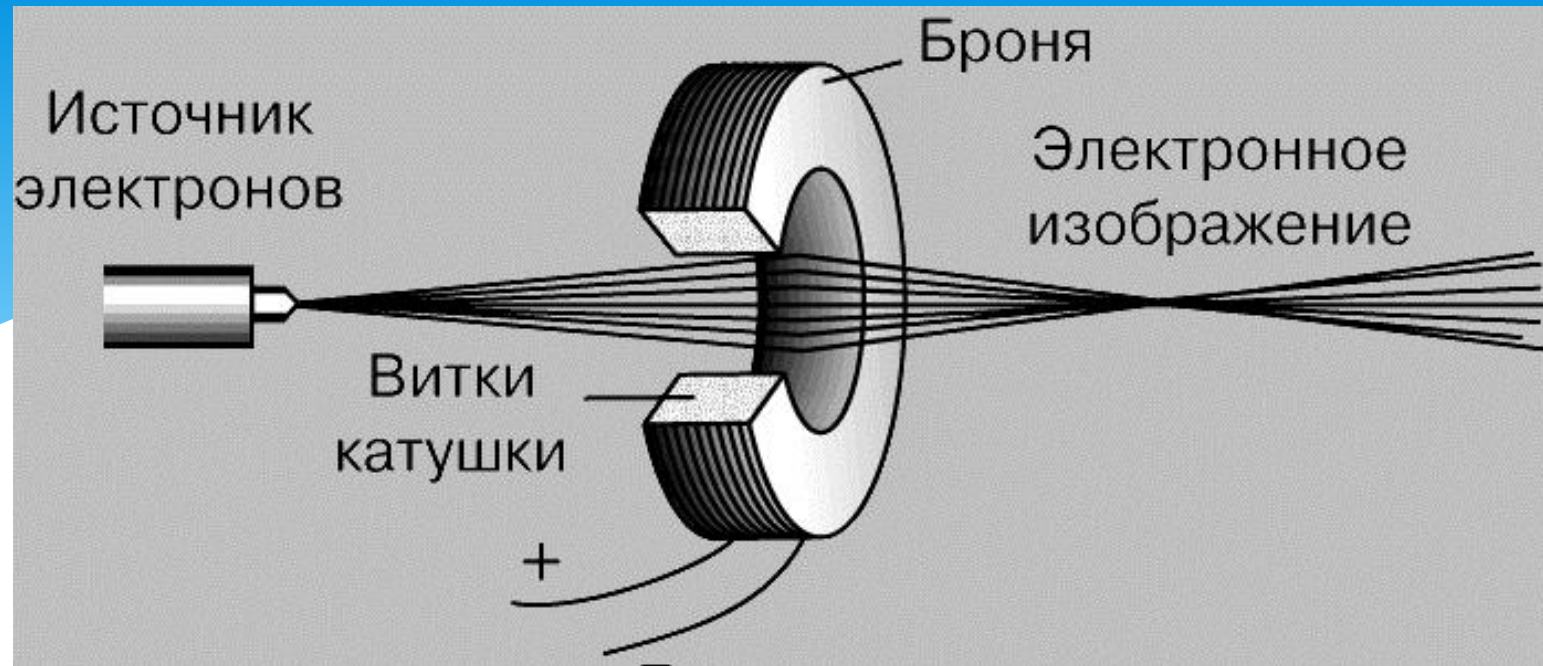


Рис. 5. МАГНИТНАЯ ЛИНЗА. Витки провода, по которым проходит ток, фокусируют пучок электронов так же, как стеклянная линза фокусирует световой пучок.

Магнитная линза

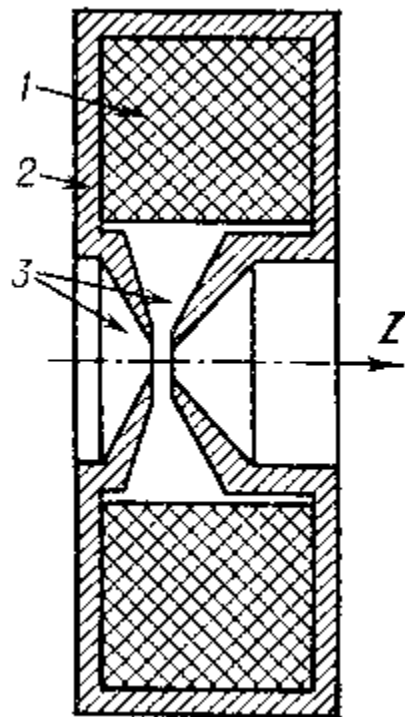


Рис. 6. Магнитная линза
- состоит из обмотки
соленоида – 1, заключенного в
ферромагнитный панцирь – 2,
имеющий зазор 3 – кольцевую
вставку из неферромагнитного
материала.

* **Разрешающая способность** электронных микроскопов определяется эффективной длиной волны электронов. Длина волны зависит от скорости электронов, а следовательно, от ускоряющего напряжения; чем больше ускоряющее напряжение, тем больше скорость электронов и тем меньше длина волны, а значит, выше разрешение.

* Длина волны электронов (нм) в падающем пучке выражается формулой :

$$\lambda = \frac{0,0388}{\sqrt{V}},$$

* $\lambda = h/mv$

* $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$

* $m = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$

* $\lambda = 0,01 - 1,0 \text{ нм}$

Приготовление образцов, реплик (косвенный метод исследований)

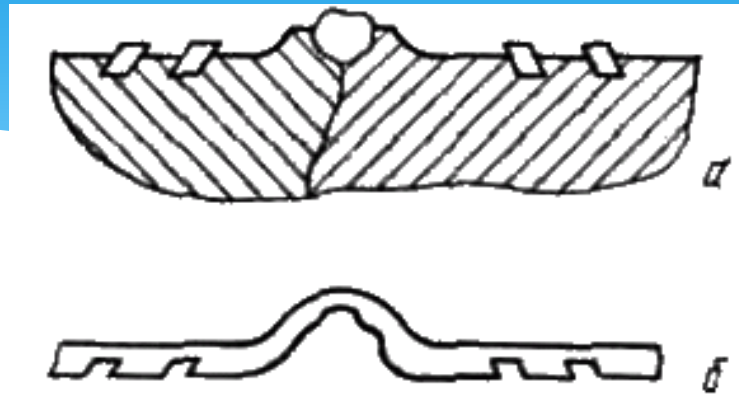


Рис.6 . Схема получения электронномикроскопических препаратов (реплик): а – исходный образец в поперечном разрезе, б – реплика препарата

В просвечивающей электронной микроскопии применяются очень тонкие образцы. Основная методика рассчитана на образцы толщиной 2-200 нм, поддерживаемые тонкими пластмассовыми или углеродными пленками которые кладутся на сетку с размером ячейки около 0,05 мм. Это косвенный метод исследования.

- 
- * Одноступенчатые реплики готовят путем распыления вещества (углерода, кварца, титана и других веществ) в вакуумированной испарительной камере (в [ВУПе](#)) и осаждения его на поверхность шлифа.

Прямой анализ проводится при просвечивании тонких срезов.

Приготовление срезов происходит на специальных приборах — *микротом*х (для световой микроскопии) и *ультрамикротом*х (для электронной микроскопии – менее 0,1 мкм).



- * Ультрамикротом Leica EM UC6, оборудованный криоприставкой FC6 (Leica Mikrosysteme GmbH, Австрия). Ножи стеклянные и алмазные



Установка ионного утонения
ТЭМ-образцов Gatan PIPS

- * Установка ионного травления образцов для просвечивающей электронной микроскопии



HITACHI
Inspire the Next

IM4000

- * Установка ионного травления Hitachi IM4000 предназначена для получения плоских шлифов или поперечных срезов. Образец подвергается воздействию ускоренных ионов аргона, в результате поверхность становится идеально гладкой, что дает возможность проведения анализа EBSD (дифракция рассеянных электронов) в электронном микроскопе.

Рис.7.Сферическая частица металлического наноразмерного порошка алюминия в просвечивающем электронном микроскопе

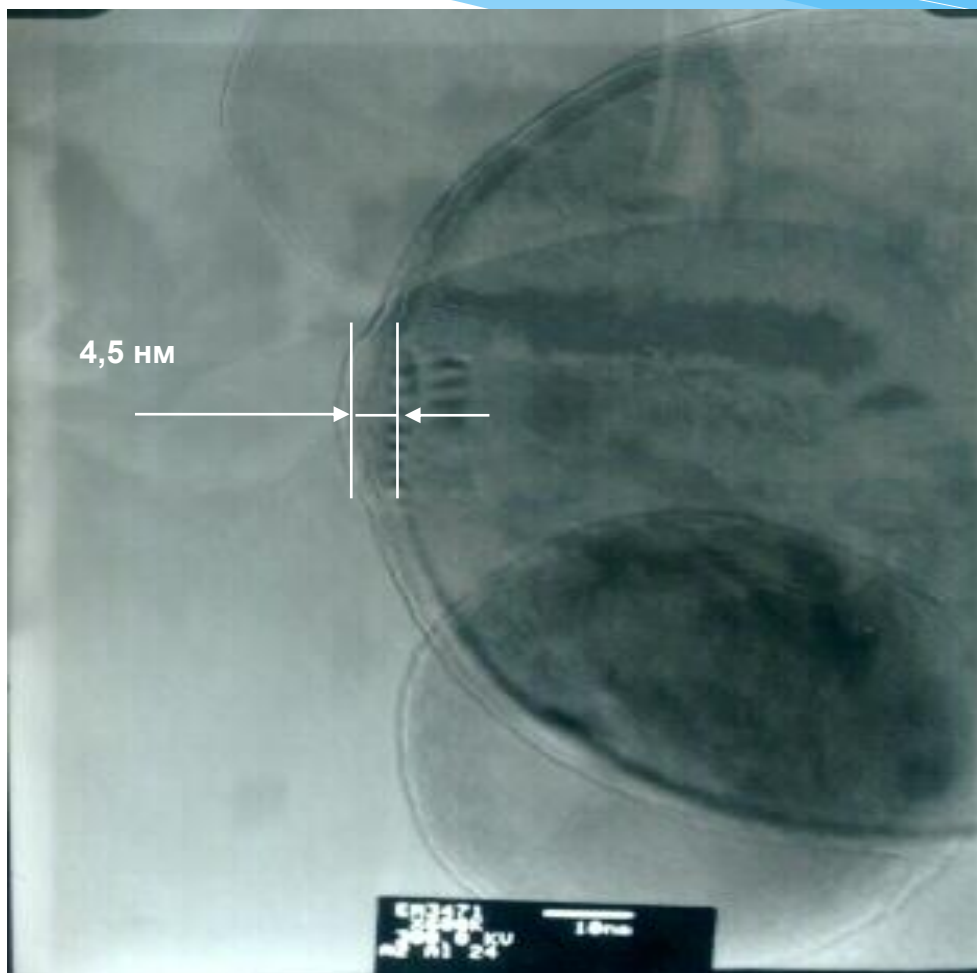
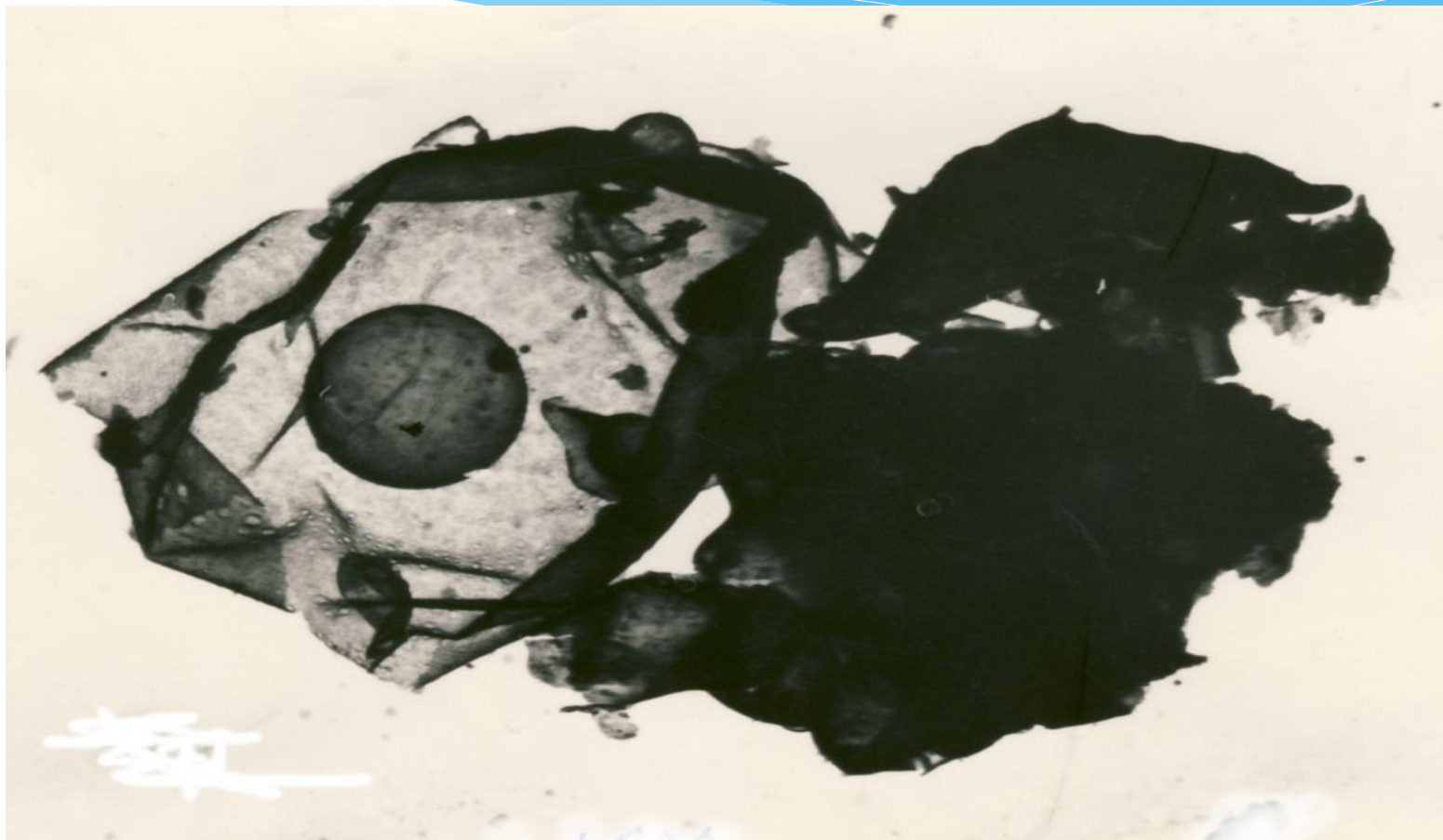


