ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Лекция 19. Электронно-зондовые методы

Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ Сулейманов Евгений Владимирович

Литература (специализированная)

- 1. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Посухова Т.В., Сергеева Н.Е. Электронно-зондовые методы изучения минералов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 231 с.
- 2. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера. 2008. 232 с. (http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1183034)
- 3. Рентгенофлуоресцентный анализ. / Под ред. Эрхардта Х., М.: Металлургия. 1985. 256 с.
- 4. http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Signals.html

История открытий

В 1926 году немецкий физик <u>Г. Буш</u> создал магнитную линзу, позволяющую фокусировать электронные лучи, что послужило предпосылкой для создания в 1930-х годах первого **электронного микроскопа**.

В 1931 году Р. Руденберг получил патент на просвечивающий электронный микроскоп, в том же году М. Кнолль и Э. Руска построили первый прототип современного прибора. Эта работа Э. Руски в 1986 году была отмечена Нобелевской премией по физике, которую присудили ему и изобретателям сканирующего зондового микроскопа Герду Карлу Биннигу и Генриху Рореру.

Использование просвечивающего электронного микроскопа для научных исследований было начато в конце 1930-х годов и тогда же появился первый коммерческий прибор, построенный фирмой <u>Siemens</u>.

В конце 1930-х — начале 1940-х годов появились первые растровые электронные микроскопы (М. фон Арденне, М. Кнолль, В.К. Зворыкин, Ч. Отли), формирующие изображение объекта при последовательном перемещении электронного зонда малого сечения по объекту. Первый прототип РЭМ сделал Чарльз Отли в 1952 г. Массовое применение этих приборов в научных исследованиях началось в 1960-х годах, когда они достигли значительного технического совершенства.

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ, РПЭМ)



Просвечивающий электронный микроскоп. Ernst Ruska, Berlin. 1933 г.

В просвечивающем электронном микроскопе проводится регистрация электронов, прошедших через ультратонкослойный (0.1 мкм) образец. Затем изображение увеличивается с помощью специальных линз.

Увеличение: до x10⁶, разрешающая способность : менее 1 Å.

Растровый (сканирующий) электронный микроскоп (РЭМ)



В растровом (сканирующем) электронном микроскопе проводится регистрация сигналов <u>от поверхности</u> образца.

Разрешающая способность : 50 – 100 Å.

Задачи, решаемые с помощью РЭМ и ПЭМ

- Получение изображений поверхности образца (РЭМ) и структуры тонких слоев (ПЭМ)
- Локальный элементный анализ поверхности

15 лучших изображений 2011 года, сделанных электронными микроскопами

Компания FEI из Орегона, производящая электронные микроскопы, спонсирует проведение ежегодного конкурса, наиболее необычных и красивых изображений, сделанных с помощью электронных микроскопов.

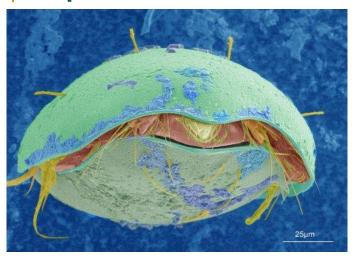




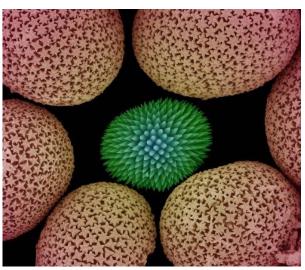
снимок микротрещины в стали, после проведения испытаний на прочность

