

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 17.02.2025 13:53:56  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

# МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий, микроэлектроники,  
общей и прикладной физики

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

« 10 » 02



## Наноаналитическое оборудование

Методические указания к выполнению лабораторных работ  
по дисциплине «Наноаналитическое оборудование» для студентов  
направления подготовки 28.04.01 «Нанотехнологии и  
микросистемная техника»

Курск 2025

УДК 681.7.069.24

Составители: А.Е. Кузько, А.В. Кузько

Рецензент

Доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник РЦН, профессор *А.П. Кузьменко*

**Наноаналитическое оборудование:** Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Наноаналитическое оборудование» для студентов направления подготовки 28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А.Е. Кузько, А.В. Кузько. Курск, 2025. 141 с.

Предназначены для студентов направления подготовки 28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», изучающих дисциплину "Наноаналитическое оборудование".

Обучающиеся получают базовые навыки работы с оборудованием, представляющим широкие возможности по исследованию объектов на нано-, микро- и ультрадисперсном уровнях методами атомно-силовой, электронной микроскопии, дифракционными рентгеновскими методами, а также энергодисперсионным анализом рентгеновских квантов. Освоят режимы работы и методы исследования на наноаналитическом оборудовании, их метрологическое сопровождение и получат навыки обслуживания оборудования и выбора методов.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *10.02*. Формат 60×84 1/16.

Усл.печ.л. 8,19. Уч.-изд. л. 7,42.

Тираж 50 экз. Заказ *95*. Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## Лабораторная работа №1

**Тема: Расшифровка масс-спектра наночастиц в виде мономеров и димеров, образованных в ячейке Кнудсена**

**Цель работы:** Получение практических навыков по расшифровке ионных токов масс-спектра наночастиц в виде мономеров и димеров.

**Принадлежности:** исследуемое вещество, образующее смесь мономеров и димеров, масс-спектр данного вещества.

### Теоретическое введение

Одним из способов получения малых наночастиц является метод Кнудсена, который заключается в изотермическом испарении вещества в эффузионной ячейке (ячейке Кнудсена) и выходом его газообразной смеси через малое отверстие сечения  $S$  в глубокий вакуум. Нагреватель может быть с радиационной передачей тепла, с источником индукционного нагрева, нагрева электронным ударом. Принципиальная схема ячейки Кнудсена показана на рис.1. Для выполнения условия молекулярности пучка частиц, удобного для анализирующей части масс-спектрометра, диаметр отверстия  $d$  делают меньше чем средняя длина свободного пробега частицы  $\langle \lambda \rangle$ :

$$d < \langle \lambda \rangle.$$

В рабочем состоянии давление вещества в эффузионной ячейке, из-за малости отверстия, сравнимо с давлением насыщенных паров частиц и не меняется, пока всё вещество не испариться. Метод

Под скоростью испарения понимают массу вещества испарившегося в ячейке (или вышедшего через отверстие) за единицу времени:

$$G = \frac{\Delta m}{\Delta \tau}, [G] = 1 \frac{\text{кг}}{\text{с}},$$

где  $\Delta m$  – масса испарившихся частиц за время  $\Delta \tau$ .

Из молекулярно кинетической теории давление в ячейке определяется как

$$p = \frac{G}{S\beta} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}},$$

где  $\beta$  – коэффициент испарения, зависящий от природы вещества,  $S$  – сечение эффузионного отверстия.

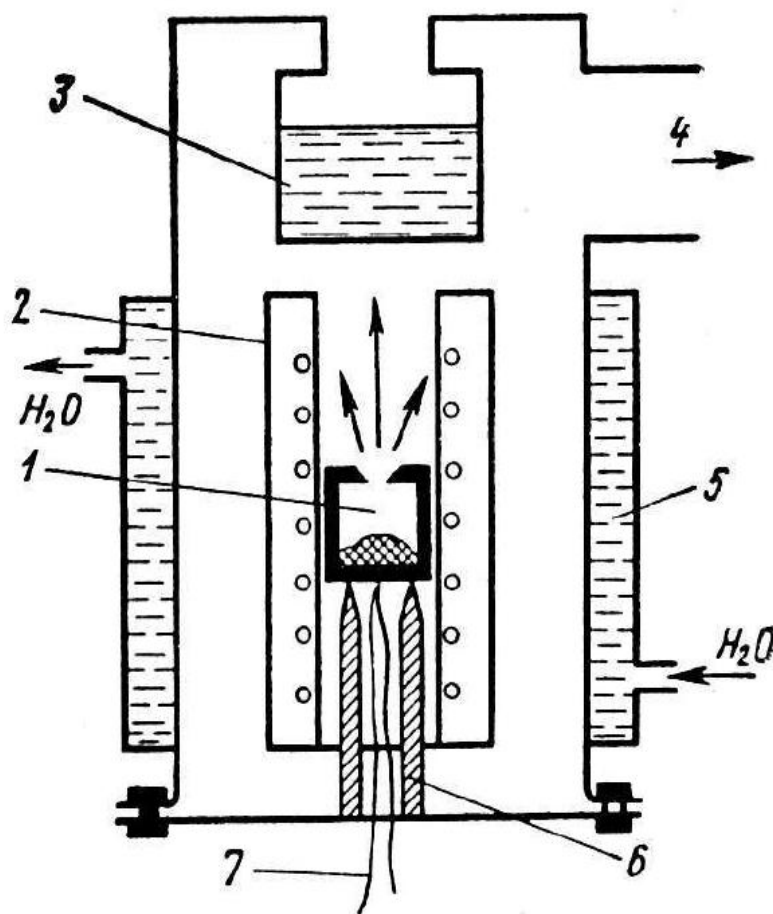


Рис. 1 Схема ячейки Кнудсена: 1 – эффузионная ячейка с веществом; 2 – индукционный нагреватель; 3 – ловушка; 4 – вакуумная система; 5 – водяное охлаждение; 6 – керамические стойки ячейки; 7 – термопара

Эта формула справедлива при давлениях  $< 10$  Па в ячейке и эффузии в вакуум  $< 10^{-2}$  Па, а так же если толщина стенок отверстия бесконечно малы. При некоторой конечной толщине число эффузирующих молекул уменьшается и вместо

$$G = \frac{\rho v_{\text{ср}}}{4} \quad \text{берется} \quad G = \frac{\rho v_{\text{ср}}}{4K} = \frac{\Delta m}{\Delta \tau K},$$

где  $K$  – константа Клаузинга, зависящая от соотношения между толщиной стенок ячейки и диаметром отверстия, а также от формы отверстия.

Коэффициент испарения  $\beta$  определяется эмпирически:

$$\beta = \frac{(p'S' - p''S'')K}{p'' - p'},$$

где  $p'$  и  $p''$  – давления смеси газа в ячейке при соответствующих сечениях отверстия  $S'$  и  $S''$ .

Тогда давление частиц в ячейке:

$$p = \frac{\Delta m}{S \Delta \tau \beta K} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}.$$

Метод полного изотермического испарения основан на полном испарении навески используемого вещества с одновременной непрерывной регистрацией соответствующих ионных токов при постоянной температуре эффузионной камеры (рис. 2).

В этом случае

$$p = \frac{\Delta m I_0^+}{S \beta K \int_0^{\tau} I^+ d\tau} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}.$$

$$\text{где } \tau = \frac{\int_0^{\tau} I^+ d\tau}{I_0^+} \text{ – время испарения;}$$

$$\int_0^{\tau} I^+ d\tau \text{ - площадь фигуры под графиком;}$$

$I^+$  и  $I_0^+$  - текущее значение

ионного тока и среднее.

В методах получения наночастиц: Кнудсена, газовой агрегации, методе лазерной абляции, сверхзвукового сопла согласно теории тройных столкновений могут образовываться мономеры, димеры и т.д. Часто для анализа состава получаемых наночастиц, а также их размеров используют масс-спектрометрические методы.

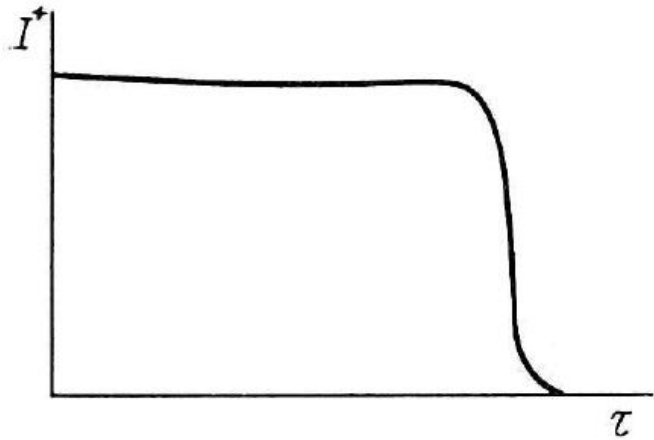


Рис. 2 Зависимость ионных токов частиц от времени в ячейке Кнудсена

Расшифровка масс-спектров веществ из мономеров, димеров, (тримеров) производится при помощи термодинамических методов с использованием двухкамерной эффузионной ячейки (рис. 3) Обе камеры находятся при одинаковой температуре. Диаметры отверстий в этих камерах соотносятся как:

$$d_a > d_b$$

Такая ячейка называется последовательной, с ее помощью последовательно получают токи насыщенных и ненасыщенных паров. Если пары исследуемого вещества состоят из молекул

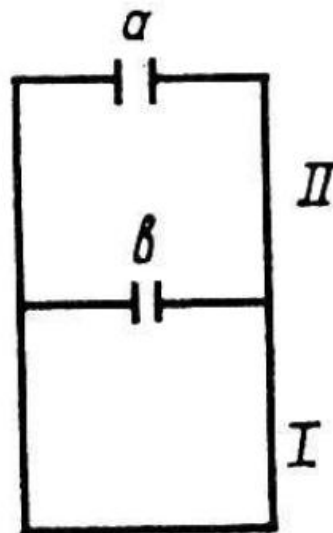


Рис. 3 Последовательная эффузионная ячейка



то, пики **A<sup>+</sup>** и **AB<sup>+</sup>** перекрываются, а пик **A<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>+</sup>** не перекрывается, тогда

токи для **A<sup>+</sup>** :  $I_{A^+} = I_{A^+/AB} + I_{A^+/A_2B_2}$ ,

для **AB<sup>+</sup>** :  $I_{AB^+} = I_{AB^+/AB} + I_{AB^+/A_2B_2}$ ,

для **A<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>+</sup>** :  $I_{A_2B_2^+} = I_{A_2B_2^+/A_2B_2}$ .

Токи в относительных единицах от 100% для максимального тока.

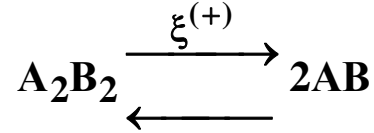
Обозначим  $\left. \begin{array}{l} I_{A^+} = I_0, \\ I_{AB^+} = I_1, \\ I_{A_2B_2^+} = I_2, \end{array} \right\} \begin{array}{l} AB \rightarrow 1 \text{ (мономер),} \\ A_2B_2 \rightarrow 2 \text{ (димер),} \end{array} \text{ тогда}$

$$\begin{array}{l} I_0 = I_{01} + I_{02} = I_{01} + a_{02}I_{22}, \\ I_1 = I_{11} + I_{12} = I_{11} + a_{12}I_{22}, \\ I_2 = I_{22}, \end{array} \left| \begin{array}{l} I_{02} \sim [A_2B_2], \\ I_{12} \sim [A_2B_2], \\ I_{22} \sim [A_2B_2]. \end{array} \right. \Rightarrow \begin{array}{l} I_{02} \sim I_{22}, \\ I_{12} \sim I_{22}, \end{array}$$

где  $a_{02} = \frac{I_{02}}{I_{22}}$ ;  $a_{12} = \frac{I_{12}}{I_{22}}$  – коэффициенты масс-спектра. **I<sub>0</sub>**, **I<sub>1</sub>**, **I<sub>2</sub>** – определяются из масс-спектра. Следовательно, для решения системы нужно найти **a<sub>02</sub>** и **a<sub>12</sub>**.

Если пар находится в первоначальный момент времени в обеих камерах (при одинаковой температуре) и является насыщенным, то

токи имеют значения  $I_0, I_1, I_2$ , но с течением времени, так как  $d_a > d_b$ , пар в отсеке 1 станет ненасыщенным и токи ему соответствующие станут  $\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2$ . Однако, из-за постоянства температуры (по закону Вант – Гоффа) равновесие в реакции происходящей в ячейке



не нарушается.

где  $\xi^{(+)} = k^+ n_{\text{A}_2\text{B}_2}^1 = k^+ [\text{A}_2\text{B}_2]^1$ ,  $\xi^{(+)}$  – скорость прямой реакции (показывает сколько элементарных актов реакции происходит за секунду),  $k^+$  – константа скорости реакции,  $[\text{A}_2\text{B}_2]$  – концентрация  $\text{A}_2\text{B}_2$ ,  $\xi^{(-)} = k^- [\text{AB}]^2$ , 1,2 – стехиометрические коэффициенты. При равновесии

$$\xi^{(+)} = \xi^{(-)} \Rightarrow$$

$$K_p = \frac{[\text{AB}]^2}{[\text{A}_2\text{B}_2]} = \frac{k^+}{k^-}$$

– константа равновесия реакции постоянна ( $T = \text{const}$ ), так как концентрации прямо пропорциональны давлениям ( $P = nkT$ )

$$K_p = \frac{P_M^2}{P_g} = \frac{P'_M{}^2}{P'_g},$$

где  $P_M, P'_M$  – парциальные давления мономеров в насыщенных и ненасыщенных пара,  $P_g, P'_g$  – димеров.