Рис.8. Частица нанодисперсного
плазмохимического ZrO_2



От каких параметров образца зависит изображение?

- * Степень рассеяния в какой-либо области образца зависит от толщины образца в этой области, от его плотности и средней атомной массы (числа протонов) в данной точке.
- * места расположения тяжелых атомов выглядят на изображении как темные зоны на светлом фоне. Слабо рассеивающий объект часто бывает удобнее рассматривать в режиме темного поля (настройка диафрагмы).
- * для повышения яркости слабого изображения применяется люминофорный экран с электронно-оптическим преобразователем.

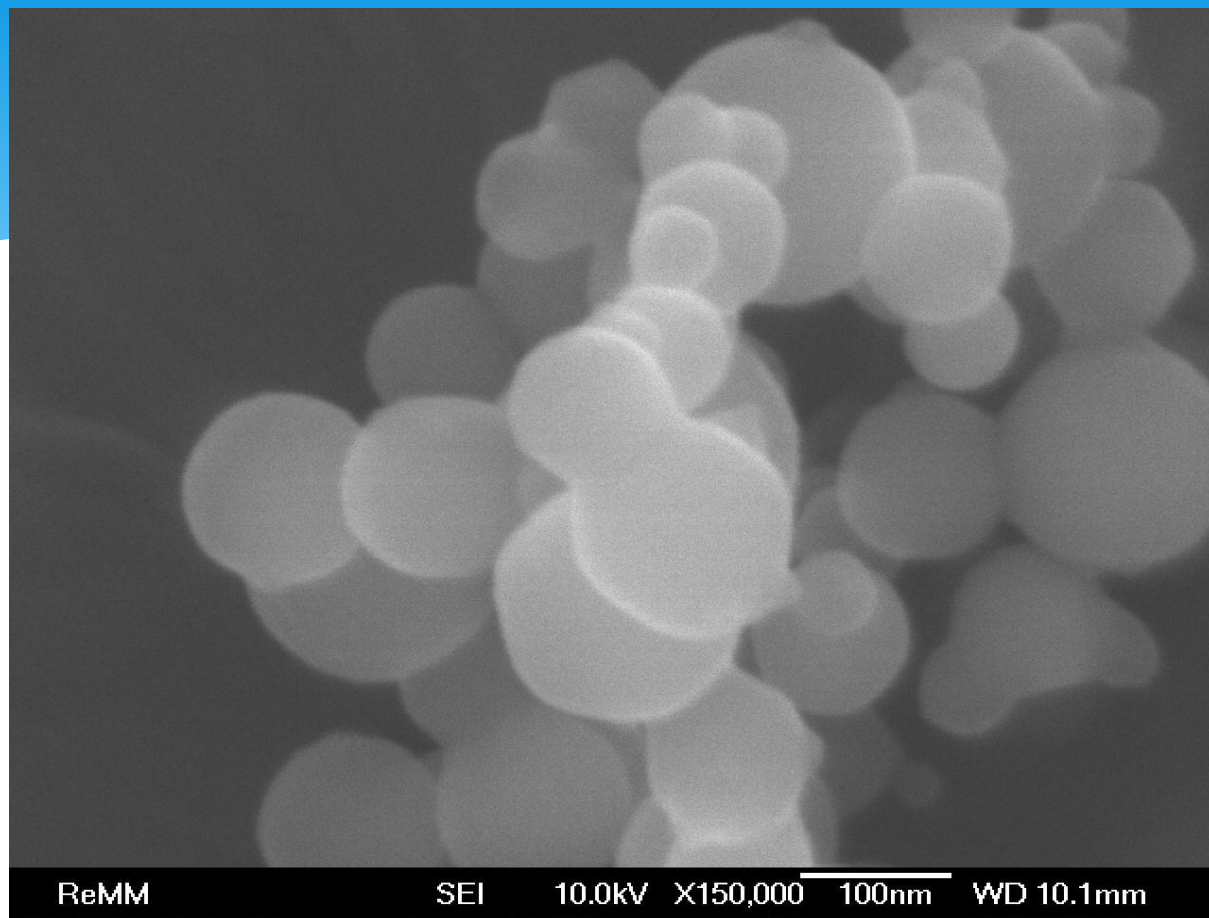


Рис.9. Порошок алюминия электровзрывного происхождения (режим тёмного поля)

Задачи, решаемые с помощью ПЭМ

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

- * определить тип и параметры кристаллической решетки матрицы и фаз;
- * изучить строение границ зерен;
- * определить кристаллографическую ориентацию отдельных зерен;
- * определить плоскости залегания дефектов кристаллического строения;
- * определить плотность и установить распределение дислокаций в материалах изделий;
- * изучить процессы структурных и фазовых превращений в сплавах;
- * Просвечивающая электронная микроскопия широко применяется также в биологических и медицинских исследованиях.

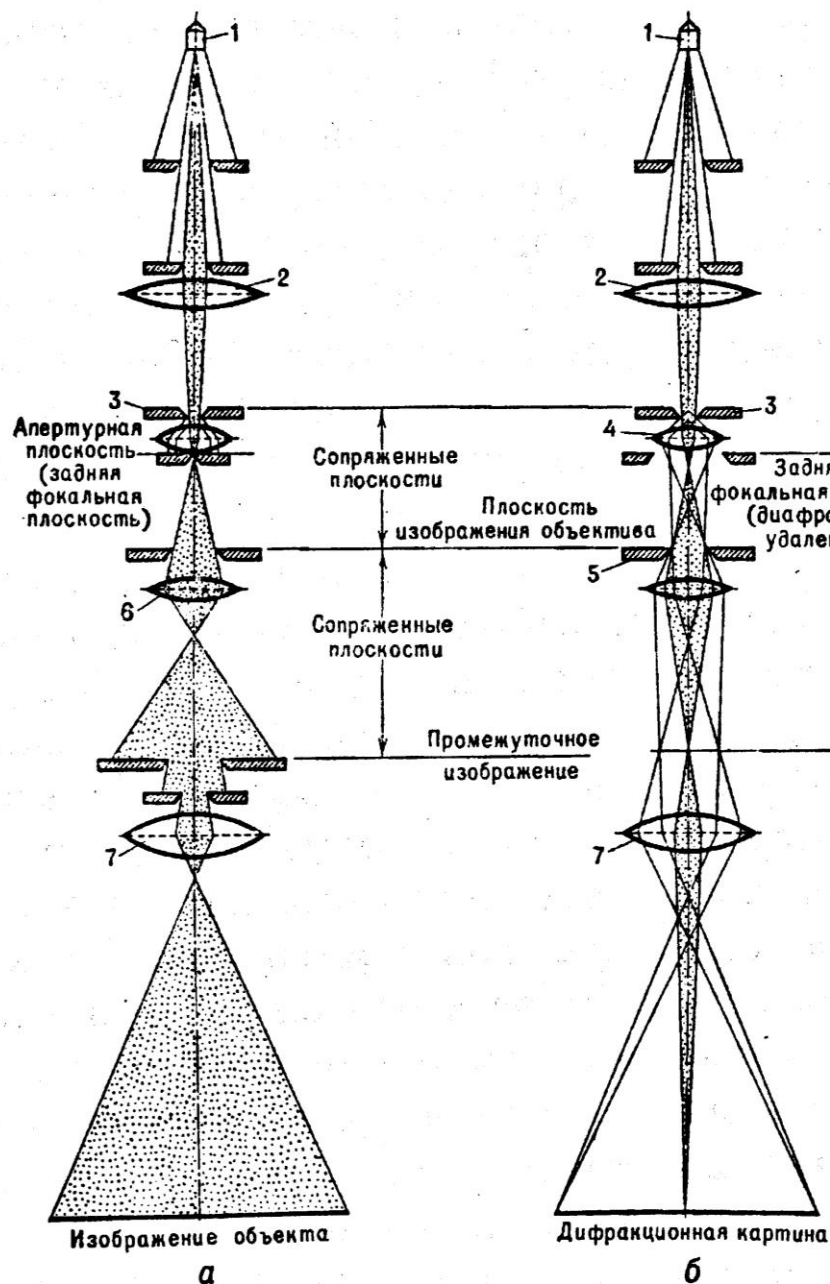


Рис.10. Ход лучей в просвечивающем эл. микроскопе: а) в режиме изображения, б) в режиме микродифракции.

а)- на экране системой проекционных линз формируется **изображение объекта**;

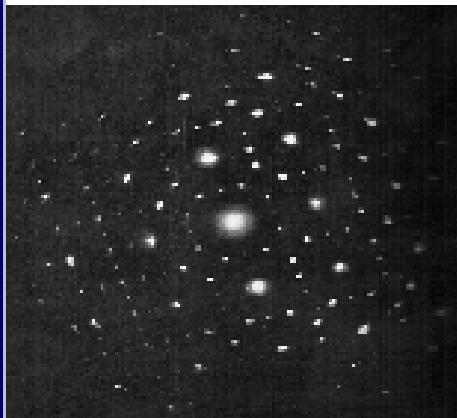
б) – на экран переносится **дифракционная картина**.