капиллярная сеть и эритоциты, находящиеся внутри кровеносныхсудов

15 лучших изображений 2011 года, сделанных электронными микроскопами



"лицо" клеща

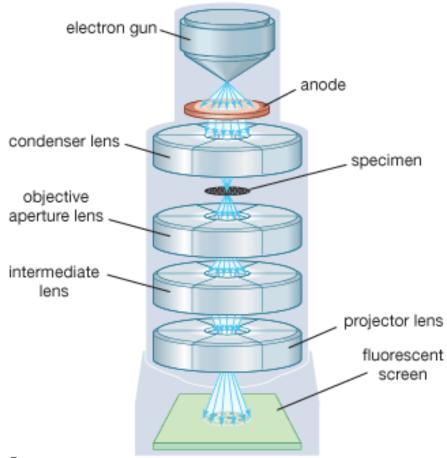


Микроорганизмы, обнаруженные в воде в южной Африке

Взаимодействие вещества с электронным зондом

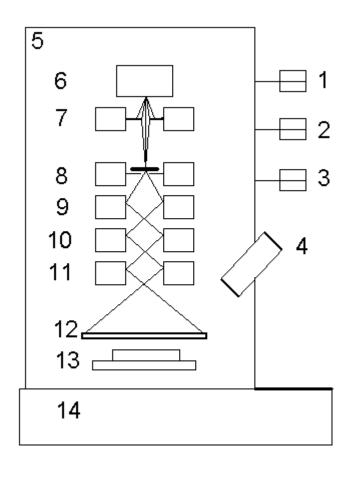


Принципиальная схема ПЭМ



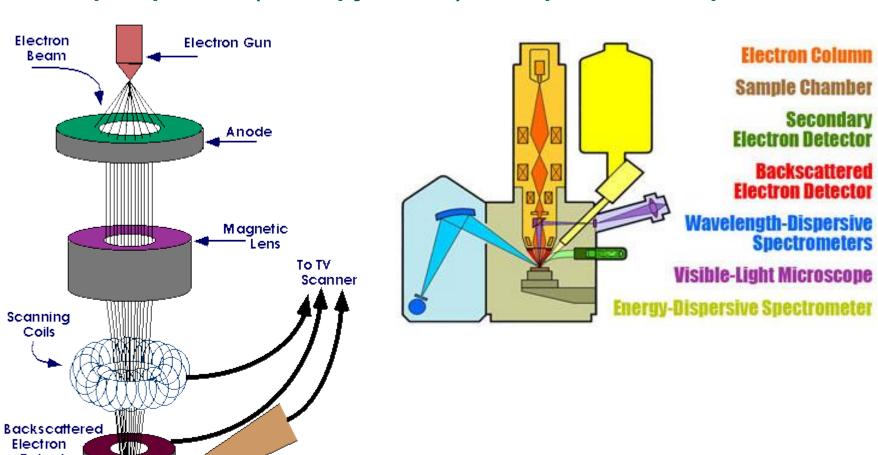
© 2008 Encyclopædia Britannica, Inc.

Принципиальная схема ПЭМ



- 1. Источник высокого напряжения и тока накала
- 2. Система водяного охлаждения
- 3. Система создания высокого вакуума (10⁻⁵ мм. рт. ст.)
- 4. Окно для наблюдения изображения (оптический микроскоп)
- 5. Электронно-оптическая колонна
- 6. Электронная пушка (охлаждается)
- 7. Конденсор
- 8. Шлюзовая камера со столиком для образца (охлаждается)
- 9. Объективная линза
- 10. Промежуточная линза
- 11. Проекционная линза
- 12. Флуоресцирующий экран
- 13. Фотокамера
- 14. Управляющие блоки и система электропитания