Согласно

$$I_{ij} = \sigma_{ij} n_j \ell J_e = \sigma_{ij} \frac{P_i}{kT} \ell J_e \sim P_i, \quad (1)$$

$$I_{01} = \sigma_{01} [\text{AB}] \ell J_e = \frac{\sigma_{01} \ell J_e}{kT} P_M.$$



Обозначим  $a = \frac{\sigma_{01} \ell J_e}{kT}$ , тогда  
 $I_{01} = aP_M$ .

Аналогично,

$$I_{22} = \sigma_{22} [A_2 B_2] \ell J_e = \frac{\sigma_{22} \ell J_e}{kT} P_g = bP_g.$$

$$K_p = \frac{P_M^2}{P_g} = \frac{(I_{01})^2}{I_{22}} \frac{b}{a^2} = \frac{(\Gamma'_{01})^2}{\Gamma'_{22}} \frac{b}{a^2}. \quad (2)$$

Откуда

$$\frac{I_{01}}{\sqrt{I_{22}}} = \frac{\Gamma'_{01}}{\sqrt{\Gamma'_{22}}}.$$

С учетом  $I_{01} = I_0 - a_{02}I_{22}$ ,  $\Gamma'_{01} = \Gamma'_0 - a_{02}\Gamma'_{22}$  получаем

$$\frac{I_0 - a_{02}I_{22}}{\sqrt{I_{22}}} = \frac{\Gamma'_0 - a_{02}\Gamma'_{22}}{\sqrt{\Gamma'_{22}}},$$

$$I_0 \sqrt{\Gamma'_{22}} - a_{02}I_{22} \sqrt{\Gamma'_{22}} = \Gamma'_0 \sqrt{I_{22}} - a_{02}\Gamma'_{22} \sqrt{I_{22}},$$

$$a_{02}(\Gamma'_{22} \sqrt{I_{22}} - I_{22} \sqrt{\Gamma'_{22}}) = \Gamma'_0 \sqrt{I_{22}} - I_0 \sqrt{\Gamma'_{22}},$$

$$a_{02} = \frac{\Gamma'_0 \sqrt{I_{22}} - I_0 \sqrt{\Gamma'_{22}}}{\Gamma'_{22} \sqrt{I_{22}} - I_{22} \sqrt{\Gamma'_{22}}}, \quad (3)$$

Также для токов  $\frac{I_{11}}{\sqrt{I_{22}}} = \frac{\Gamma'_{11}}{\sqrt{\Gamma'_{22}}}$  и  $a_{12}$ .

Таким образом, после расшифровки масс-спектра можно определить процентное содержание в смеси наночастиц мономеров, димеров и т.д., а также определять изменение их выхода от условий получения.

**Порядок выполнения работы**

1. Изучить устройство и принцип действия ячейки Кнудсена.
2. Разобрать метод полного изотермического испарения в эффузионной ячейке.
3. Получить соотношение (1), связывающее интенсивность ионного тока частиц в масс-спектре с сечением ионизации, концентрацией частиц, электронным током и длиной пробега электронов для случая электронной ионизации частиц.
4. Самостоятельно найти коэффициенты масс-спектра  $a_{02}$ ,  $a_{12}$  и соответствующие им ионные токи для случая смеси из димеров и мономеров.
5. Разберите основные положения метода тройных столкновений.
6. Выполните пункты 3, 4 для выданного масс-спектра.
7. Оформите отчет и сделайте вывод по работе

### **Контрольные вопросы:**

1. Перечислите и охарактеризуйте особенности основных методов получения наночастиц в газовой фазе (Кнудсена, газовой агрегации, лазерной абляции, сверхзвукового сопла)
2. Принцип работы эффузионной ячейки Кнудсена, её недостатки в получении наночастиц.
3. Определение парциального давления методом полного изотермического испарения.
4. Как работает последовательная эффузионная ячейка?
5. В чём состоит условие молекулярности пучка.
6. Что такое константа равновесия реакции?
7. В чём заключается смысл теории тройных столкновений?
8. Перечислите последовательность действий в расшифровке масс-спектра из смеси димеров и мономеров.
9. Попробуйте расшифровать случай спектра, где присутствуют и тримеры.

### **Библиографический список**

1. Баранов А.В., Виноградова Г.Н., Воронин Ю.М., Ермолаева Г.М., Парфенов П.С., Шилов В.Б. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью: Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. - 186 с. <http://window.edu.ru/resource/305/64305>
2. Федоров А.В. Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур: Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. - 195 с. <http://window.edu.ru/resource/740/63740>
3. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: Учебное пособие / Под общ. редакцией Л.Н. Патрикеева. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. - 431 с.: ил. ISBN/ISSN:978-5-94774-727-0 <http://window.edu.ru/resource/622/64622>
4. 1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования [Текст]: учеб. пособие / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков; М.: Мир, 2007. 683 с.: ил.
5. 2. Суздаев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 592 с.

## **Лабораторная работа №2**

**Тема: Подготовка образцов для АСМ на шлифовально-полировальном станке Buehler Vector LC**

**Цель работы:** получение практических навыков по подготовке для атомно-силовых микроскопов образцов на шлифовально-полировальном станке Buehler Vector LC и контролю качества их поверхности на конфокальной камере и сканирующем зондовом микроскопе SmartSPM.

**Принадлежности:** образцы металла (или др. материала), станок Buehler Vector LC, сканирующий зондовый микроскоп SmartSPM с конфокальной камерой.

### **Теоретическое введение**

**Описание установки и методики подготовки образцов.** Для исследования образцов на атомно-силовых микроскопах требуется специальная подготовка их поверхности. Одной из подготовок является полировка с качеством несколько десятков нанометров.

Полировка образцов в работе осуществляется на современном полуавтоматическом однодисковом шлифовально-полировальном станке для металлографической пробоподготовки Buender с насадкой Vector LC, который отличается высокой надежностью и качеством подготовки шлифов в автоматическом режиме. Этот станок имеет возможность установки автоматической головы, что позволяет достигать хорошего качества подготовки шлифа оператору с низким опытом шлифподготовки. Приводные круги 300 мм. (12") и 250 мм. (10") для подготовки образцов больших размеров. Мощный литой корпус снижает вибрацию и повышает долговечность. Индивидуальная и общая нагрузка на образцы, позволяет выбрать наиболее удобный процесс подготовки широкого перечня материалов и конфигураций образцов.

Механическая подготовка с элементами травления поверхности металлов на полученных образцах производится по стандартной методике шлифовки и полировки прилагаемой к станку Labo-Po12. Суть её заключается в следующем.

1. Сначала производилась последовательная шлифовка с использованием воды на кругах с номерами 320, 600 и 1000.
2. После каждой смены шлифовальных кругов рабочие части установки и образцы промываются тщательно проточной фильтрованной водой.
3. Затем осуществляется полировка на дисках с мягкой поверхностью посредством абразивных жидкостей с элементами травления и с размером алмазных частичек при последовательной полировке: 9 мкм, 6 мкм, 3 мкм, 1 мкм и 20 нм.
4. После каждой смены шлифовальных кругов и абразивных жидкостей рабочие части установки и образцы промываются тщательно проточной фильтрованной водой или лучше дистиллированной.
5. Из-за значительного различия в твёрдости используемых в качестве образцов металлов (или др. материалов), опытным путём необходимо подбирать характерное для него время шлифовки или полировки на каждом этапе, а также силу поджатия образца к полировальным кругам (в соответствии с таблицей 1).
6. Хранить образцы рекомендуется в специально приобретённых контейнерах с разделительными перегородками (рис. 1).

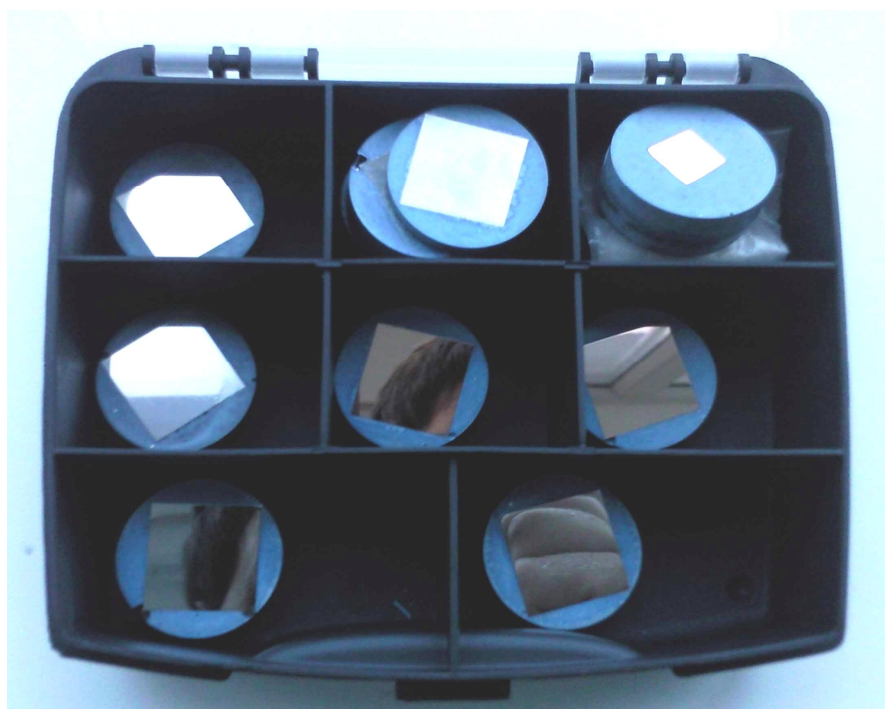


Рис. 1 – Фотография контейнера для хранения с образцами

Таблица 1 Твёрдость по Бринеллю для некоторых исследуемых металлов

Металл	Состояние	Твёрдость по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup> (1 кгс/мм <sup>2</sup> = 10 МПа)
Свинец		4
Олово		5
Алюминий	Отожжённый	13-20
	Деформированный	25-35
	Литой	13-25
Медь		35
Цинк		35
Никель		60
Титан		130-150
Молибден	Спеченный штабик	150-160
	Кованый пруток	200-230
	Отожжённая проволока	140-185
Нержавейка		250
Бериллиевая бронза БРБ-2 (CuBe)		260-300
Вольфрам		488

**Подготовка образцов для АСМ-исследований.** Подготовка поверхностей металлических образцов производится в несколько этапов, которые представлены в таблице 3.

Таблица 2 Этапы подготовки

образцов

№ п. п.	Вид работы	Методы инструментарий	и Результат
1	Поиск и приобретение материала.	Покупка на заводах и специализированных магазинах.	Найдены материалы в виде металлических пластин разного размера. Приобретены пеналы для хранения образцов.
2	Изготовление из приобретённого материала образцов с конкретными размерами.	Фрезерно-сверлильный станок JET JMD 1JE50000020M и комплектующие. Техника безопасности при работе со станком (Инструкция к станку). Контроль размеров осуществлялся микрометром и штангенциркулем.	Изготовлены 2 вида образцов электродов: а) в виде пар одинаковых металлических пластин из одинакового металла, квадратной формы с размерами 16,3×16,3 мм <sup>2</sup> (Для использования в качестве электродов); б) в виде пластин меньшего размера по одной для каждого металла. (Для исследования первоначальной микро- и наноструктуры). Для изготовления образцов использовались следующие металлы: алюминий, медь, марганец, титан, вольфрам, цинк, олово. Относительная погрешность изготовления по размерам – 0,6 %.
3	Поиск	Справочные	Данные твёрдости

	значений твёрдости материалов для оптимальной шлифовки.	материалы. Интернет источники.	образцов по Бринеллю занесены в таблицу 1А приложения А.
4	Шлифовка и полировка образцов.	Однодисковый шлифовально-полировальный станок Labo-Po12 Методика шлифовки и полировки прилагается к станку.	Образцы залиты отверждающимся композитом и отполированы до качества поверхности 20 нм. Пример фотографии образцов приведены на рисунке 1Б приложения Б.

**Методика исследований по контролю качества обработки поверхностей образцов и определение их первоначальной микро- и наноструктуры.** Для исследования влияния микро- и наноструктур на поверхности металла на свойства межфазной границы осуществлялась подготовка поверхностей металлических электродов, со специально подготовленной геометрией для последующей установки образцов в унифицированную ячейку. То есть подготовка поверхностей металлических образцов производилась по методике в несколько этапов, которые представлены в на рисунке 2. По каждому этапу предусматривается проведение инструктажа по технике безопасности работы на фрезерно-сверлильном и шлифовальном станках и рассматриваются методы работы на них.