1 – источник электронов, 2 – конденсорная линза, 3 – объект, 4 – объективная линза, 5 – селекторная диафрагма, 6 – промежуточная линза, 7 – проекционная линза.

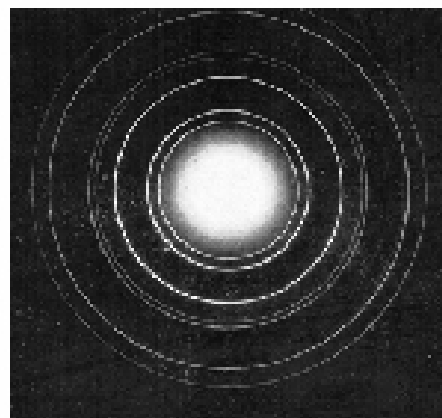
Электроннография

Дифракционный метод изучения структуры вещества, основанный на анализе рассеяния образцом ускоренных электронов. Электроны, прошедшие через образец (толщиной не более нескольких микрон) формируют дифракционную картину (электроннограмму), которая регистрируется.

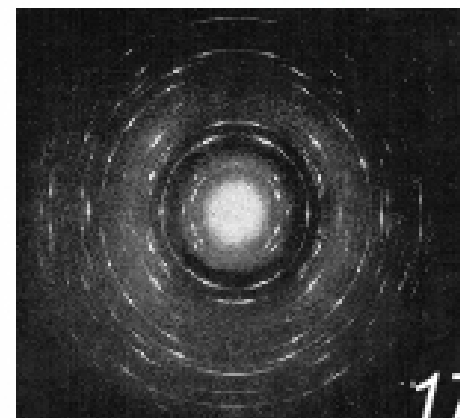
Монокристалл
 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Поликристалл
 NaCl



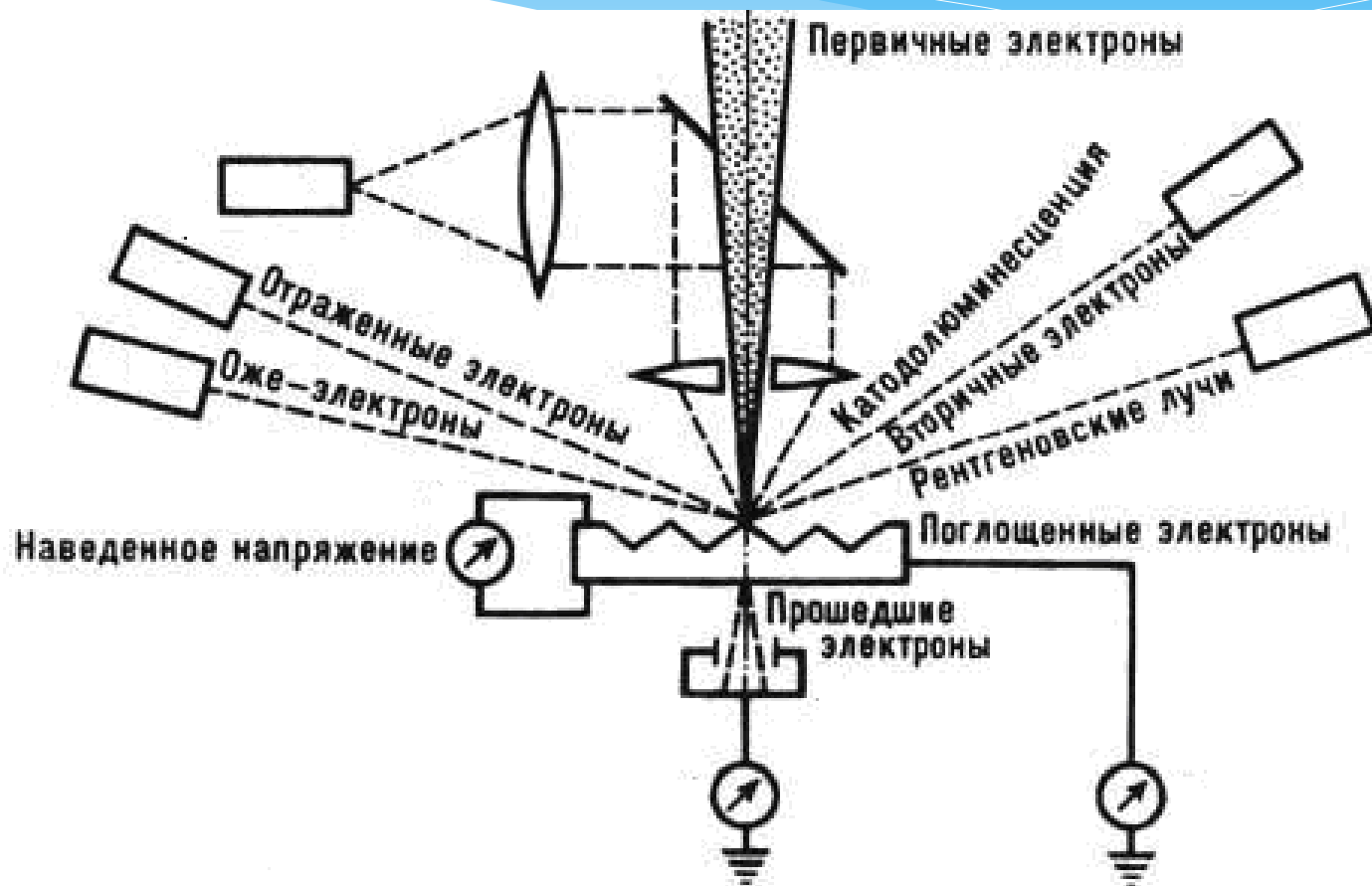
Текстура
 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



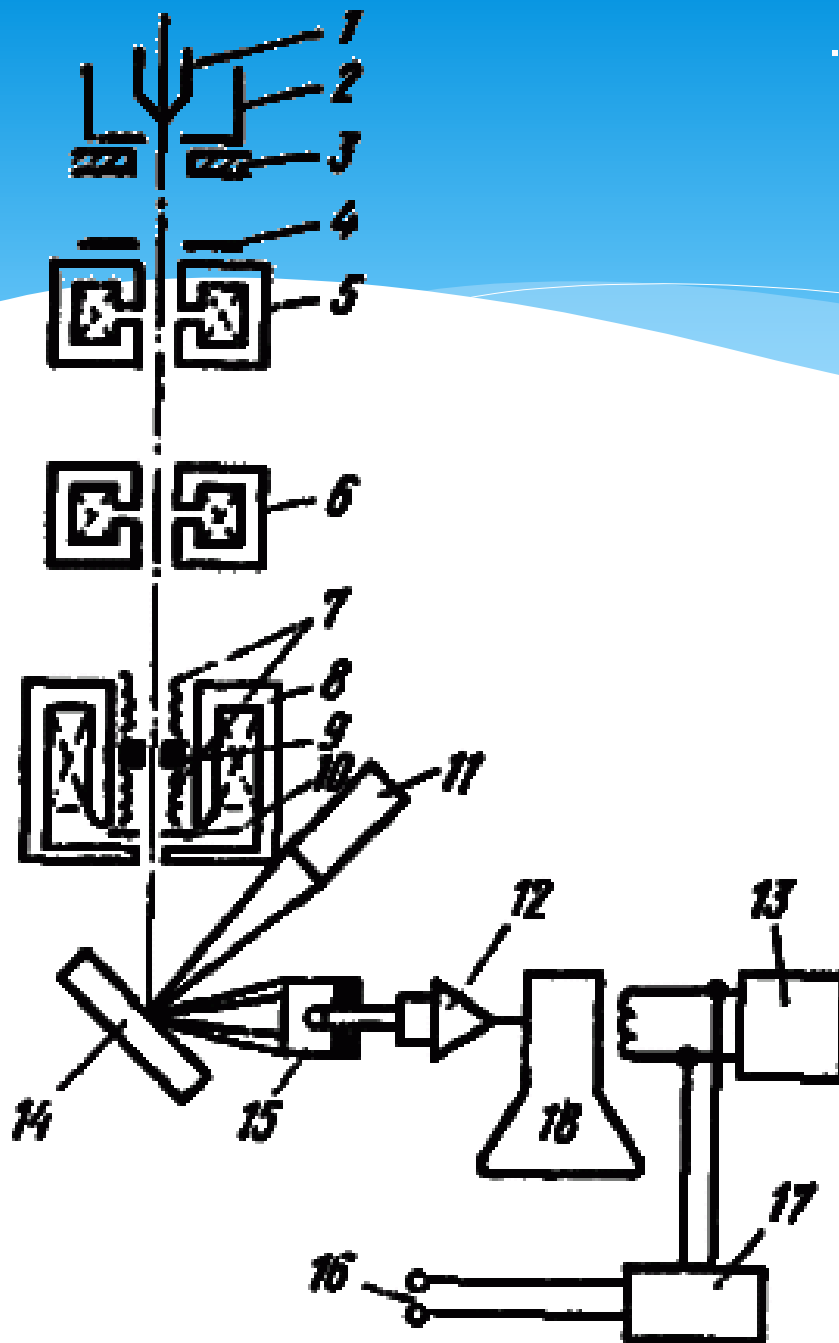
РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (РЭМ)

- * РЭМ - самый распространённый тип приборов в электронной микроскопии. Разрешающая способность РЭМ зависит от электронной яркости пушки и составляет 5-10 нм (до 2-3 нм). Ускоряющее напряжение регулируется в пределах от 1 до 50 кВ.
- * Принцип его работы основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом: электронные линзы фокусируют электронный пучок в пятно очень малых размеров. Это пятно непрерывно обегает некоторый участок образца аналогично лучу, оббегающему экран телевизионной трубки. Электрический сигнал, возникающий при бомбардировке объекта электронами пучка, используется для формирования изображения на экране компьютера.

Принцип действия растрового электронного микроскопа



- 
- * В сканирующем электронном микроскопе используется детектирование различных сигналов, включая вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновское излучение и ток через образец .



Принципиальная схема растрового электронного микроскопа (РЭМ): 1 – катод; 2 - фокусирующий электрод; 3 - анод; 4 - ограничивающая диафрагма; 5 - первая конденсорная линза; 6 - вторая конденсорная линза; 7 - отклоняющие катушки; 8 - стигматор; 9 - конечная (объективная) линза; 10 - диафрагма, ограничивающая размер пучка; 11 - детектор рентгеновского излучения; 12 - усилитель фотоумножителя; 13 - генераторы развертки; 14 - образец; 15 - детектор вторичных электронов; 16 - к отклоняющим катушкам; 17 - управление увеличением; 18 – ЭЛТ.