Схема растрового (сканирующего) электронного микроскопа



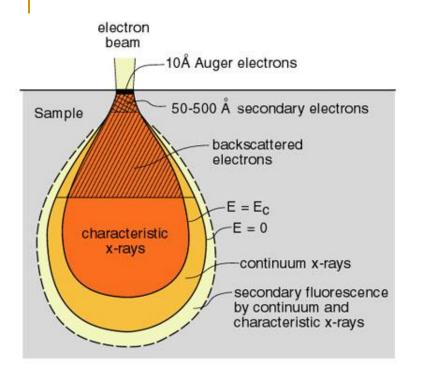
Secondary Electron Detector

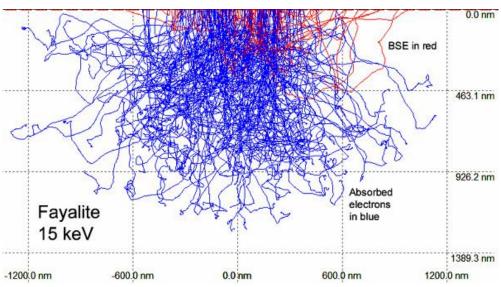
Specimen

Detector

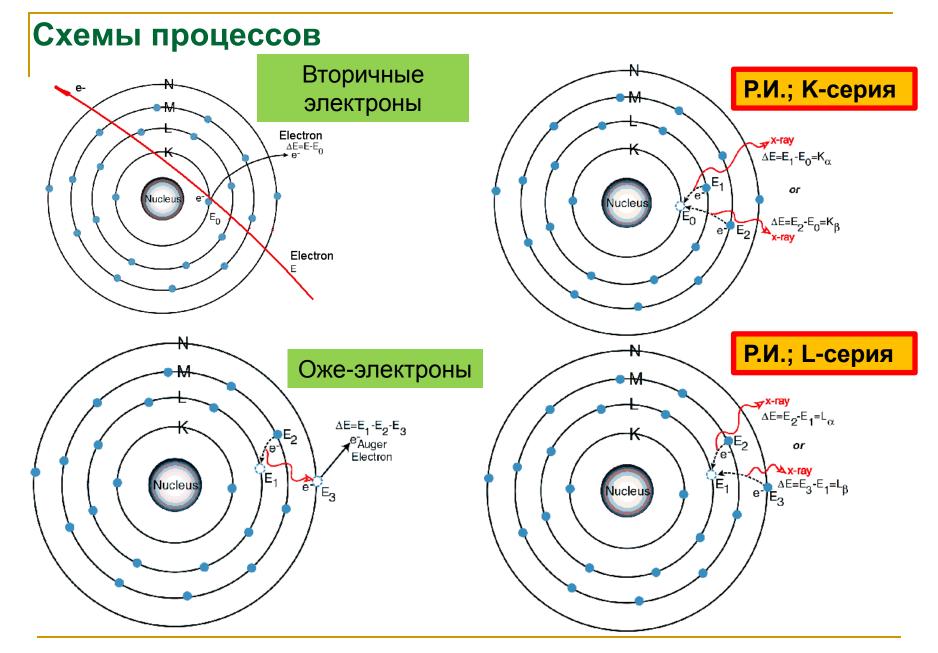
Stage

Модель движения электрона в образце

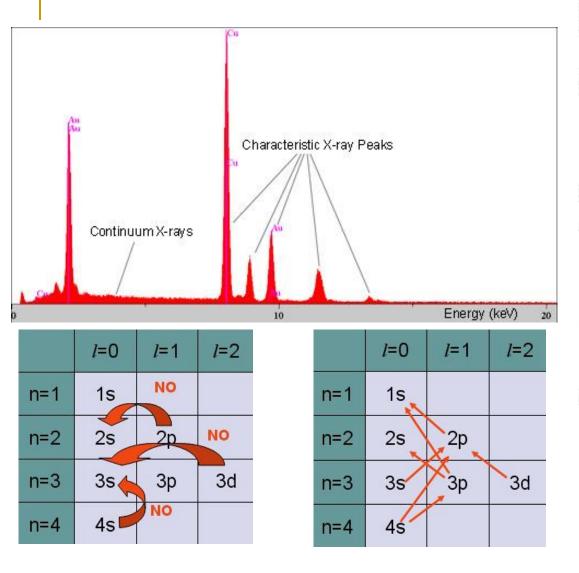


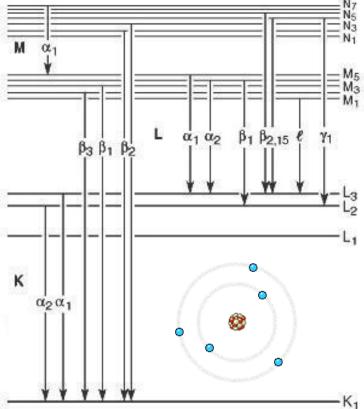


Данные метода Монте-Карло



Спектр рентгеновской флюоресценции



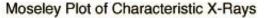


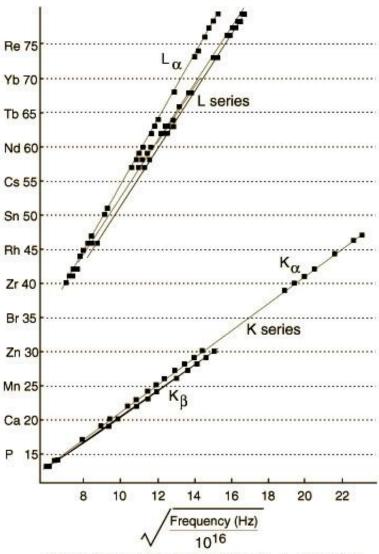
Правила отбора

$$\Delta n \ge 1 \ (\Delta n \ne 0)$$

 $\Delta l = \pm 1$

Закон Мозли (1914 г.)