По первому этапу для изготовления образцов могут использоваться следующие металлы: алюминий, медь, манганин, титан, вольфрам, цинк, олово. Изготовление образцов с заданными геометрическими размерами производится на фрезерно-сверлильном станке «JET JMD (150 Вт)». Контроль размеров осуществляется микрометром и штангенциркулем. Относительная погрешность изготовления по размерам составляет порядка 0,6 %. По второму этапу могут быть изготовлены 3 вида образцов электродов:



1) в виде пар одинаковых металлических пластин (рис. 3) из одного и того же металла, прямоугольной формы с размерами  $40 \times 15 \text{ мм}^2$ , для тестирования на них установки и проведения

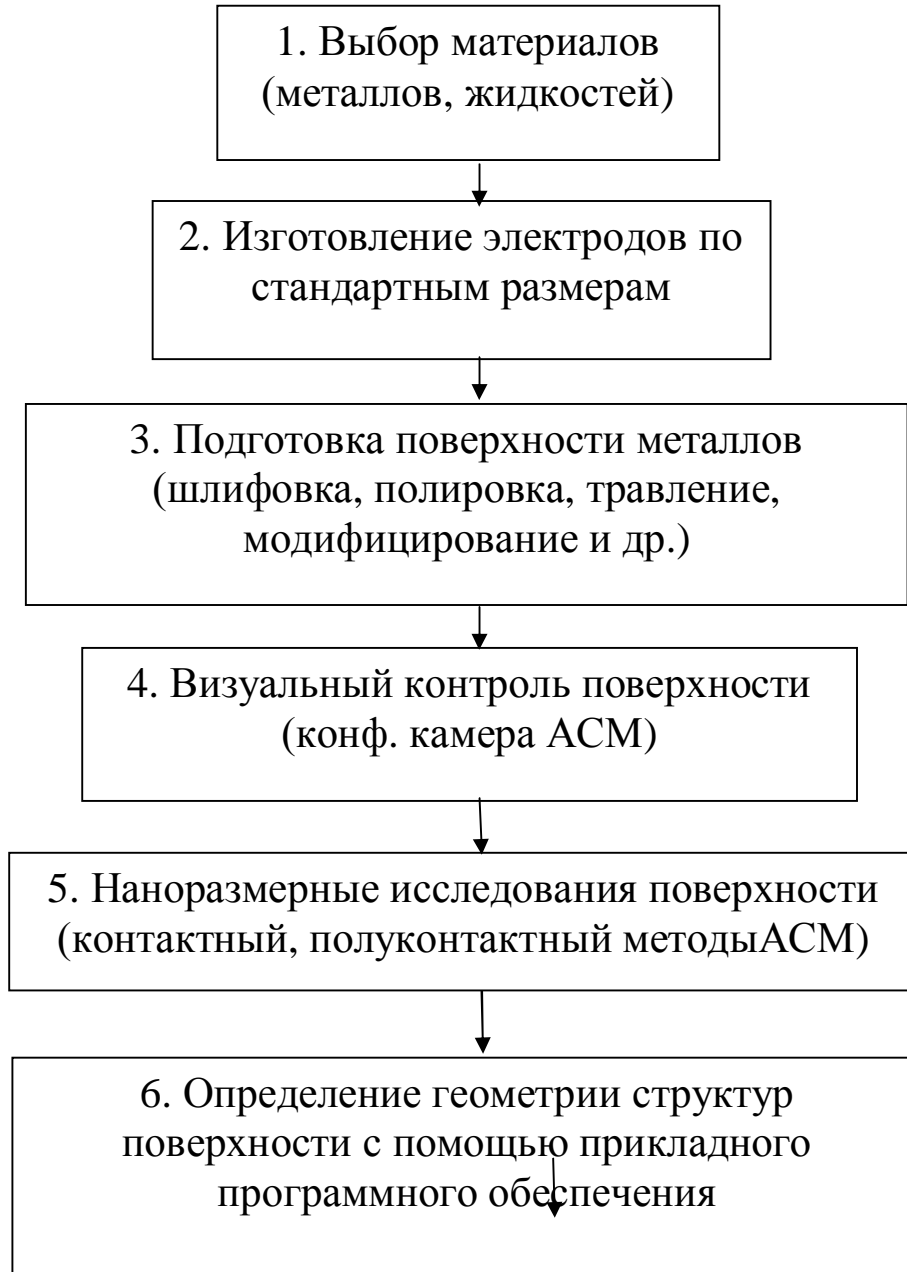


Рис. 2 – Этапы методики подготовки поверхности металлов для АСМ

экспериментов по определению ампер-временных и вольт-амперных характеристик межфазной границы «металл-жидкость». Данные электроды помещены в специальные контейнеры из оргстекла и полируются на станке вручную;

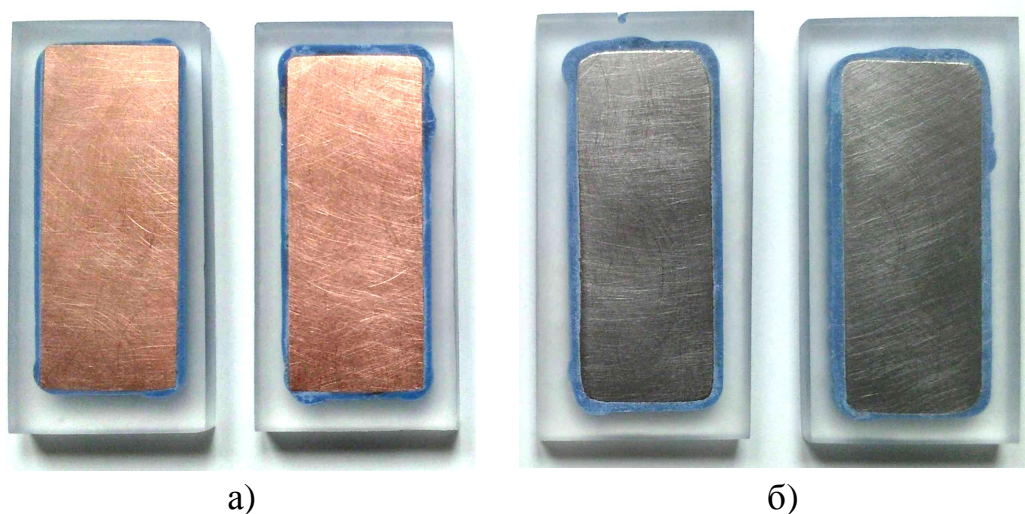


Рис. 3 – Фотографии прямоугольных металлических пластин: а) медных; б) титановых

2) в виде пар одинаковых металлических пластин, тоже из одинакового металла, квадратной формы (рис. 4) с размерами  $16,3 \times 16,3$  мм<sup>2</sup>, предназначенных для исследований ёмкостных



Рис. 4 Фотографии отполированных до качества поверхности 20 нм металлических электродов (2-го и 3-го типов).

характеристик системы металлические электроды–диэлектрическая жидкость с донорными добавками, усиливающими инжекцию зарядов, с малым расстоянием между электродами;

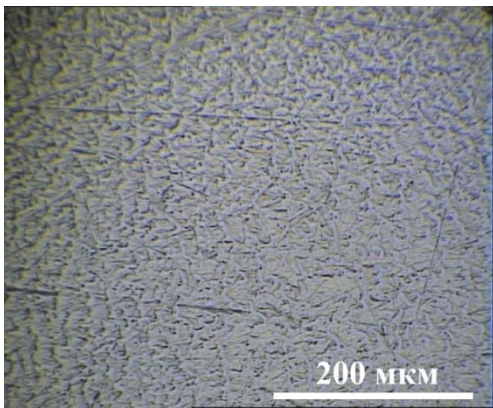
3) в виде пластин меньшего размера с квадратной формой, по одной для каждого металла и предназначенных для исследования первоначальной микро- и наноструктуры на АСМ (рис. 4).

Изготовленные образцы первого вида, для удобства ручной шлифовки и полировки закрепляются при помощи отверждающегося компаунда в специальных потаях, сделанных в корпусе из оргстекла (рис. 3). Образцы второго и третьего типа заливались компаундом в специальных формах, рассчитанных для закрепления и шлифовки с полировкой в однодисковом шлифовально-полировальном станке Labo-Po12 (рис. 4).

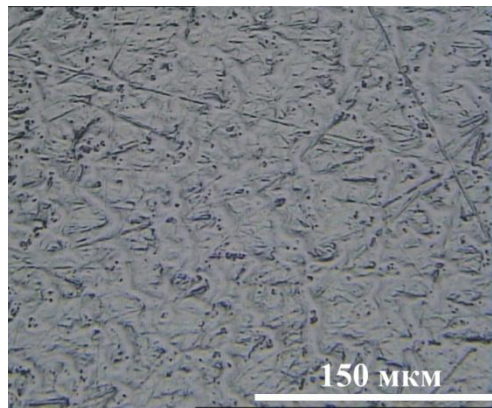
Контроль качества осуществляется визуально на конфокальной видеокамере. Примеры изображений микроструктуры образцов при последовательной шлифовке и полировке приведены в на рис. 5. Под каждым снимком приведено значение увеличения, которое определялось по произведению известного увеличения объектива камеры и устанавливаемым значениям увеличения конфокатора. Опыт показывает, что лучшая обработка может быть достигнута для медных образцов, так как микроструктура для них отсутствует даже при самом максимальном увеличении. Худшие показатели для алюминия. Царапины появляются даже при полировке жидкостью с абразивными частицами 20 нм. Это можно объяснить «заволакиванием» частицами твёрдой оксидной плёнки алюминия (корунда), с последующим царапанием образца. Из-за самой большой твёрдости вольфрамовые образцы требовали длительной полировки на каждом шаге.

Ещё большие различия в структурированных поверхностях разных образцов, отполированных в абразивных жидкостях с элементами травления до качества 20 нм, наблюдаются при исследовании наноструктуры на АСМ-снимках. Сканирование поверхностей производится на АСМ полуконтактным и контактными методами на участках, которые выбраны с помощью конфокальной камеры и имеют наилучшее качество обработки. Примеры АСМ-изображений и соответствующих трёхмерных топологий приведены на рис. 6-9.

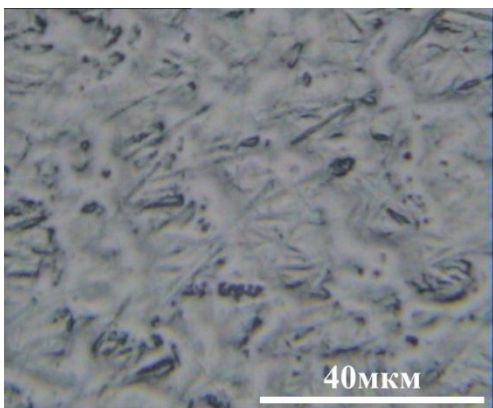
Размер абразива 1мкм



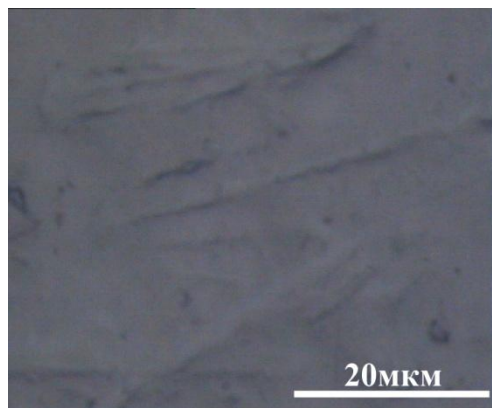
505



1200

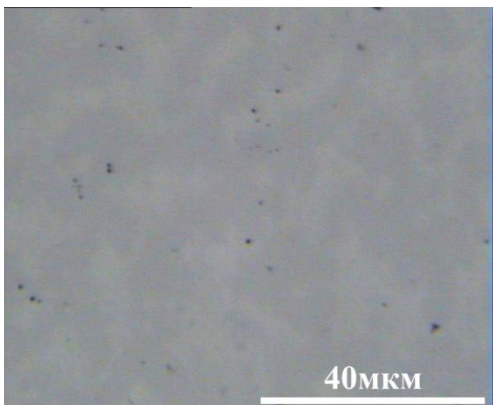


2830

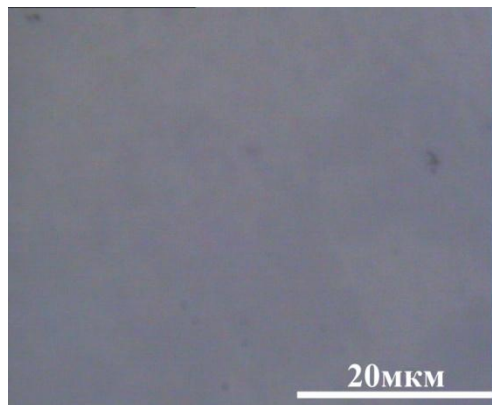


4950

Размер абразива 20 нм



2830



4950

Рис. 5 Конфокальные снимки титана после полировки  
Анализ снимков показал, что такие металлы как медь, манганин  
и вольфрам после полировки имеют периодически

наноструктурированную поверхность. Причём наноструктуры (кристаллиты) меди сохраняют индивидуальность и имеют сферообразную гладкую на вид поверхность. Для поверхностных структур манганина шарообразность тоже присутствует, однако они имеют «шершавую» поверхность и ещё дополнительную структуризацию. Интересна с таких позиций поверхность вольфрама, где наблюдаются самоорганизованные объединённые тройки структур, которые хорошо воспринимаются на вид при масштабе  $10 \times 10$  мкм. При большем увеличении ассоциация с тройками пропадает (рис. 6). Трёхмерная топология поверхностных структур получены с помощью программы Gwyddion 2.9. Для поверхностей титана (рис. 6), алюминия, олова, цинка подобного периодического структурирования не наблюдается. Однако, полировка до 20 нм может позволить привести поверхности к состоянию, от которого можно отталкиваться как от первоначального при последующих исследованиях. В которых, на данных поверхностях различными методами (магнетронным напылением, капельным, импульсным пробоем большой мощности, модификацией и др.) искусственно наносятся наноструктуры.