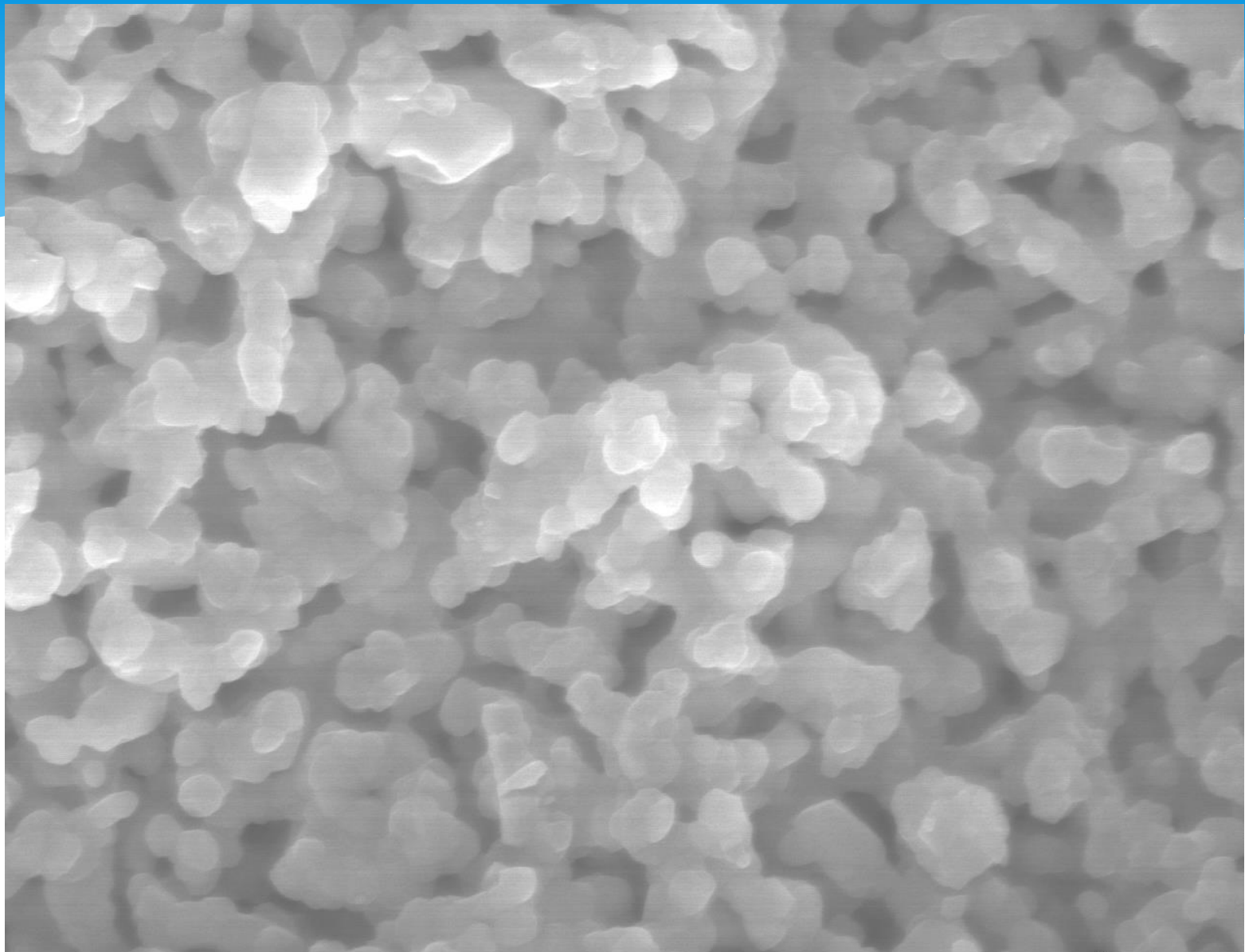
- 
- * **Стигматор** - электронно-оптический элемент электронного микроскопа, предназначенный для исправления приосевого астигматизма. Представляет собой две разрезные трубки с фланцем для подвода питания.

- * **Отражательный РЭМ** предназначен для исследования массивных образцов.
- * Поскольку контраст, возникающий при регистрации **отраженных**, т.е. обратно-рассеянных, и вторичных электронов, связан в основном с углом падения электронов на образец, то на изображении **выявляется поверхностная структура**.
- * Эмиссия вторичных электронов определяется, в основном составом поверхности и электропроводностью образца.
- * Оба эти сигнала несут информацию об общих характеристиках образца. Благодаря малой сходимости электронного пучка можно проводить наблюдения с гораздо большей глубиной резкости, чем при работе со световым микроскопом, и получать объемные микрофотографии поверхностей с развитым рельефом.
- * Регистрируя **рентгеновское** излучение, испускаемое образцом, можно в дополнение к данным о рельефе получать информацию о химическом составе образца в поверхностном слое глубиной 0,001 мм.
- * О составе материала на поверхности можно судить и по измеренной **энергии**, с которой эмитируются те или иные электроны.

- 
- * Основное применение:
 - * визуализация топографии поверхности (при регистрации вторичных электронов) и карты распределения элементов на поверхности (при регистрации обратно рассеянных электронов, оже-электронов и рентгеновского излучения).