$$\lambda = \frac{K}{(Z - \sigma)^2}$$

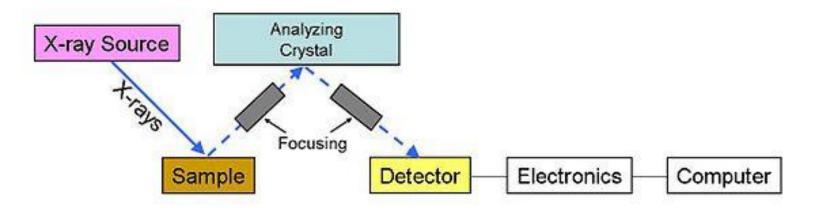
$$\sqrt{v} = K(Z - \sigma)$$

$$\nu = (2.47 \times 10^{15})(Z-1)^2$$
 K _{α} -линия

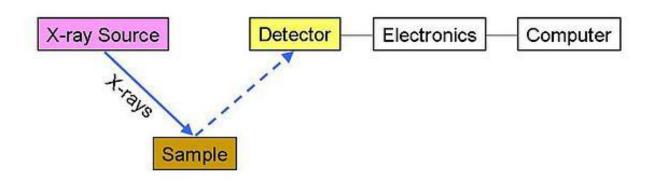
$$\nu = (4.57 \times 10^{14})(Z - 7.4)^2$$
 L _{α} -линия

http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Signals.html

Схемы регистрации рентгеновского спектра

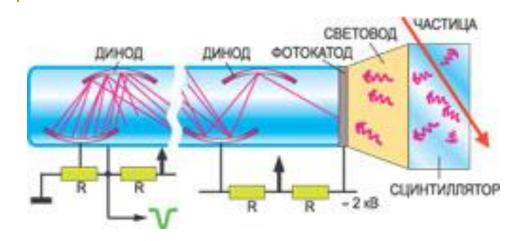


волнодисперсионная регистрация



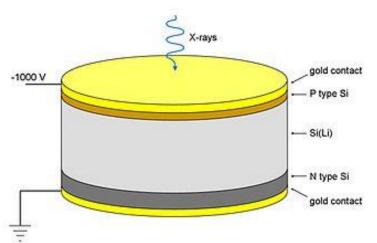
энергодисперсионная регистрация

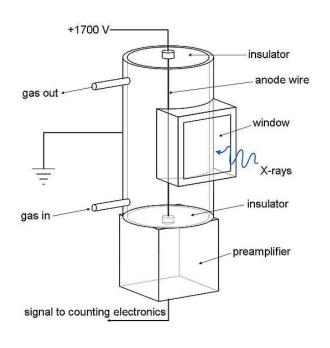
Регистрация рентгеновского излучения



Сцинтилляционный счетчик

http://www.nkj.ru/archive/articles/299/

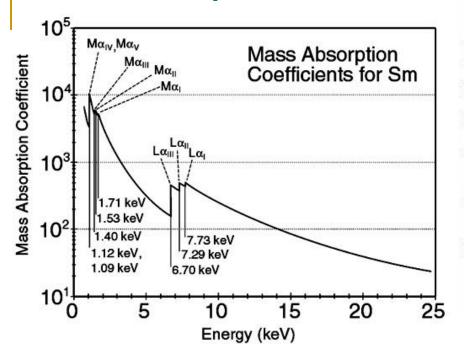


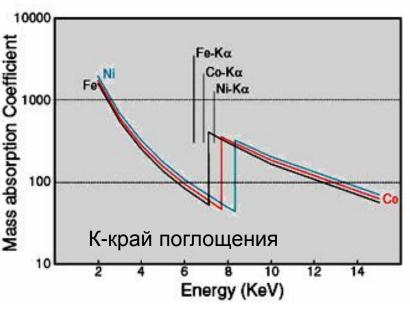


Газопроточный счетчик

http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence

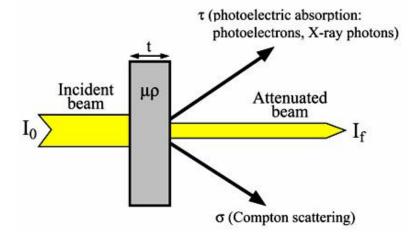
Поглощение рентгеновского излучения в образце