### **Обработка АСМ-изображений программным обеспечением.**

С помощью современного прикладного программного обеспечения нетрудно рассчитать основные средние геометрические характеристики полученных структур. Так распределение наночастиц по средним значениям их размера на поверхности медной пластины, рассчитанный в области сканирования по маске «водораздел» программы Gwyddion 2.9, приведен на рис. 10. Для меди большинство наноструктур имеет среднее значение размера  $\sim 19,5$ - $20$ . Такой размер кристаллитов наблюдается и при электрическом взрыве проволочек (ЭВП) [24-27] и дифракции рентгеновских лучей. Поэтому можно сказать, что в нашем случае имеем средний размер кристаллитов меди. Значительно меньше размер наноструктур на поверхности манганина (рис. 11) и вольфрама (рис. 12).



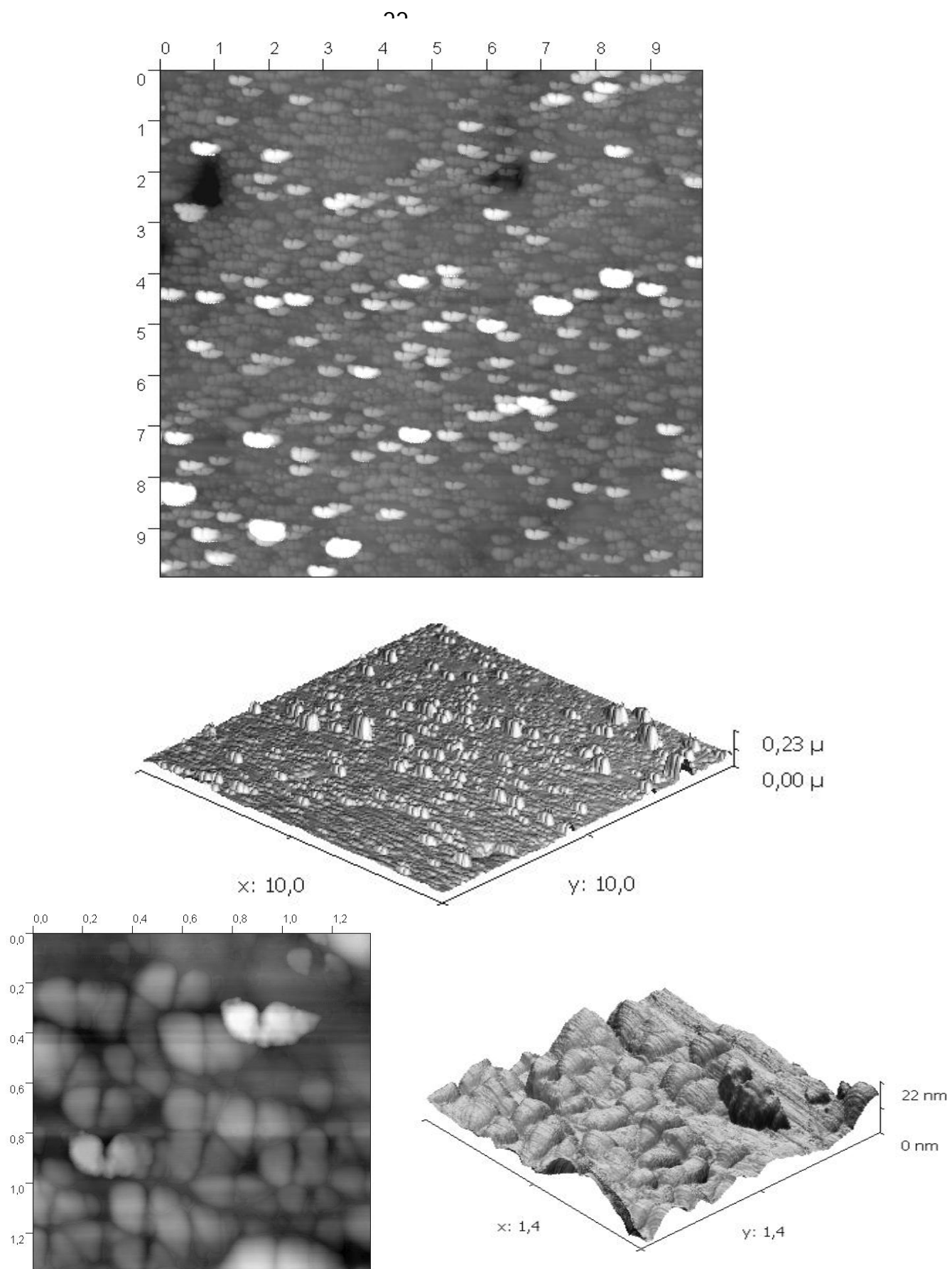


Рис. 6 – Поверхность вольфрама и её топология.

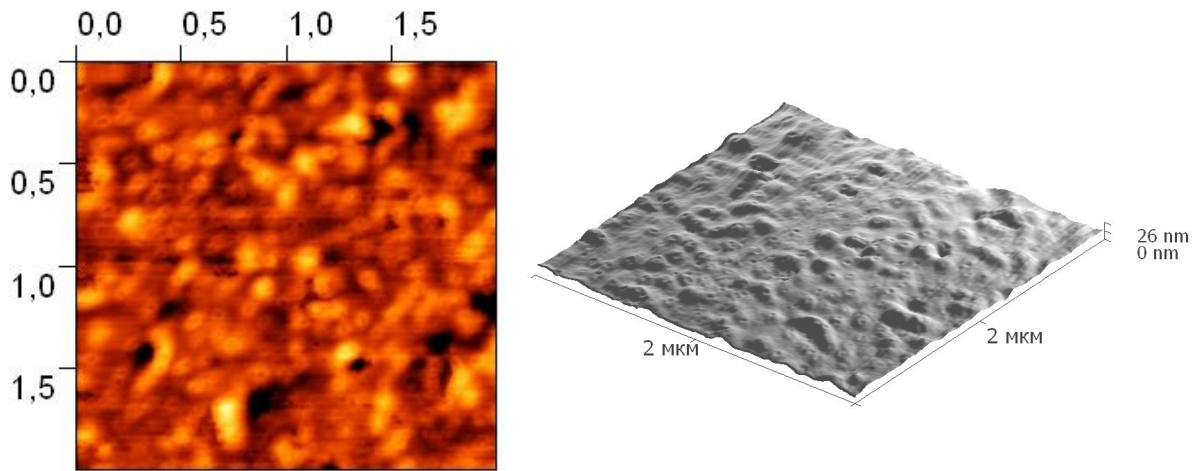


Рис. 7 – Поверхность меди и её топология.

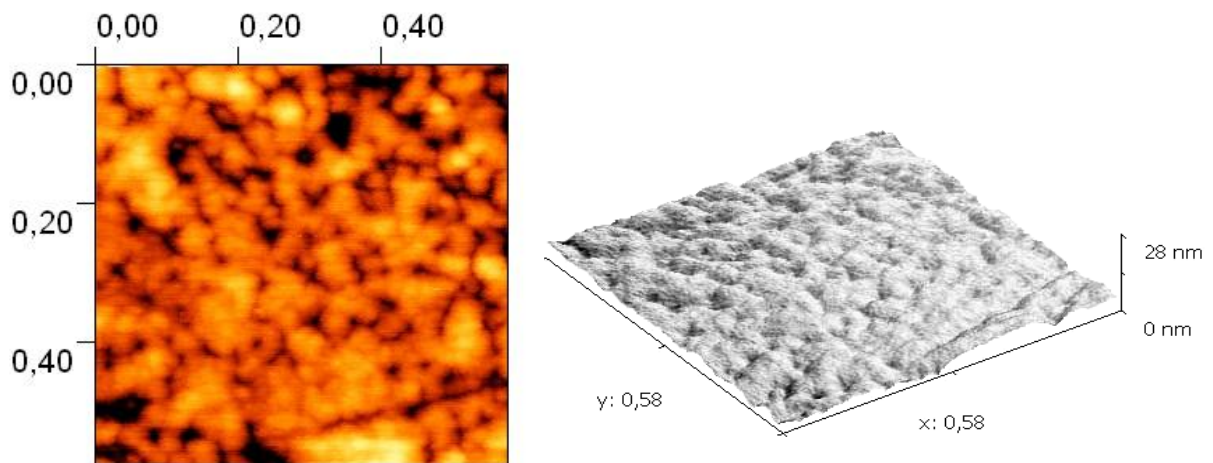


Рис. 8 Поверхность марганца и её топология.

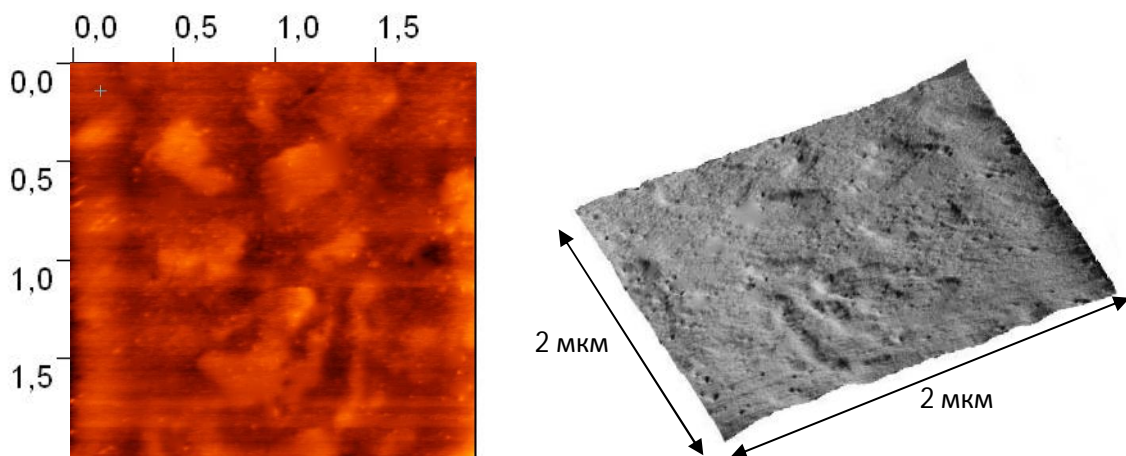


Рис. 9 – Поверхность титана и её топология.

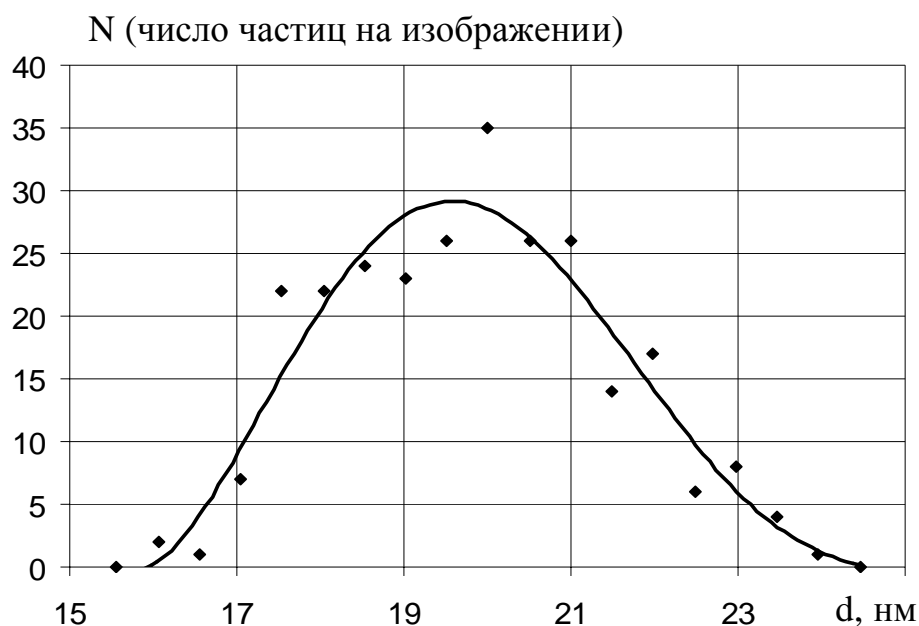


Рис. 10 Распределение наноструктур (кристаллитов) на поверхности меди по размерам (программа Gwyddion 2.9). Полиномиальная аппроксимационная кривая пятой степени построена в Excel.