* Растровый электронный микроскоп Zeiss Leo Supra 35



X 30,000

20.0kV SEI

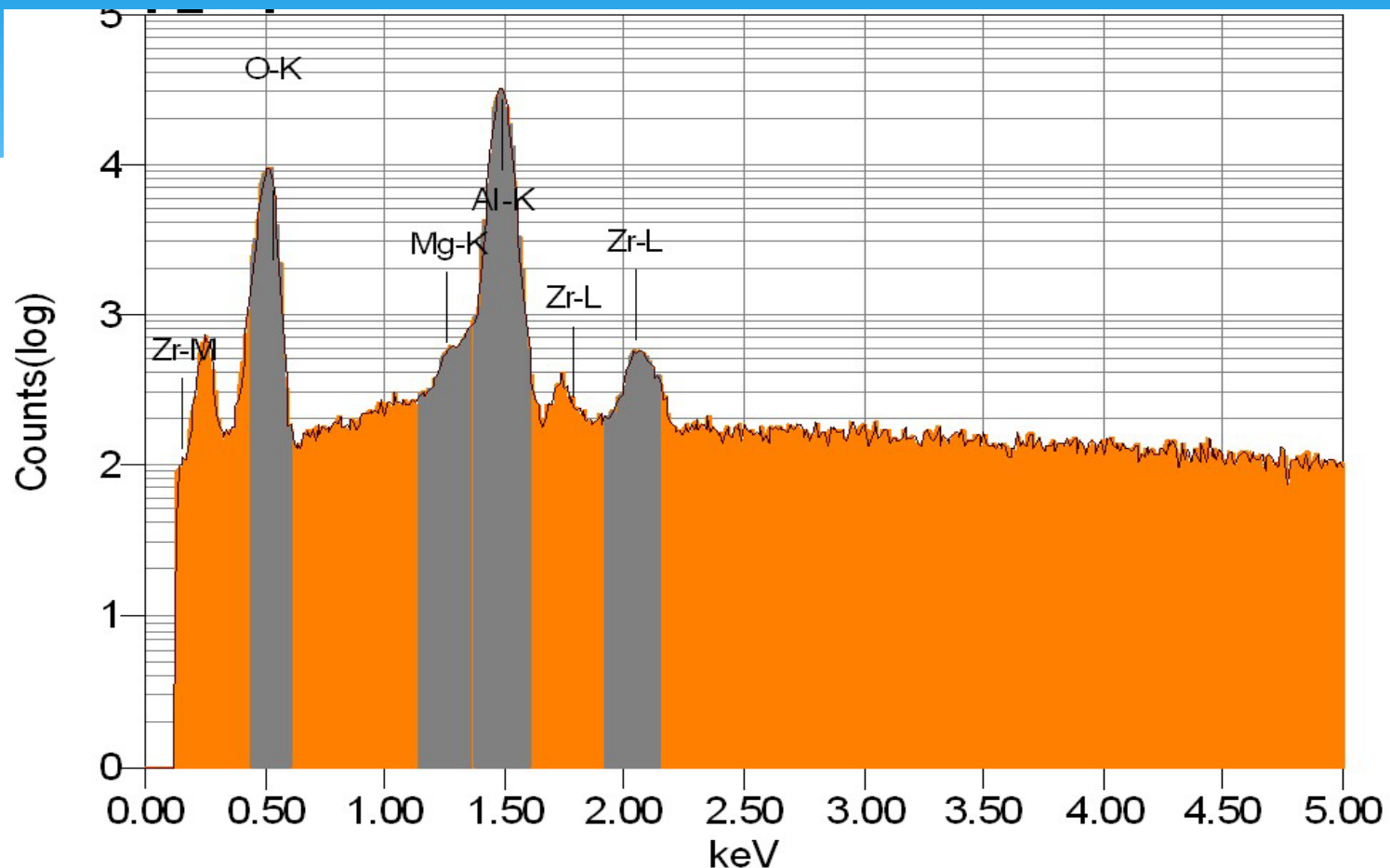
SEM

100nm TPUnanoC

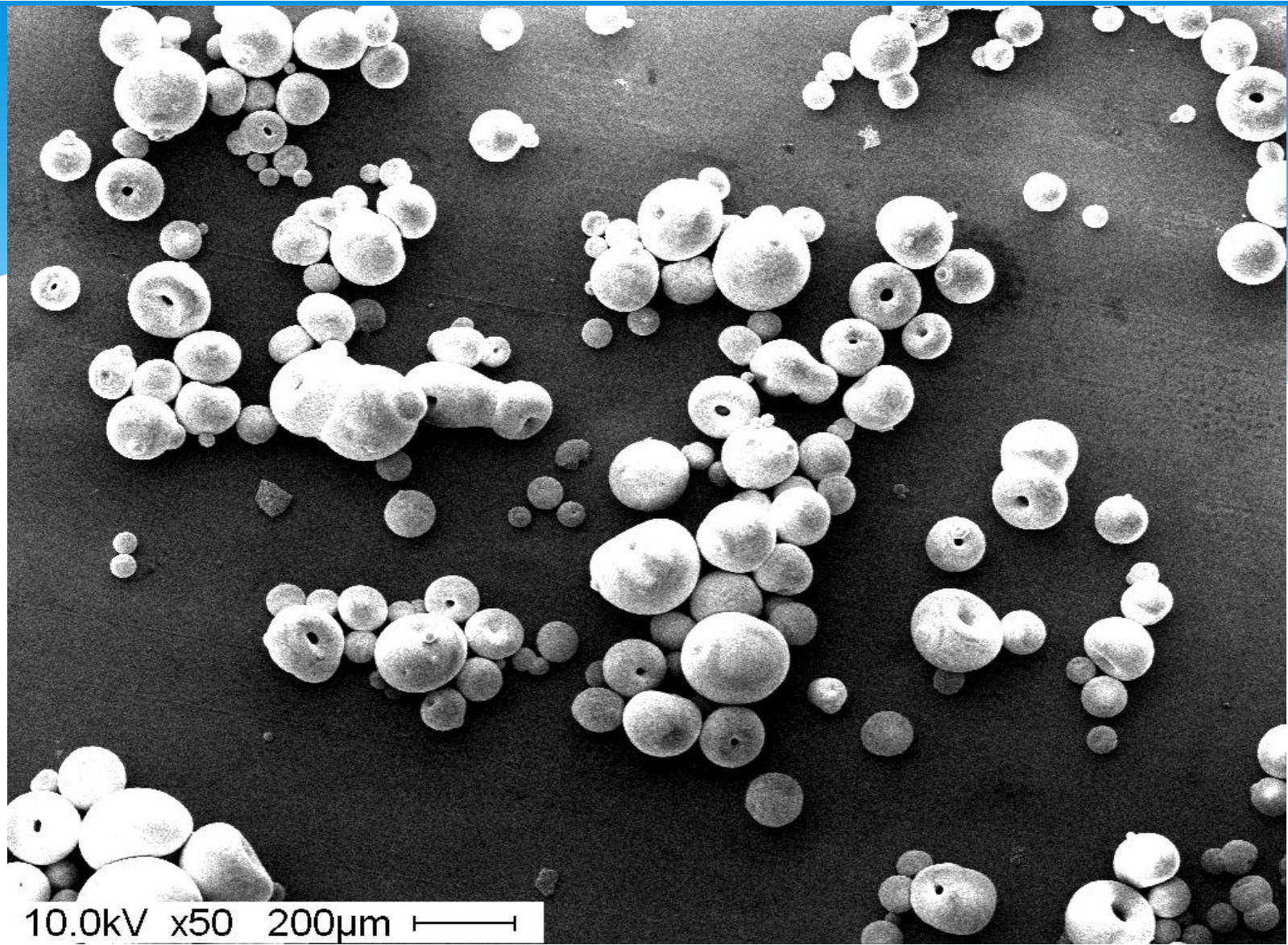
11/13/2010

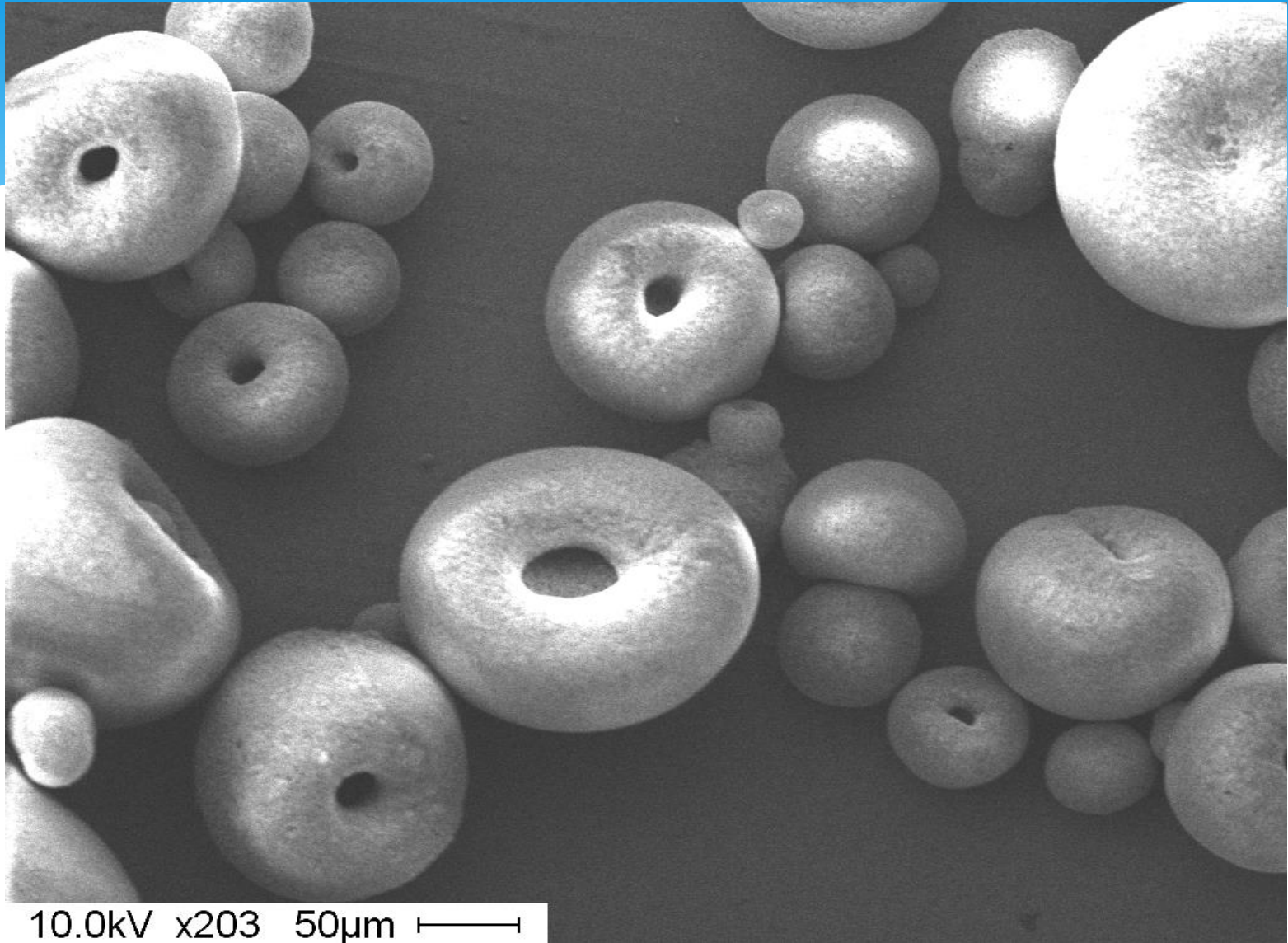
WD 8.5mm 4:45:13

Энерго-дисперсионный спектр образца керамики

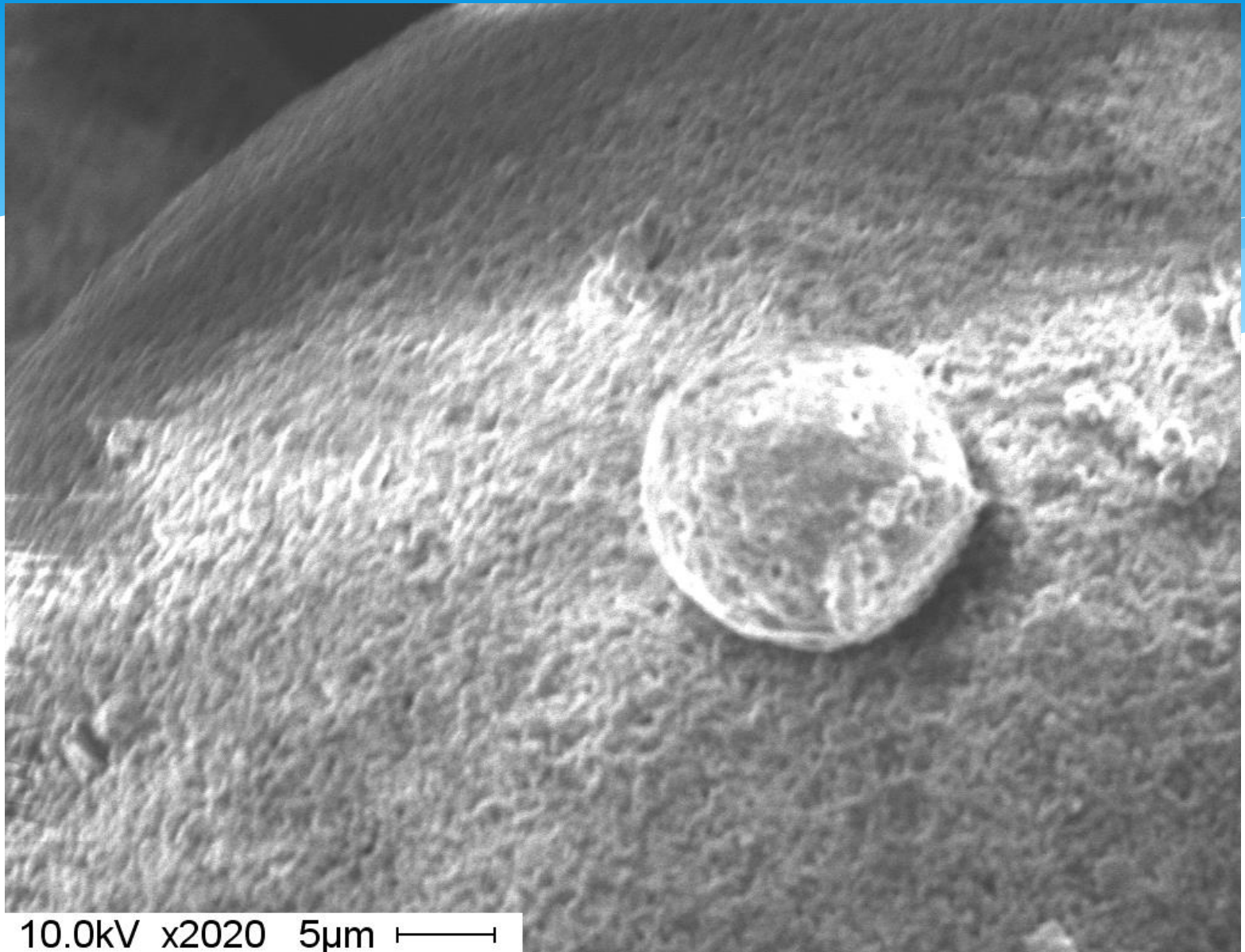


Chemical formula	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio
O	44.14	57.99	0.41	428551	0.74823
Mg*	0.14	0.12	0.26	4445	0.00287
Al	52.96	41.25	0.24	2048090	1.32521
Zr	2.76	0.64	1.05	47569	0.04603
Total	100.00	100.00			