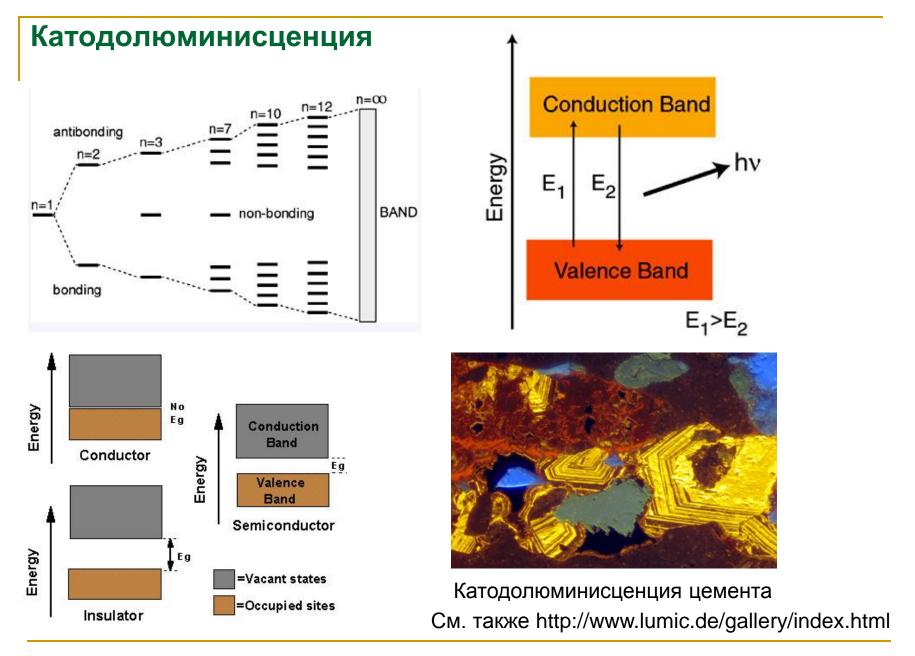


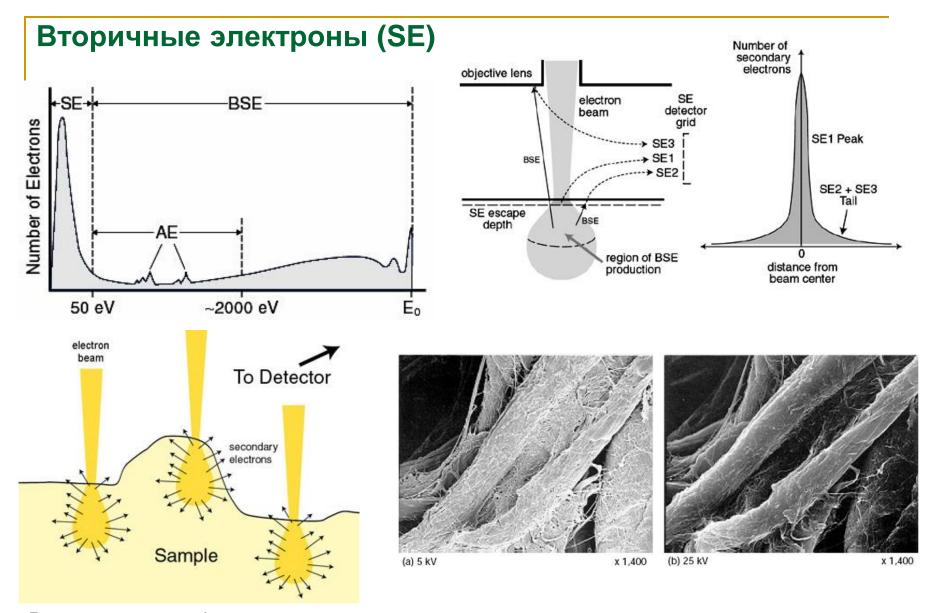


$$I = I_0 e^{-\mu \rho t}$$

$$\mu_{bulk} = w_1 \mu_1 + w_2 \mu_2 + w_2 \mu_2 \dots w_n \mu_n$$

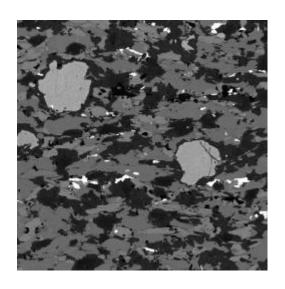






Влияние топографии поверхности на выход вторичных электронов

Обратно рассеянные (отраженные) электроны (BSE)



Тяжелые атомы (с большим атомным номером Z) имеют более высокую вероятность упругого столкновения с электронами из-за их большей площади поперечного сечения. Следовательно, число отраженных электронов (BSE), достигающих детектора будет пропорционально порядковому номеру образца. Таким образом, BSE-интенсивность коррелирует с большим Z атомов, и "темные" районы имеют более низкий средний Z. BSE-изображения весьма полезны для отличия разных фаз, благодаря высокому разрешению на снимках поверхности образца. Изображения в этом методе, как правило, монохромные.

Пробоподготовка в РЭМ

- Поверхность образца должна быть электропроводящей. Поэтому, если образец диэлектрик, то на его поверхность напыляют слой углерода или золота (в современных версиях приборов это необязательно).
- Образец должен быть устойчив вакууме и выдерживать электронный удар

 Если образец в виде порошка, то его прессуют в таблетку. Затем ой смолой и полируют поверхность.



Пробоподготовка в ПЭМ

- Стадия утонения образца
- Стадия придания контрастности изображению или изготовления реплики