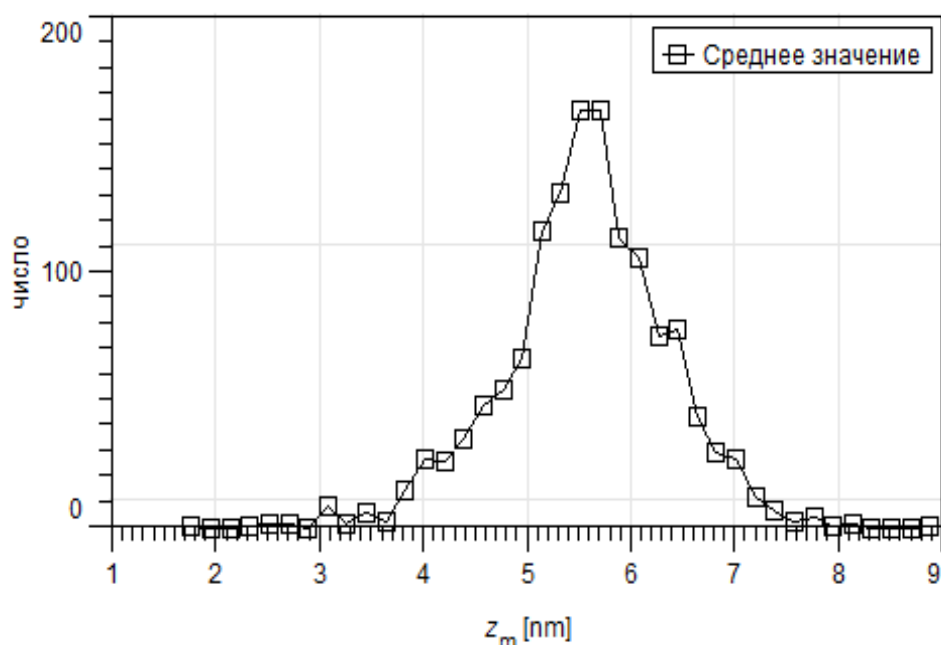


Рис. 11 Распределение наноструктур на поверхности марганца по размерам

Трудность подбора маски для вольфрама из-за различия по высоте наблюдаемых групповых структур приводит к искажению



максимума. Однако острый пик свидетельствует

о

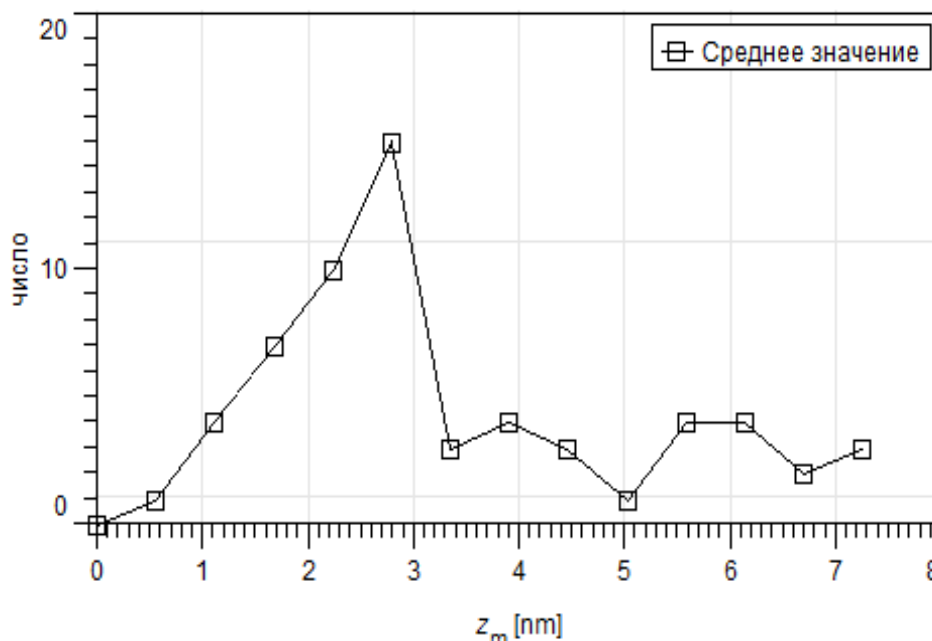


Рис. 12 Распределение наноструктур на поверхности вольфрамаманганина по размерам предпочтительном размере одиночных структур.

### Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с техникой безопасности при работе на фрезерно-сверлильном станке «JET JMD (150 Вт)» и шлифовально-полировальном станке "Buehler Vector LC". (В руководстве к станкам). К работе на фрезерно-сверлильном станке разрешается лицам имеющим допуск.
2. Изучить методики работы на станках «JET JMD (150 Вт)» и "Buehler Vector LC" и зондовом микроскопе SmartSPM.
3. Подготовить образцы на станке «JET JMD (150 Вт)» по размерам приведенным в данном описании, или по указанию преподавателя. Проконтролировать размеры при помощи штангенциркуля или микрометра.
4. Залить образцы в компаунд по методике к станку "Buehler Vector LC" (Рис. 4). При ручной полировке использовать контейнеры из оргстекла. (Рис. 3)
5. Осуществить шлифовку и полировку образцов при последовательной смене шлифовальных кругов и абразивных жидкостей согласно методике полировки на станке "Buehler Vector

LC" до качества 20 нм. Каждый раз промывая рабочие части фильтрованной или дистиллированной водой.

6. Осуществить визуальный контроль за поверхностью на каждом шаге полировки и с помощью конфокальной камеры АСМ.

7. Отделить, соблюдая аккуратность, образцы от компаунда. Закрепить их при помощи клея в держателях столика АСМ SmartSPM.

7. Провести, согласно методики работы на микроскопе SmartSPM, сканирование выбранных на конфокальной камере участков образцов.

8. Произвести программную обработку сканированных участков с помощью программы Gwyddion 2.9. Получить объёмные изображения участков и распределение частиц по размерам. (Рис. 6-12)

9. Оформите отчет и сделайте вывод по работе.

### **Контрольные вопросы:**

10. Перечислите основные этапы подготовки твёрдых образцов для АСМ.

11. Изложите методику работы на станке шлифовально-полировальном станке "Buehler Vector LC".

12. В чём заключаются контактный и полуконтактный методы сканирования на АСМ.

13. Сущность работы конфокальной видеокамеры.

14. Физические принципы работы АСМ. Требования к кантилеверу.

15. Перечислите возможности программы Gwyddion 2.9 в обработке АСМ-изображений поверхностей образцов.

### **Библиографический список**

6. Баранов А.В., Виноградова Г.Н., Воронин Ю.М., Ермолаева Г.М., Парфенов П.С., Шилов В.Б. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью: Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. - 186 с. <http://window.edu.ru/resource/305/64305>

7. Федоров А.В. Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур: Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. - 195 с. <http://window.edu.ru/resource/740/63740>
8. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: Учебное пособие / Под общ. редакцией Л.Н. Патрикеева. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. - 431 с.: ил. ISBN/ISSN:978-5-94774-727-0 <http://window.edu.ru/resource/622/64622>
9. 1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования [Текст]: учеб. пособие / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков; М.: Мир, 2007. 683 с.: ил.
10. 2. Суздаев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 592 с.

### **Лабораторная работа №3**

**Тема: Оценка радиуса закругления острия зонда по АСМ-изображениям углеродных нанотрубок**

**Цель работы:** Получение практических навыков работы на сканирующем зондовом микроскопе SmartSPM. Знакомство со свойствами и изучение основных характеристик углеродных нанотрубок. Изучение особенностей сканирования слабозакрепленных наноразмерных объектов на поверхности. Получение топографии углеродных нанотрубок на поверхности слюды. Оценка радиуса закругления по изображению нанотрубок.

**Принадлежности:** сканирующий зондовый микроскоп SmartSPM, исследуемый образец.

#### **Теоретическое введение**

Нанотрубки сегодня являются одним из перспективных наноматериалов для внедрения в nanoиндустрии. Свойства данного вида молекул необычны и во многом уникальны. В связи с этим, в российских и зарубежных публикациях постоянно появляются работы, связанные с обнаружением новых свойств или созданием новых уникальных приборов на основе нанотрубок. В области электроники ведутся интенсивные исследования по созданию наноэлементов, активной частью которых являются нанотрубки [1]. На стадии промышленного внедрения находятся исследования эмиссионных и адсорбционных свойств нанотрубок.

За последние десять лет работы, посвященные свойствам нанотрубок, были систематизированы и сведены в нескольких монографиях. Однако, развитие индустриальной субмикронной технологии на основе новых материалов, станет возможным только после скрупулезной отработки методов получения структур и рабочих элементов в лабораторных условиях. Поэтому необходимость разработки надежной и воспроизводимой технологии формирования подобных элементов, всестороннего изучения параметров их функционирования, а также усовершенствования методов зондовой микроскопии для исследования объектов

нанoeлектроники при решении более широкого круга задач определяет актуальность данной лабораторной работы.

**Основные параметры, характеризующие свойства нанотрубок.** До 1985 года об углероде было известно, что он может существовать в природе в двух аллотропных состояниях: 3D форме (структура алмаза) и слоистой 2D форме (структура графита). Тогда стала известна новая 0D форма углерода: сферическая структура из 60 атомов углерода [2].

Из-за сходства формы новых образований с геодезическими зданиями, спроектированными и построенными архитектором Р. Бакминстером Фуллером (R. Buckminster Fuller), углеродные кластеры стали известны как «бакминстер-фуллерены» («buckminsterfullerence») или просто «bucky ball». Данная новая форма углерода была открыта во время экспериментов по лазерному испарению. Спектральный масс-анализ показал присутствие кластеров с четным числом атомов углерода для  $n > 40$ , с четким пиком для  $C_{60}$ . Все молекулы  $C_{60}$  со структурой в виде каркаса стали называть фуллеренами.

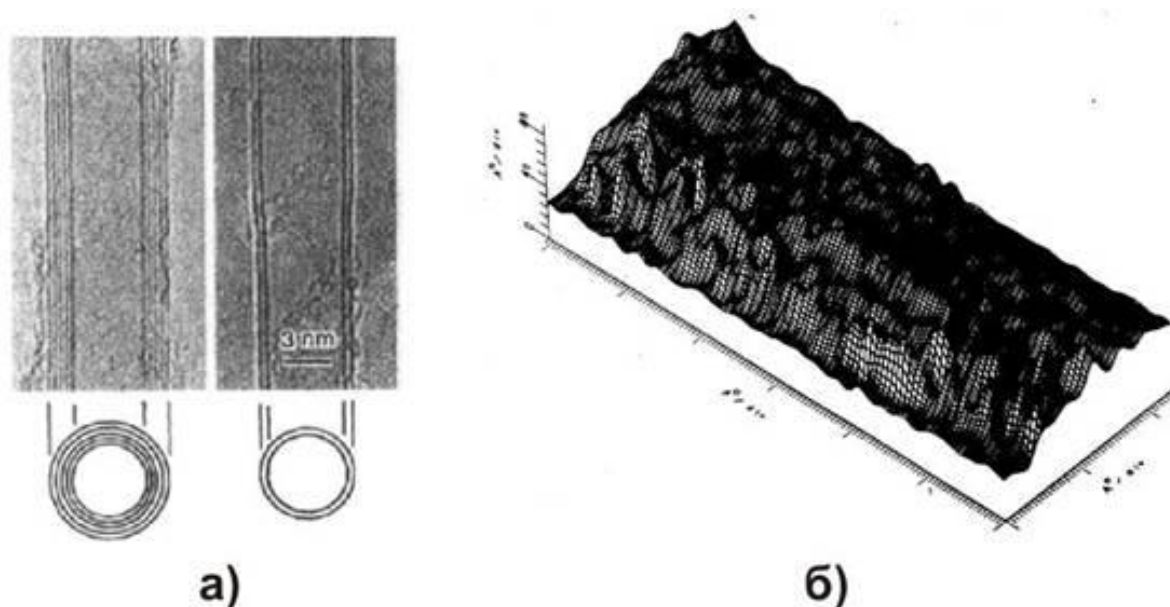


Рис.1. Первые изображения нанотрубок: а) - ПЭМ фотография многослойных нанотрубок с различными диаметрами ( $d$ ) и количеством слоев ( $N$ ):  $N=5$ ,  $d=6,7$  нм (слева);  $N=2$ ,  $d=5,5$  нм (справа) [3]; б) - СТМ изображение ультратонкой наноструктуры углерода, нанесенной на поверхность (001) графита [4]

В 1991 году, Иижима [3] обнаружил другую новую 1D форму углерода: продолговатые трубчатые образования, названные «нанотрубками» (рис. 1а). Следует отметить, что примерно в это же время российские ученые объявили об открытии нанотрубок и их связок [4], имеющих, однако, намного меньший коэффициент отношения длины к диаметру и напоминавших скорее продолговатые фуллерены (рис. 1б). Данные структуры состоят из сетки атомов углерода в форме гексагонов, и могут рассматриваться как цилиндр, скрученный из планарной графитовой плоскости.