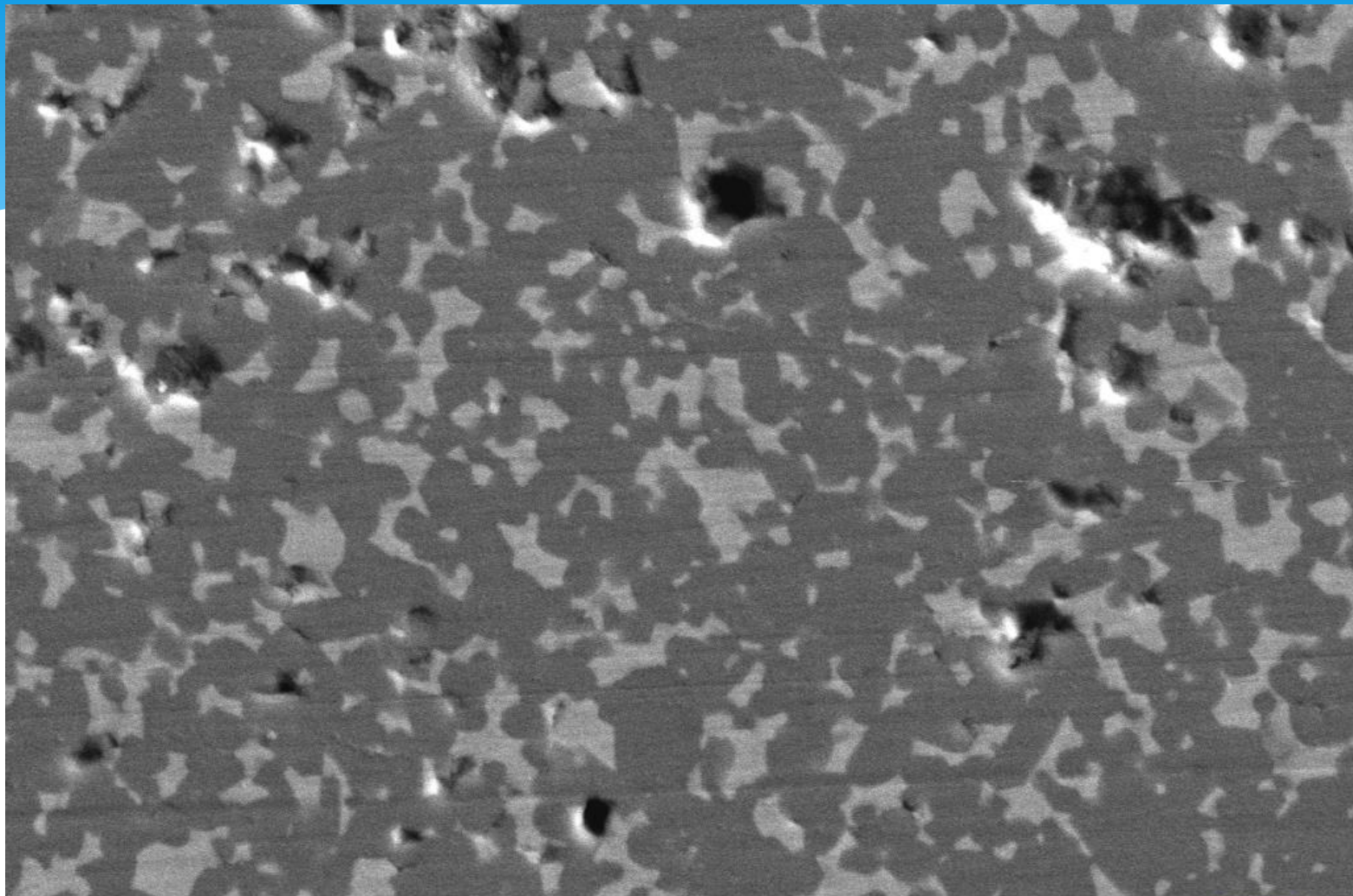




10.0kV x203 50μm



10.0kV x2020 5 μ m



2 μm


EHT = 20.00 kV
WD = 8.0 mm

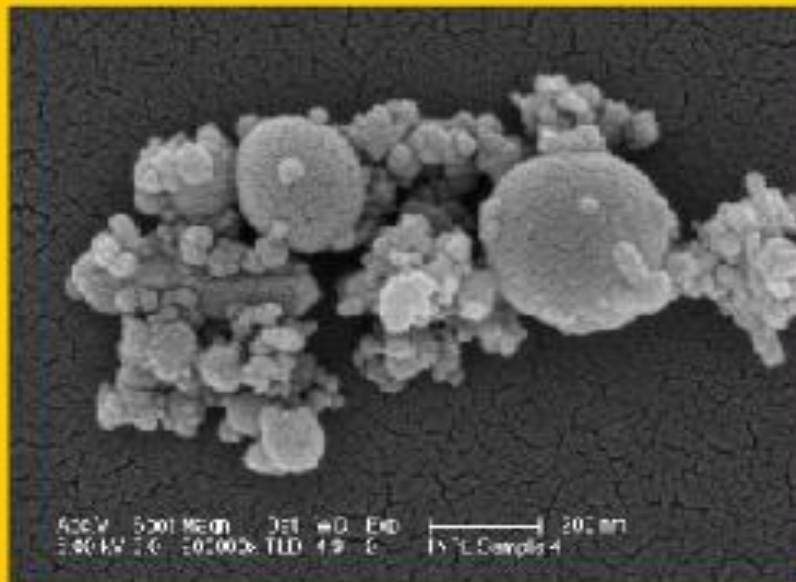
Signal A = SE1
Mag = 5.00 K X

Date :20 Mar 2013
Photo No. = 6774



Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (примеры использования)

Конгломераты



СЭМ изображение оксида меди



Рис. Кристаллы муллита на поверхности скола образца из массы на основе каолина без добавок, спеченного во фторсодержащей среде (1600°C, 2 часа). Увеличение $\times 3\,500$.

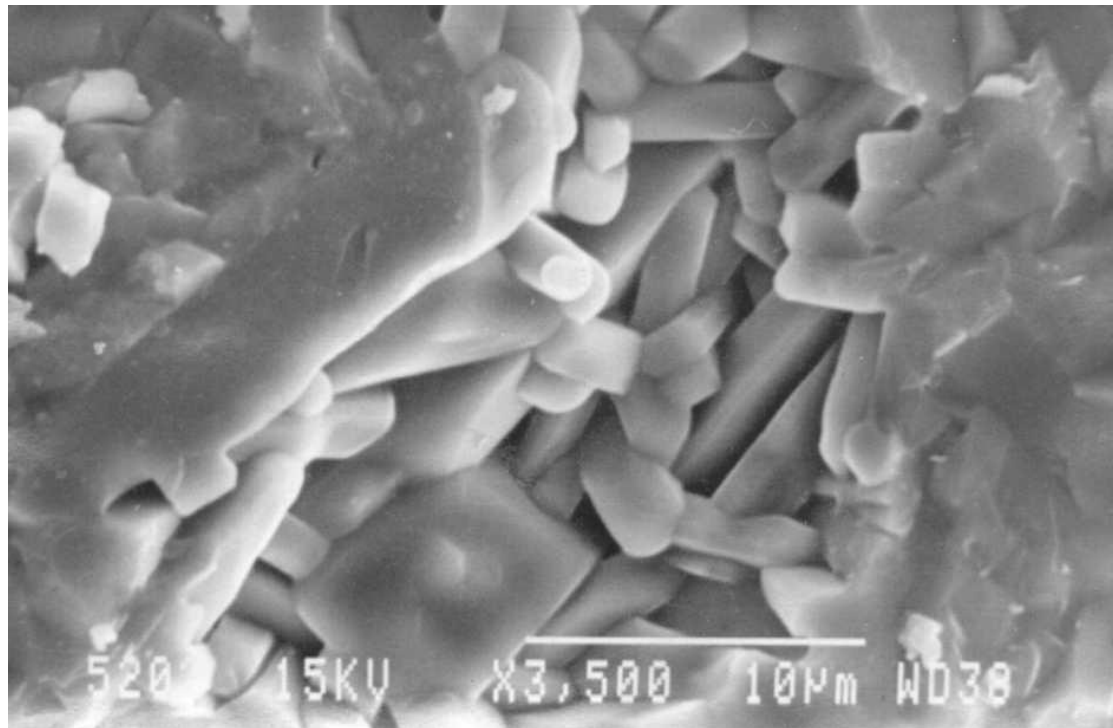


Рис.– Электронные микрофотографии нанопорошка алюминия, пассивированного на воздухе