Нанотрубки обладают уникальными свойствами (полный обзор свойств нанотрубок можно найти в [5, 6]). Так, они имеют очень малую массу и в то же время рекордно высокий модуль упругости (до 1 ТПа [7]). Нанотрубки на данный момент являются прочнейшими волокнами, которые когда-либо могли быть созданы. При этом их можно произвольно закручивать: они не ломаются, а только гнуться. Данное свойство было успешно применено для использования нанотрубок в производстве зондов для атомно-силовой микроскопии [8].

Существует только два способа образования высокосимметричных углеродных нанотрубок. Такие трубки известны как нанотрубка типа “zigzag” и типа “armchair”. Остальные нанотрубки называются хиральными.

Однослойную углеродную нанотрубку часто представляют в виде листа графита, моноатомной толщины, свернутого в цилиндр. На рис 2 представлено схематическое изображение атомной структуры плоскости графита, и показано, каким образом из нее можно получить нанотрубку.

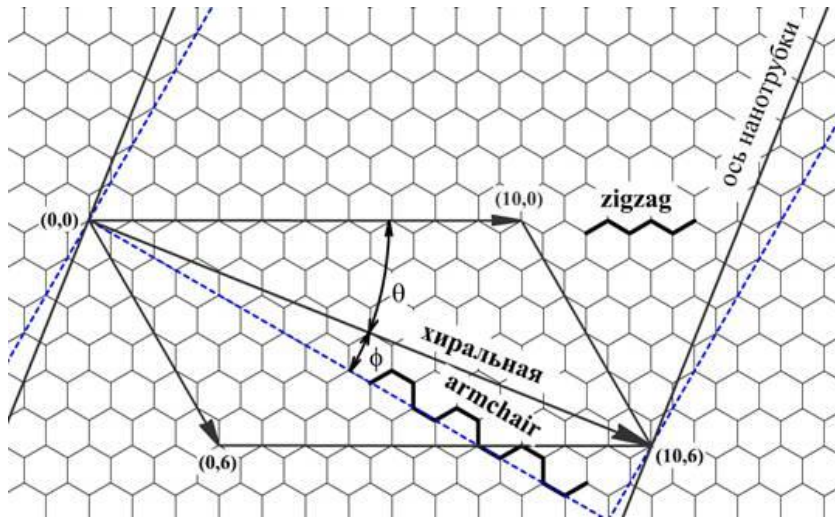


Рис. 2. Схематическое изображение атомной структуры графеновой плоскости. Способы образования однослойной нанотрубки

Наиболее просто нанотрубку можно описать с помощью вектора, соединяющего два атома на графитовом листе. Цилиндр получается при сворачивании данного листа таким образом, чтобы совмещались начало и конец такого вектора. Данный вектор можно выразить через базисные вектора элементарной ячейки графенового листа  $C = na_1 + ma_2$ , при этом принято, что  $n \geq m$ . Каждая пара чисел  $(n, m)$  представляет возможную структуру нанотрубки.

Таким образом симметричные нанотрубки – типа “zigzag” и “armchair” представляются векторами  $(n, 0)$  и  $(n, n)$  соответственно.

Нанотрубки также могут характеризоваться диаметром и углом хиральности. Хиральным углом нанотрубки называется угол между осью трубки и рядами наиболее плотно упакованных атомов. Из геометрических соображений легко вывести зависимости для хирального угла и диаметра нанотрубки:

$$\theta = \arctan \left[ -\sqrt{3} \frac{m}{2n + m} \right], \quad d = \frac{|C|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2},$$

где  $a = \sqrt{3} \cdot d_{C-C}$  - постоянная решетки ( $d_{C-C} = 1,41 \text{ \AA}$ ).

Пара целых чисел  $(n, m)$  однозначно соответствует паре значений  $(\theta, d)$ . На практике обычно измеряется именно диаметр и угол хиральности нанотрубки и переводится потом в более наглядные и понятные векторные обозначения. Одиночная трубка обычно



называется однослойной нанотрубкой (ОСНТ). Известный наименьший диаметр нанотрубки 0.7 нм, что является диаметром молекулы фуллерена  $C_{60}$ .

Нанотрубки, состоящие из коаксиальных графитовых цилиндров, с расстоянием между слоями 0.34 нм, называются многослойными нанотрубками (МСНТ).

Нанотрубки за счет сил Ван-дер-Ваальса при производстве обычно соединяются в пучки. В свою очередь, произвольно расположенные пучки образуют сетки.

### Описание экспериментальной установки

Ядром системы OmegaScore является сканирующий зондовый микроскоп SmartSPM. зондовый микроскоп состоит из основания и зафиксированной на нем измерительной головки (рис. 3). На измерительной головке расположены каретка зонда с зондом, лазер и фотодиод. В основании прибора расположены сканер с держателем образца, система подвода образца к зонду и система позиционирования образца.

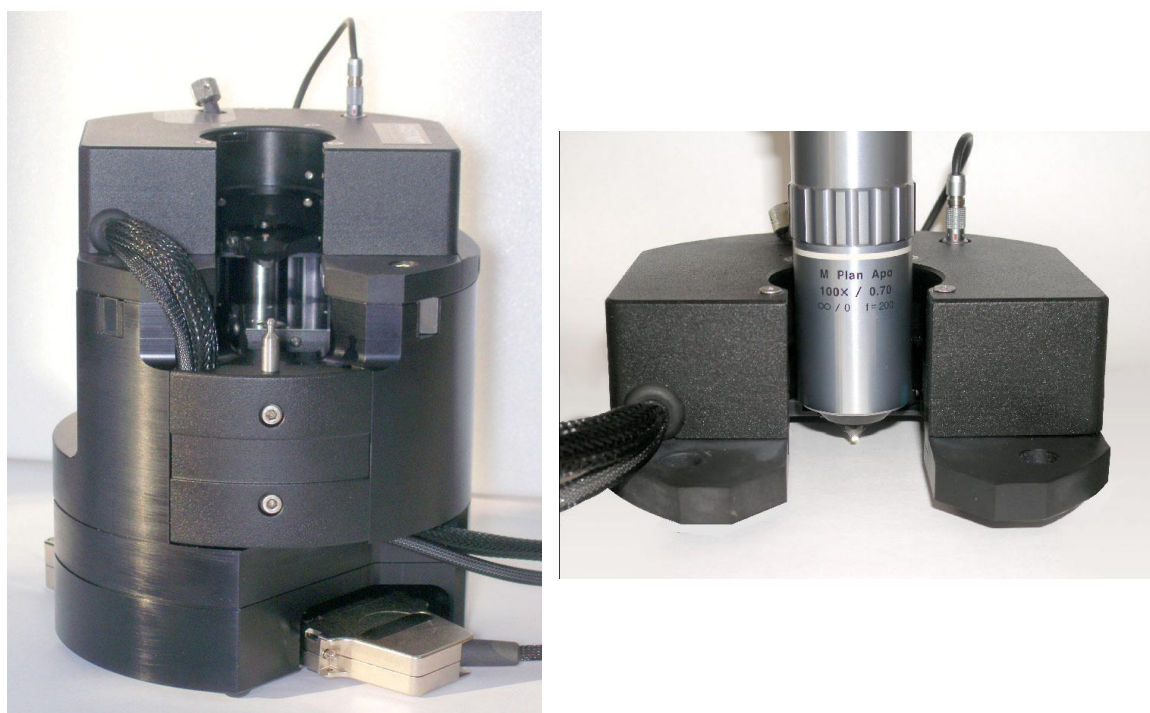


Рис. 3 Сканирующий зондовый микроскоп SmartSPM в собранном виде; измерительная головка СЗМ с вертикальным объективом



В зондовом микроскопе SmartSPM сканирование осуществляется образцом, в то время как зонд остается неподвижным. Зонд представляет собой острую иглу, расположенную на конце гибкой консоли (кантилевера), закрепленной на основании (рис.4). Типичный радиус кривизны кремниевых игл составляет порядка нескольких нанометров (рис. 5).

Зонд является сменным элементом, и фиксируется в каретке зонда пружинным зажимом (рис. 6). Для замены зонда каретка зонда извлекается из головки микроскопа.

Лазер и фотодиод представляют собой оптическую систему регистрации отклонения зонда, которое возникает при сканировании поверхности. В настроенной системе луч лазера, отражаясь от кантилевера, попадает на фотодиод. Настройка системы регистрации производится автоматически, с помощью перемещения каретки зонда и фотодиода шаговыми электродвигателями.

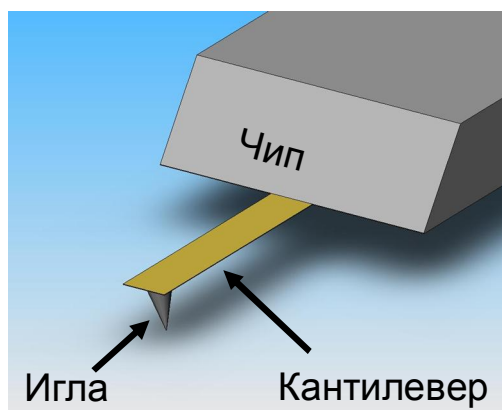


Рис. 4 Зонд атомно-силового микроскопа

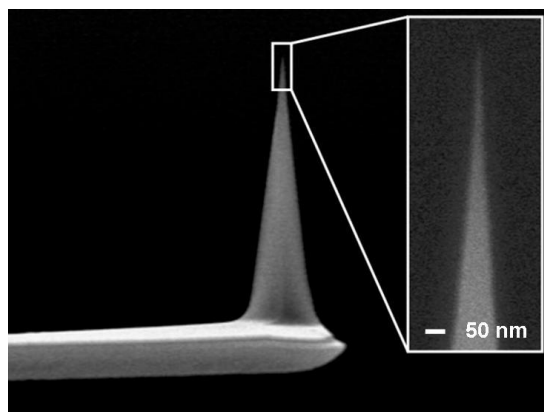


Рис. 5 Изображение зонда, полученное на сканирующем электронном микроскопе

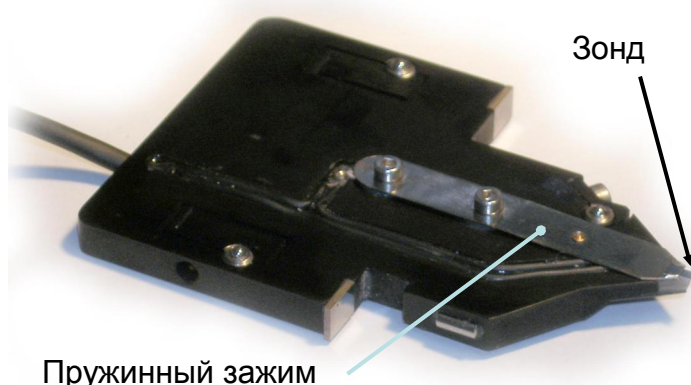


Рис. 6 Каретка зонда с зондом

Сканер предназначен для перемещения образца относительно зонда. Перемещение образца осуществляется за счет изменения линейных размеров пьезопакетов при подаче на них напряжения. Для точного контроля перемещения используются емкостные датчики, которые связаны со сканером цепью обратной связи.

Образец фиксируется на подложке клеем или двусторонним скотчем. В свою очередь подложка с образцом механически фиксируется в держателе образца, который присоединен к сканеру. Микроскоп рассчитан на работу с образцами, размер которых не превышает 40x40x15 мм.

Для подвода образца к зонду предусмотрена моторизованная система подвода. Моторизованная система подвода обеспечивает вертикальное перемещение образца на расстояние 20мм. Смена образца производится в нижнем положении системы подвода.

Система позиционирования предназначена для позиционирования образца относительно зонда, для приблизительного выбора места сканирования. Она обеспечивает перемещение образца 5x5 мм в плоскости XY. Перемещение осуществляется шаговыми электродвигателями. Управление перемещением осуществляется из программы управления микроскопом.

#### **Технические характеристики СЗМ методики:**

- Контактная, полуконтактная и бесконтактная атомно-силовая микроскопия (АСМ);
- АСМ латеральных сил;
- АСМ зонда Кельвина (с разрешением не хуже 3 мВ);

- Магнитно-силовая микроскопия (с латеральным разрешением не хуже 70 нм);
- Электро-силовая микроскопия (с разрешением не хуже 5 мВ);
- Сканирующая емкостная микроскопия;
- Измерение силовых кривых;
- Нанолитография;
- Наноманипуляции.

#### **Параметры измерительной головки СЗМ:**

- возможность измерения образца до 40 x 40 мм в поперечнике и до 15 мм в высоту;
- оптический доступ: возможность одновременной установки объективов планапохроматов сверху (с числовой апертурой 0.7) и сбоку (с числовой апертурой 0.28);

#### **Параметры сканера:**

- XYZ сканер на гибких направляющих с ёмкостными датчиками положения;
- Диапазон сканирования по осям XY: 100 мкм  $\pm$  10%, по оси Z: 15 мкм  $\pm$  10%;
- Нелинейность по осям XY: не более 0.03%, по оси Z: не более 0.04%;
- Максимальная масса образца: 100 г.;
- Ненагруженная резонансная частота по осям XY: не менее 6.5 кГц;
- Ненагруженная резонансная частота по оси Z: не менее 14 кГц;
- Активное устранение задержки по фазе по осям XY при различных скоростях сканирования;
- Отсутствие переколебаний по быстрому направлению сканирования;
- Цифровая фильтрация резонансных частот сканера при управляющих напряжениях (для уменьшения времени стабилизации по оси Z).

#### **Параметры базы СЗМ:**

- Моторизованное позиционирование образца по осям XY;
- Диапазон позиционирования образца: 5 мм по каждой из осей XY;
- Разрешение позиционирования: 5 мкм;

- Имеется система автоматизированного безопасного подвода зонда к образцу, которая позволяет предотвратить повреждение зонда при подводе.

**Оптический стол и система виброизоляции:**

- Оптический стол с размерами 1000×1800×300mm;
- Пневматическая система виброизоляции.

**Ход выполнения работы**

**1. Получение изображения углеродных нанотрубок в полуконтактном режиме с использованием СЗМ SmartSPM**

**Элементы программы управления микроскопом.** Управление всей системой как в режиме работы зондовым микроскопом, так и в режиме работы со спектрометром, осуществляется с помощью единого программного обеспечения Omega. В режиме работы с зондовым микроскопом интерфейс программы управления состоит из следующих элементов (рис 3.1):

Работу по *полуконтактному* методу можно разделить на следующую последовательность основных операций:

1. Выбор конфигурации.
2. Установка рабочей частоты пьезодрайвера.
3. Подвод образца к зонду.
4. Установка параметров сканирования.
5. Сканирование.

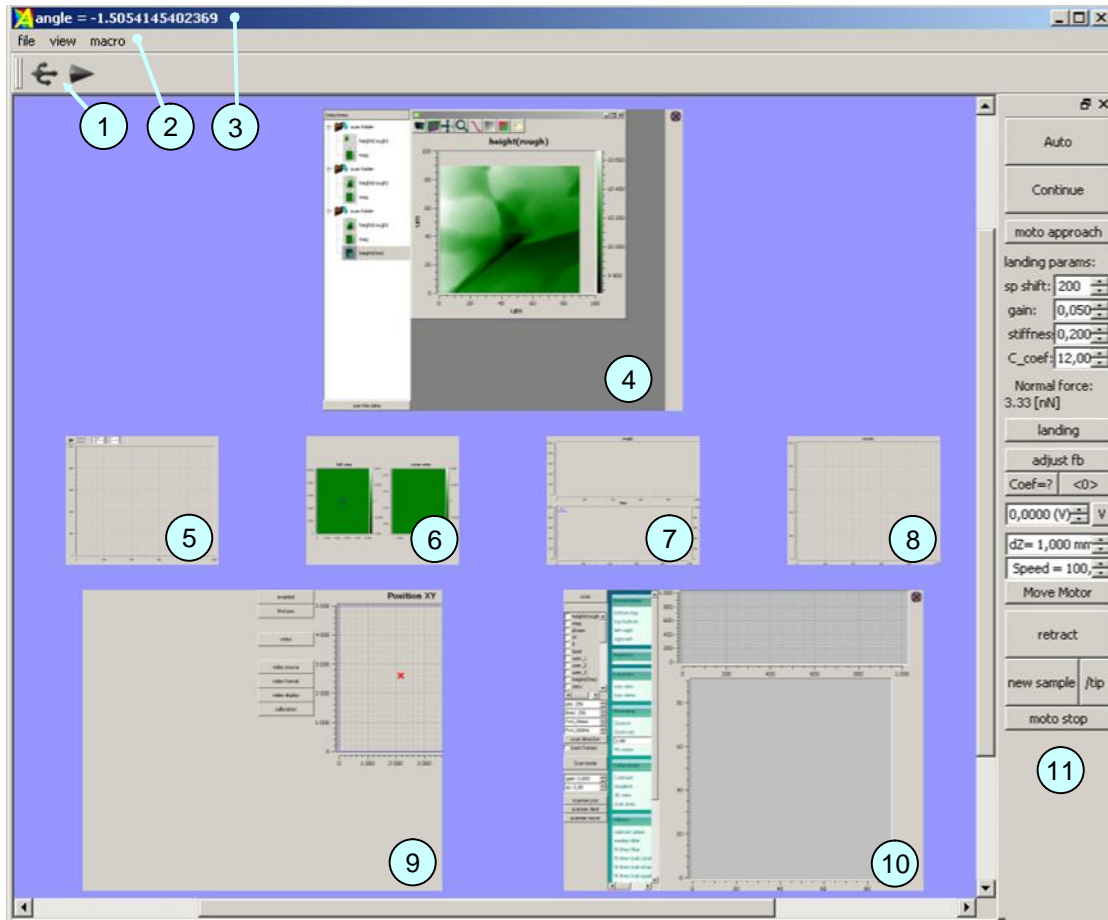


Рис. 7 Элементы программы управления сканирующим зондовым микроскопом системы OmegaScore

Элементы программы управления сканирующим зондовым микроскопом системы OmegaScore (рис. 7) включают:

1. Информационная строка;
2. Главное меню;
3. Кнопки инициализации системы;
4. Окно работы с данными;
5. Окно системного осциллоскопа;
6. Окно настройки регистрирующей системы СЗМ головки;
7. Окно настройки резонанса;
8. Окно работы с кривыми подвода;
9. Окно системы видеонаблюдения и позиционирования образца;
10. Окно сканирования;
11. Контрольная панель СЗМ.

Контрольная панель предназначена для управления прибором в процессе настройки и измерений. Для полуконтактного и бесконтактного методов и для контактного метода используются соответствующие контрольные панели (Рис. 8). Панели отличаются функциональностью и набором кнопок, в соответствии с выбранным методом.

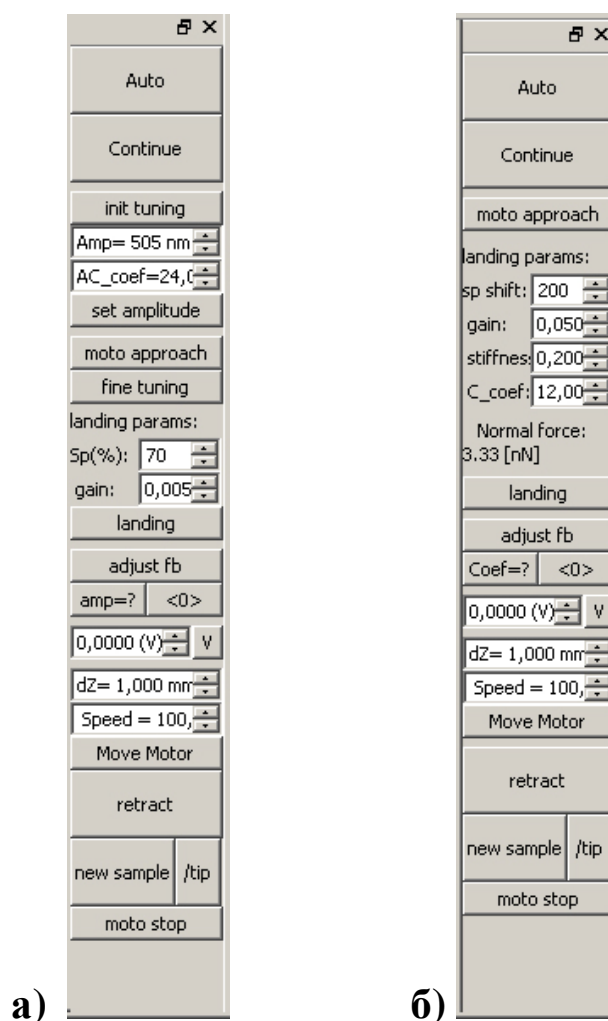


Рис. 8 Контрольные панели: (а) полуконтактного/бесконтактного методов, (б) контактного метода.

*Кнопки управления автоматической настройкой:*

**Auto** - Начинает выполнение процедуры автоматической настройки прибора. Может быть использована на любом шаге настройки прибора.

**Continue** - Продолжает выполнение автоматической настройки прибора.

*Кнопки ручной настройки и управления:*

**init tuning** – Выполняет поиск резонансной частоты зонда, устанавливает найденную резонансную частоту в качестве рабочей частоты. Изменением величины напряжения подаваемого на генератор устанавливает значение амплитуды (сигнал mag2) на этой частоте равным 25000 единиц АЦП (при этом усиление синхронного детектора устанавливается равным 10 x 10). Устанавливает фазу на резонансной частоте (сигнал phase2) равной 130000 единиц АЦП.

**set amplitude** – Устанавливает заданную (в расположенном под ней поле ввода) амплитуду колебаний зонда, с учетом заданного коэффициента.

**поле ввода Amp** – используется для задания амплитуды колебаний зонда.

**поле ввода AC\_coef** – используется для пересчета амплитуды колебаний зонда из единиц АЦП в нанометры. Коэффициент зависит от длины кантилевера. Измеряется процедурой **Amp\_?**. По умолчанию установлено значение 12.

**moto approach** – запускает процедуру моторизованного подвода образца к зонду.

**fine tuning** – выполняет подстройку частоты, амплитуды и фазы.

**Landing** – запускает процедуру посадки зонда на поверхность образца. Для посадки используются параметры **Landing params**.

**Landing params (AC mode):**

**Sp(%)** – Значение рабочей точки, используемое при посадке на поверхность. Измеряется в процентах от начальной амплитуды колебаний зонда. По умолчанию устанавливается равным 85 % при начальной амплитуде меньшей или равной 25 нм (бесконтактный режим), и 70 % при начальной амплитуде больше 25 нм (полуконтактный режим).

**gain** – Значение коэффициента усиления обратной связи, используемое при посадке на поверхность. По умолчанию устанавливается равным 0.0020 при начальной амплитуде меньшей или равной 25 нм (бесконтактный режим), и 0.0050 при начальной амплитуде больше 25 нм (полуконтактный режим). Такие значения обеспечивают отсутствие генерации сразу после посадки.

**Landing params (contact mode):**

**sp shift** – Значение отклонения зонда от свободного положения, по достижении которого посадка прекращается. Измеряется в единицах АЦП.

**gain** – Значение коэффициента усиления обратной связи, используемое при посадке на поверхность. По умолчанию устанавливается равным 0.05. Такое значение обеспечивает отсутствие генерации сразу после посадки.

**stiffness** – Жесткость кантилевера. Задается пользователем на основании паспортных характеристик зонда. Используется для определения силы, приложенной со стороны зонда к поверхности при посадке.

**slope** – Отношение отклонения кантилевера в единицах АЦП к перемещению сканера по Z в нм. Задается пользователем, определяется с помощью процедуры Check slope. Используется для определения силы, приложенной со стороны зонда к поверхности при посадке.

**Amp ?** (AC mode) – Измеряет текущую амплитуду зонда и коэффициент для перевода амплитуды из условных единиц в нанометры. Эта процедура может быть запущена только если зонд подведен к поверхности.

**Coef ?** (contact mode) – Запускает процедуру измерения отношения отклонения кантилевера в условных единицах к перемещению сканера по Z в нм (параметр slope). Параметр slope используется для расчета силы (в ньютонах), приложенной к поверхности со стороны зонда. Процедура измерения работает только если зонд находится в контакте с поверхностью.

**adjust fb** – Устанавливает коэффициент усиления обратной связи для сканирования. Коэффициент устанавливается равным половине от коэффициента, при котором начинается генерация. Эту процедуру следует использовать каждый раз после посадки на поверхность, так как при посадке во избежание генерации используется заниженное значение усиления обратной связи.

**V** – Подает на зонд напряжение, установленное в поле ввода, расположенном под этой кнопкой.

**retract** – Отводит сканер в нижнее положение, на расстояние несколько микрон от зонда.



**new tip** – Сначала отводит сканер в нижнее положение, затем механически отводит образец от зонда на 2 мм. Используется для замены зонда.

**new sample** - Перемещает образец в крайнее нижнее положение. Используется для замены образца.

**Move motor** – Перемещает образец по вертикали на расстояние, заданное в поле Z distance. Расстояние задается в миллиметрах. Перемещению вверх соответствуют положительные значения, перемещению вниз – отрицательные. Полный ход по вертикали составляет 20 мм. Скорость перемещения задается в поле ввода speed. По умолчанию используется скорость 100 условных единиц.

**moto stop** – Останавливает мотор, прерывает процедуру подвода.

## 2. Работа со сканирующим зондовым микроскопом

**Установка зонда.** Для установки или замены зонда проделайте следующие операции:

1. Отсоедините электрический разъем каретки зонда от измерительной головки.
2. Потяните рукоятку фиксирующего зажима каретки зонда, поверните его по часовой стрелке на 180 градусов и извлеките каретку из головки (рис. 9).



Рис. 9 Извлечение каретки зонда из измерительной головки СЗМ.