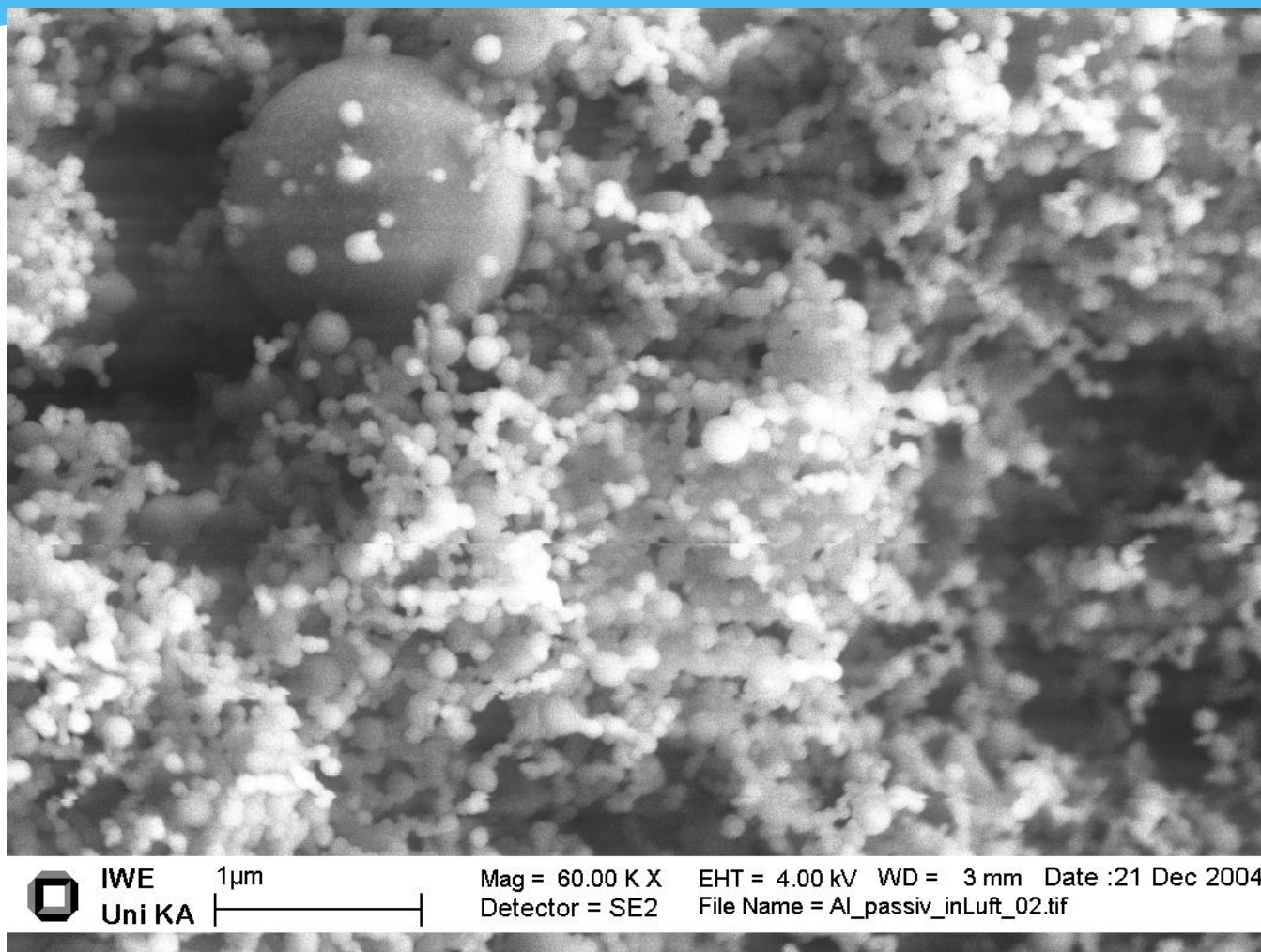
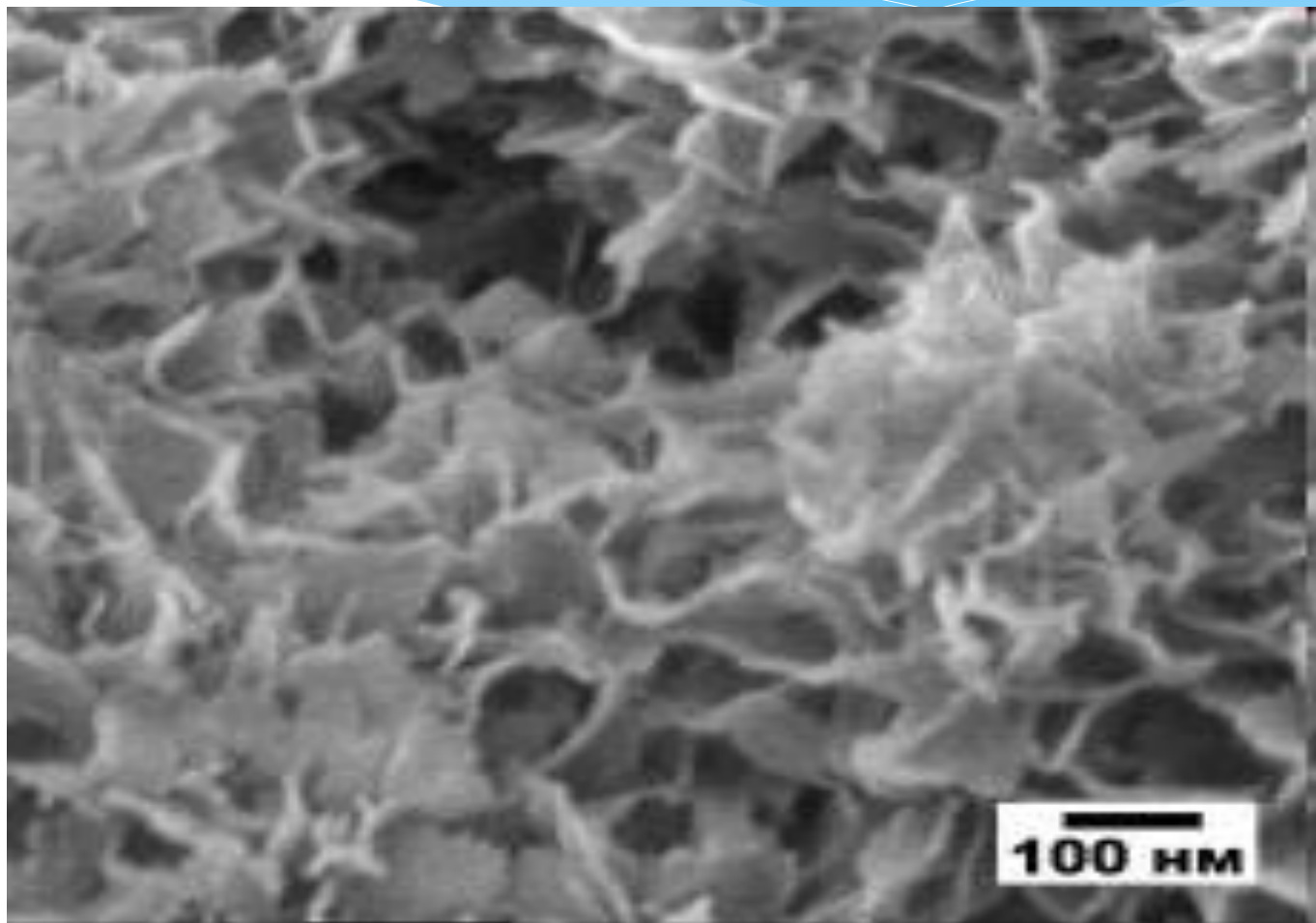
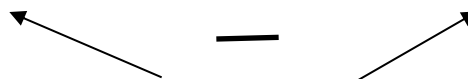
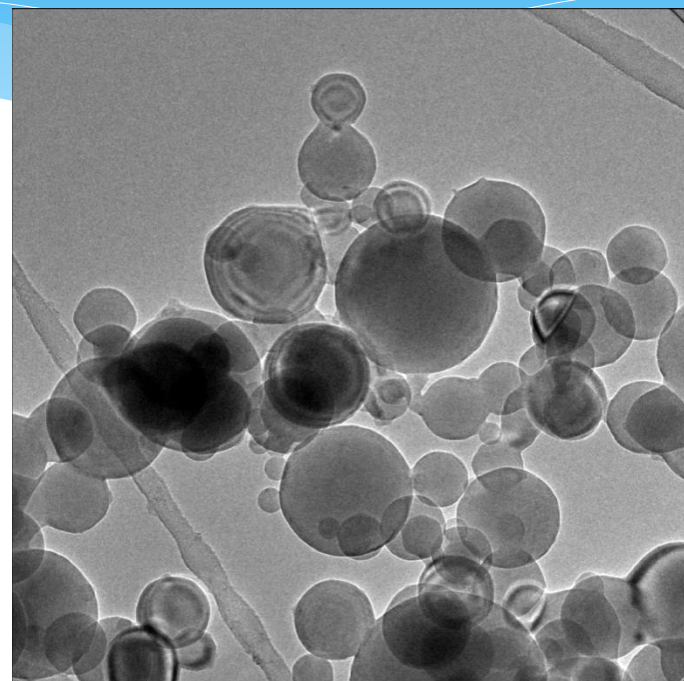
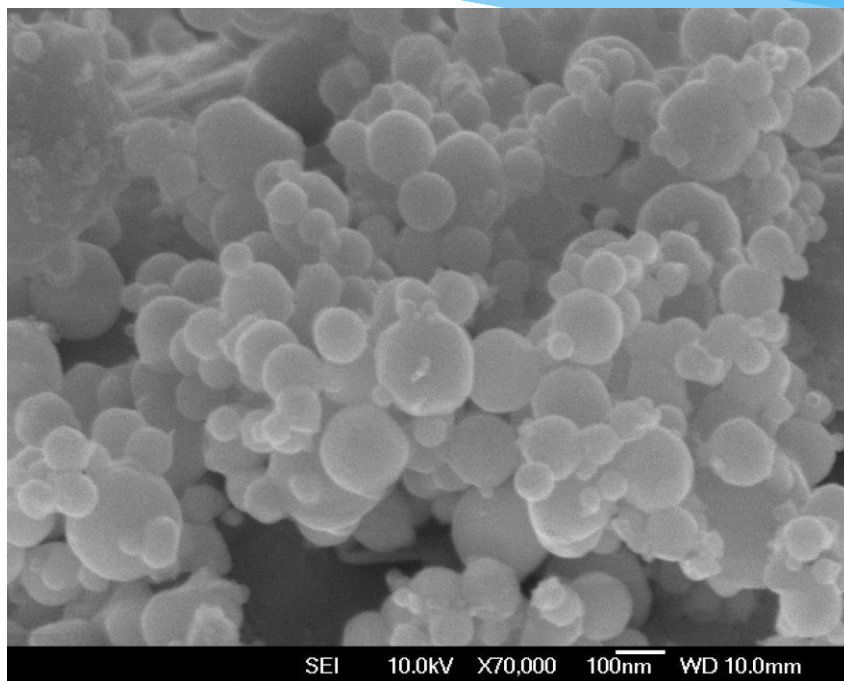
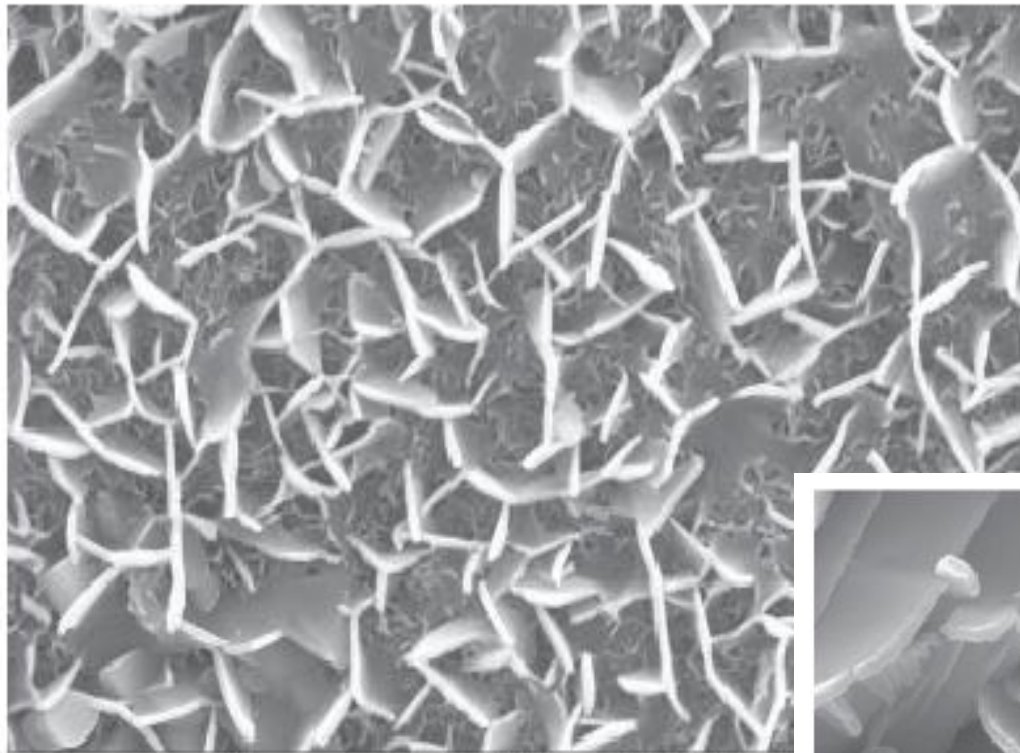


Рис.- Микрофотография продуктов взаимодействия нанопорошка алюминия с водой (применение для очистки жидких сред)



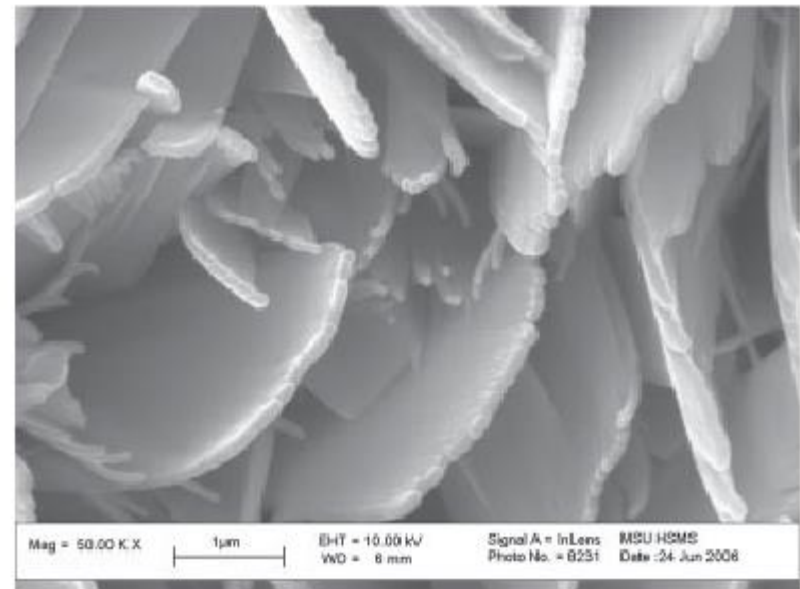
Электровзрывной нанопорошок алюминия





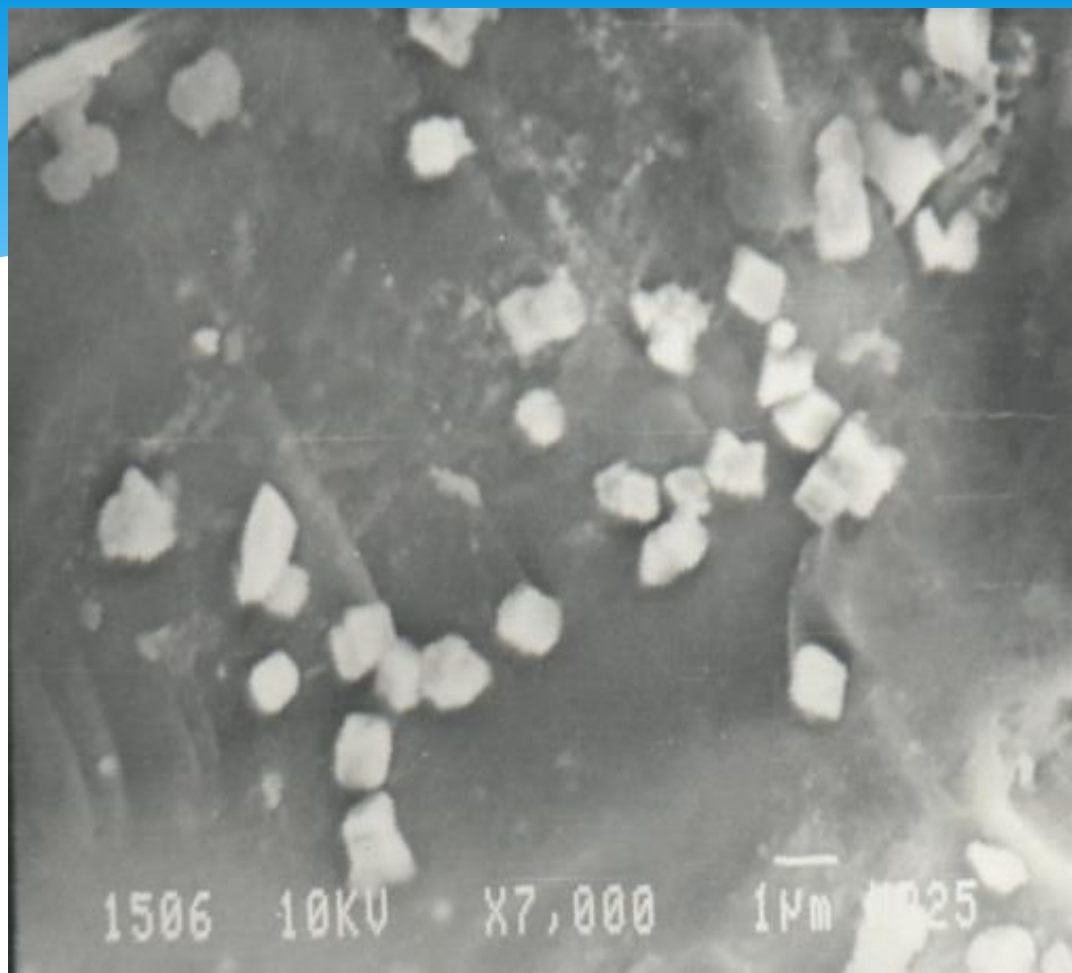
Mag = 20.00 K X 1µm EHT = 10.00 kV Signal A = InLens
 WD = 8 mm Photo No. = 8245

a



Mag = 50.00 K X 1µm EHT = 10.00 kV Signal A = InLens MSU HSMS
 WD = 8 mm Photo No. = 8251 Date : 24 Jun 2008





* Микрористаллы лейцита в эмали, x 7000

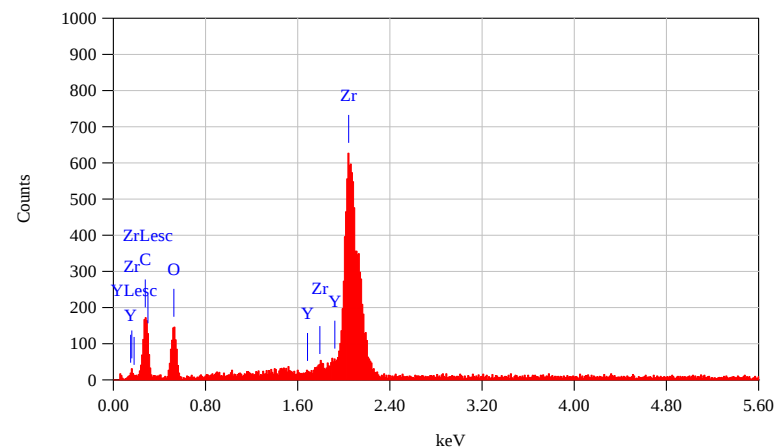
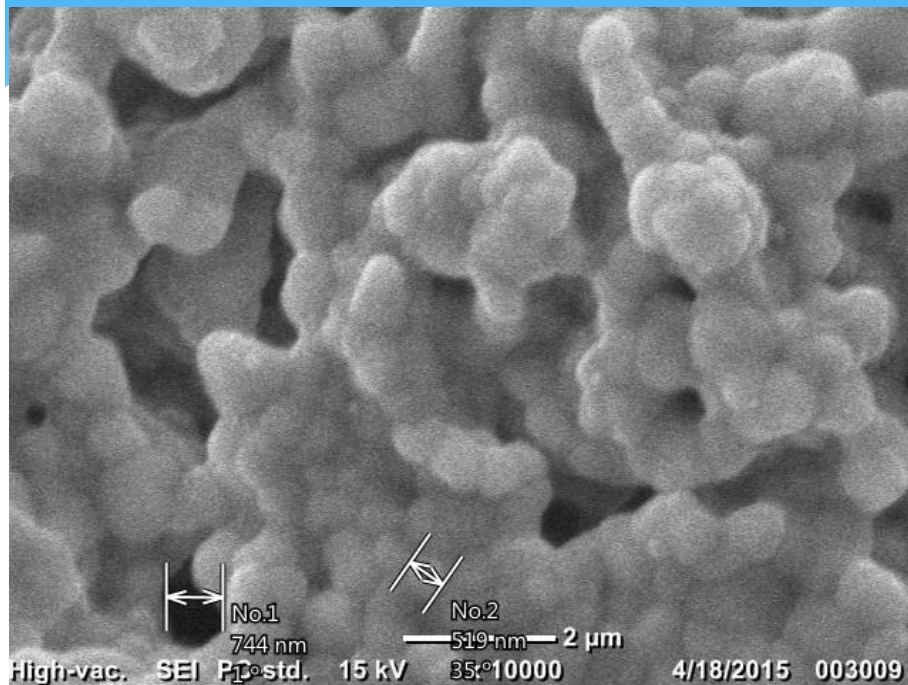


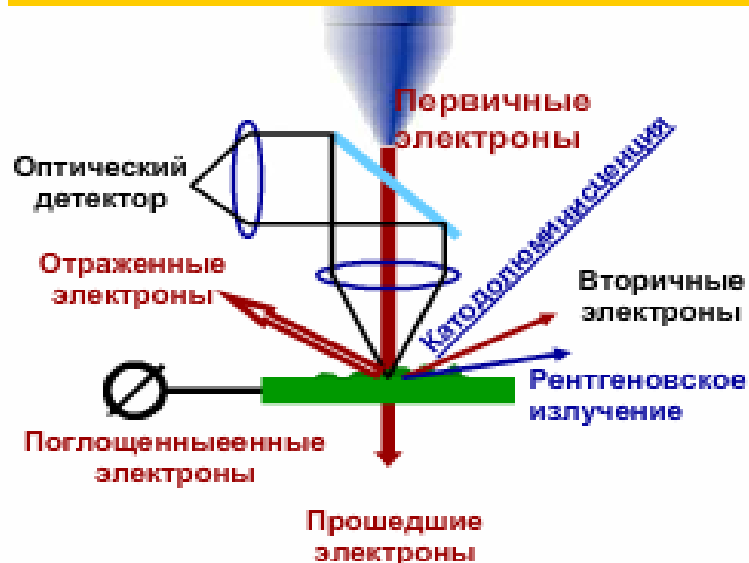
Рис. Микрофото керамики с измерением размера пор и отдельных зерен (СЭМ)

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)



Z-контраст,
фазовые
неоднородности

Схема регистрации информации в СЭМ



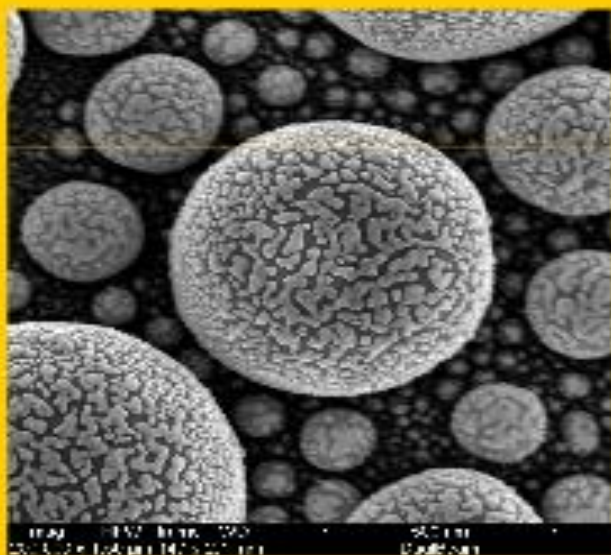
Химический состав,
генерационно-
рекомбинационные
параметры

Рельеф поверхности
ЭОС - элементный
состав

Локальный
химический
состав

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (примеры использования)

Шарики Sn,
декорированные Au



Углеродные
нанотрубки

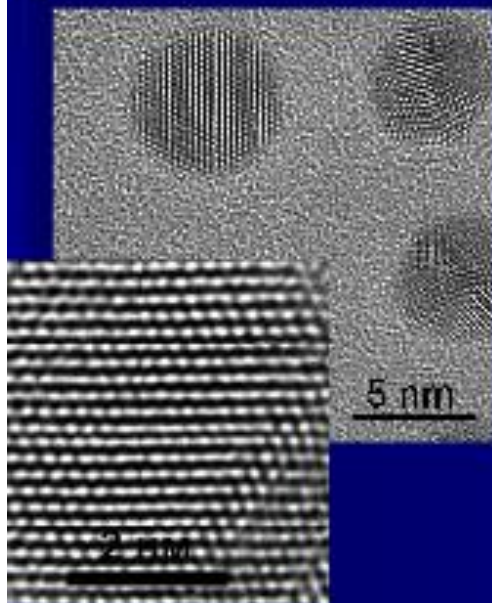


Изображение раковой
клетки

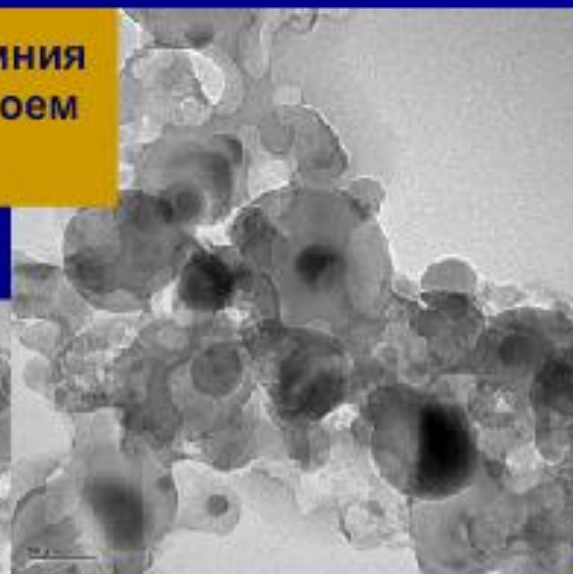
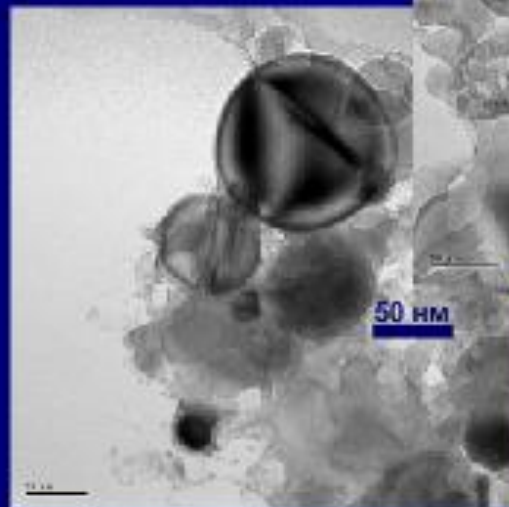


Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Нанокристаллы,
квантовые точки в
полупроводниковой
матрице



Частицы кремния
покрытые слоем
 SiO_2



Образцы до $D \sim 0.01$
мкм, ультратонкие
срезы до 10 - 100 нм.

литература

1. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение : пер. с англ. / под ред. Уэйли Жу , Жонг Лин Уанга. — Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 582 с
* (http://ezproxy.ha.tpu.ru:2071/books/element.php?pl_id=8689)
- * 2. Зевайль, Ахмед . Трехмерная электронная микроскопия в реальном времени : учебное пособие : пер. с англ. / А. Зевайль, Дж. Томас. — Долгопрудный: Интеллект, 2013. — 328 с
- * 3. Эгертон, Рэй Ф. Физические принципы электронной микроскопии. Введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию : пер. с англ. / Р. Ф. Эгертон. — Москва: Техносфера, 2010. — 300 с.
- * 4. Введенский, В. Ю. Экспериментальные методы физического материаловедения : монография / В. Ю. Введенский, А. С. Лилеев, А. С. Перминов; Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". — Москва: Изд-во МИСиС, 2011. — 310 с.
- * 5. Электронная микроскопия / А. И. Власов, К. А. Елсуков, И. А. Косолапов, -М.: Изд-во МГТУ, 2011. -168с.

* **ЛИТЕРАТУРА дополнительная**

- * 1. Спенс Дж. Экспериментальная ионная микроскопия высокого разрешения. М., 1986
- * 2. Методы получения и свойства нанообъектов./Н.И.Минько, В.В. Строкова и др. М.: Флинта:Наука.-2009.
- * 4. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии, Нижний Новгород, 2004, 110с.
- * http://www.pnn.unn.ru/UserFiles/lectures/Mironov_SPM_Book.pdf
- * 5. Кульков С. Н. Современные методы структурного анализа в материаловедении / Томский политехнический университет. — Томск: Изд-во ТПУ, 2004.
- * 6. Сапарин Г. В. Введение в растровую электронную микроскопию /Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (МГУ). — М.: Изд-во Московского ун-та, 1990.