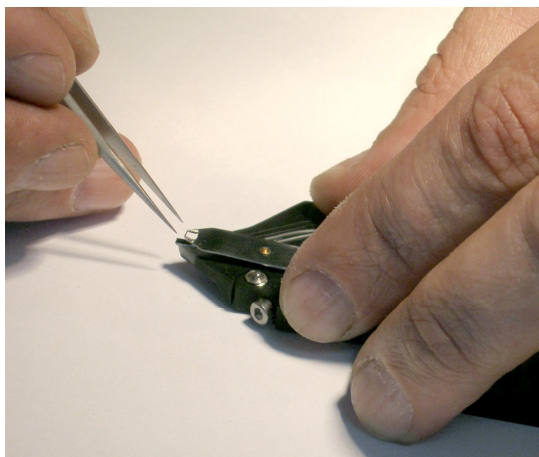


Рис. 10 Установка зонда в каретку

3. Положите каретку в перевернутом положении на стол.
4. Пинцетом возьмите зонд из коробки с зондами. Зонды в коробке закреплены на липкий гель. Зонды лежат иглой вверх и отражающей поверхностью вниз. Однобалочные чипы ориентированы в коробке так, что кантилевер направлен в сторону петель коробки.
5. Откройте зажим держателя зонда, прижав каретку к поверхности стола.
6. Пинцетом поместите зонд под зажим (рис. 10).
7. Установите каретку зонда в измерительную головку, зафиксируйте его зажимом и подсоедините электрический разъем, так, чтобы красная полоска на разъеме оказалась напротив красной полоски на гнезде разъема.

**3. Установка образца.** Прибор рассчитан на работу с образцами, размер которых не превышает 40 x 40 мм в поперечнике и 15 мм по высоте. Чтобы установить образец в микроскоп, его необходимо закрепить на держателе образца. В комплекте прибора имеется два типа держателей: металлические держатели диаметром 4 мм для жестких образцов, и держатели с наклеенными на них сапфировыми подложками для гибких пленок (Рис. 11).

Жесткие образцы приклеивайте к держателю клеем. Для этого используйте 5 минутный эпоксидный клей или цианакрилатовый «Суперклей». Предварительно, на какой-либо поверхности

размешайте небольшое количество эпоксидного клея или выдавите каплю «Суперклея».

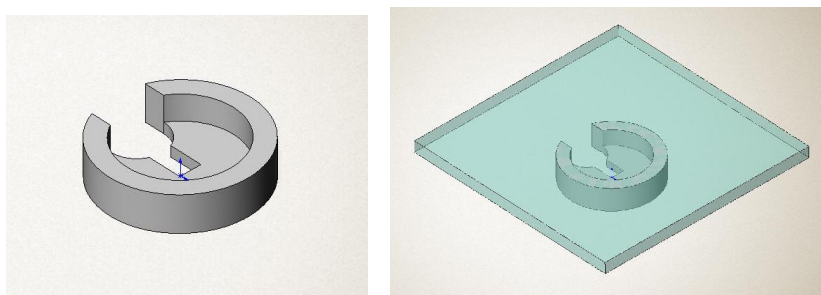


Рис. 11 Держатели образца

Затем, взяв клей из этой капли тонкой иглой или проволокой, нанесите клей в 2 – 3 точках на верхнюю поверхность стенки держателя. Положите образец на держатель и прижмите его. Прежде чем устанавливать образец на микроскоп дождитесь высыхания клея. Различные пленки крепите на держателях с приклеенной сапфировой подложкой, используя двустороннюю липкую ленту. Для того чтобы снять образец с держателя, используйте лезвие.

Установите держатель с приклеенным образцом на сканер. Для этого переместите сканер в нижнее положение, используя кнопку New sample, расположенную в нижней части контрольной панели (Рис. 12). В нижнем положении зажим, фиксирующий образец, расположенный на сканере, приподнят. Поместите под него держатель с образцом (Рис. 13). Переместите сканер вверх на 2-3 мм, для того чтобы зафиксировать образец. Для этого используйте поле ввода dZ и кнопку Move Motor на контрольной панели (Рис. 12). Величина перемещения измеряется в миллиметрах.

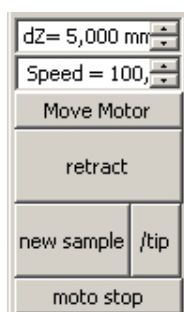


Рис. 12 Кнопки вертикального перемещения образца на контрольной панели

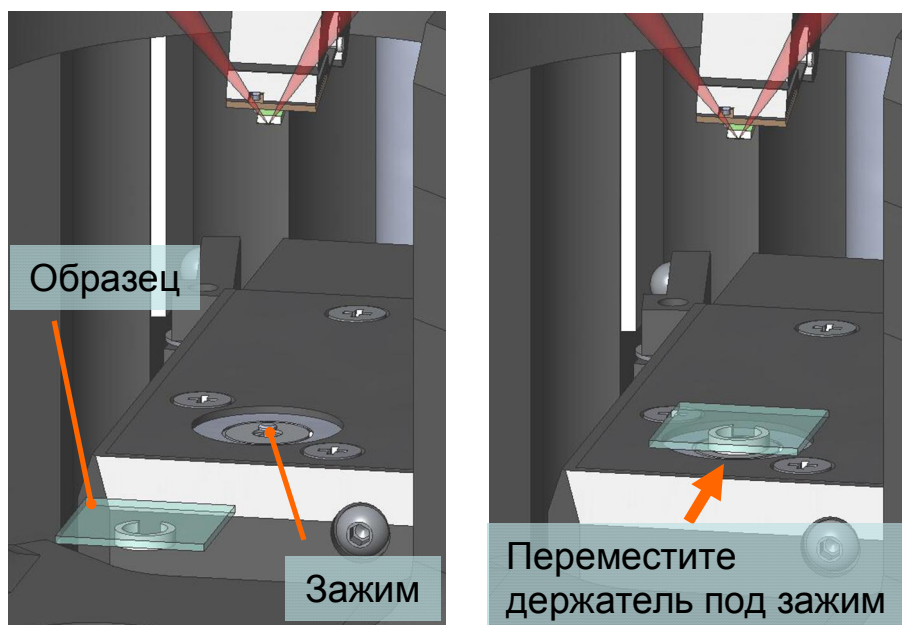


Рис. 13 Схема установки образца

#### 4. Настройка прибора для работы полуконтактным или бесконтактным методом

**Настройка системы регистрации.** Прежде чем настраивать регистрирующую систему убедитесь, что расстояние между зондом и образцом более 2 мм. Если расстояние меньше чем 2 мм, переместите сканер вниз на 2 мм. Для этого используйте кнопку **New tip**, расположенную на контрольной панели.

Перейдите в окно **Laser Calibration**. Для настройки лазера на зонд используйте кнопки **find tip** или **look around**, для настройки положения фотодиода используйте кнопку **adjust diode**.

**Настройка на резонансную частоту.** Нажмите кнопку **Init tuning** на контрольной панели. Программа перейдет в окно **Resonance**, просканирует по частоте и покажет резонансную кривую зонда. Подбором коэффициента усиления синхронного детектора программа установит сигнал амплитуды **Mag** равным 25000 единиц АЦП.

**Установка амплитуды.** После того, как рабочая частота была установлена вручную, необходимо установить амплитуду равной 25000 единиц АЦП. Задайте желаемую амплитуду в нанометрах в поле ввода на контрольной панели и нажмите кнопку **Set amplitude**.

Подбором коэффициента усиления синхронного детектора программа установит сигнал амплитуды **Mag** равным 25000 условных единиц.

## 5. Подвод образца к зонду

**Подвод мотором.** Перед подводом подведите образец к зонду на расстояние 1 – 3 мм. Для этого используйте поле ввода **dZ** и кнопку **Move motor**, расположенные в нижней части контрольной панели. После этого, при необходимости измерять в определенном месте образца приблизительно спозиционируйте образец относительно зонда.

Для запуска подвода нажмите кнопку **moto approach** на контрольной панели.

Начнется подвод мотором. Появится сообщение «**Waiting, approach is going on**». В окне **Spectro simple** будет отображена кривая подвода – зависимость амплитуды в единицах сигнала **Mag** от вертикального положения сканера. Положение сканера измеряется в миллиметрах, начало отсчета – нижнее положение. По мере приближения к поверхности амплитуда колебаний зонда будет уменьшаться. Подвод остановится в тот момент, когда произойдет резкое изменение амплитуды или фазы колебаний кантилевера.

Для аварийной остановки подвода используйте кнопку **stop motor**. Для возобновления подвода заново нажмите кнопку **moto approach**. После того как подвод завершен, появится сообщение «**motor approach completed, surface was found**».

## 6. Подстройка частоты, фазы и амплитуды вблизи поверхности образца

После подвода свободная амплитуда слегка падает, так как вблизи поверхности возникает дополнительное трение кантилевера о воздух, что приводит к некоторому смещению резонансной частоты вниз. Кнопка **fine tuning** на контрольной панели устанавливает частоту на вершину пика и восстанавливает значение сигнала амплитуды **Mag** до 25000. Сигнал фазы **Phase** устанавливается равным 130000 единиц АЦП, что соответствует 90 градусам фазового сдвига.

## 7. Посадка на поверхность

Для посадки на поверхность нажмите кнопку **landing** на контрольной панели. Появится сообщение “**landing is running**”. Сканер начнет подводить образец к игле, и остановится, когда значение сигнала амплитуды **Mag** достигнет уровня, заданного параметром **Sp%**. (Этот параметр задается в поле ввода на контрольной панели. По умолчанию, величина этого параметра равна 85% от начальной амплитуды колебаний кантилевера при амплитудах меньших 25 нм и 70% при амплитудах больших 25 нм.) В окне спектроскопии будет отображена зависимость **Mag(Z)**. После посадки на поверхность появится сообщение «**landing completed**».

## 8. Корректировка параметров сканирования

**Подстройка коэффициента усиления обратной связи.** При посадке, во избежание генерации, использовался **FB gain** равный 0.0020 для амплитуд меньших 25 нм и 0.0050 для амплитуд больших 25 нм, однако для корректного сканирования обычно требуется больший **FB gain**. Чтобы подобрать оптимальный **FB gain**, используйте кнопку **adjust fb** на контрольной панели. Новое значение появится в поле ввода **gain** в окне сканирования.

На этом процедура ручной настройки завершена и можно приступать к сканированию поверхности образца.

## Сканирование

Рассмотрим процесс сканирования углеродных нанотрубок закрепленных на слюде. После того как выполнены подготовительные операции, произведен подвод зонда к образцу, выбрана рабочая точка, установлены параметры сканирования, можно начинать сканирование поверхности образца.

Для запуска сканирования щелкните на кнопке **Run**, расположенной на панели управления вкладки **Scan**.

В результате щелчка на кнопке **Run** начнется построчное сканирование поверхности образца и в области отображения 2D-

данных сканирования, строчка за строчкой, начнет появляться изображение сканируемой поверхности.

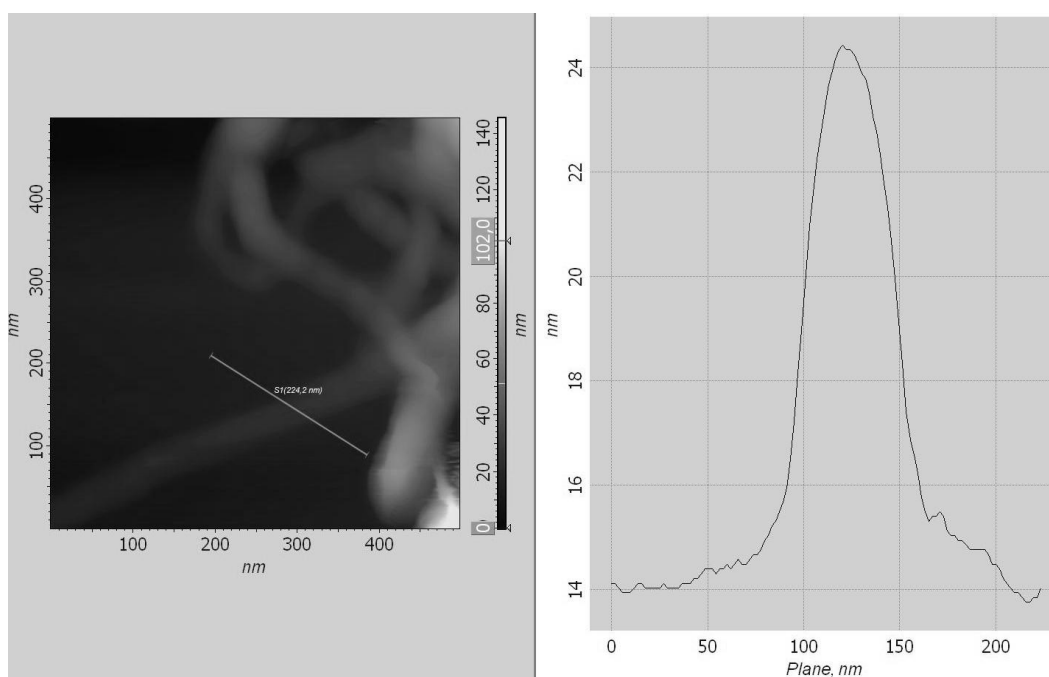


Рис. 14. Изображение углеродной нантрукки и её профилограмма

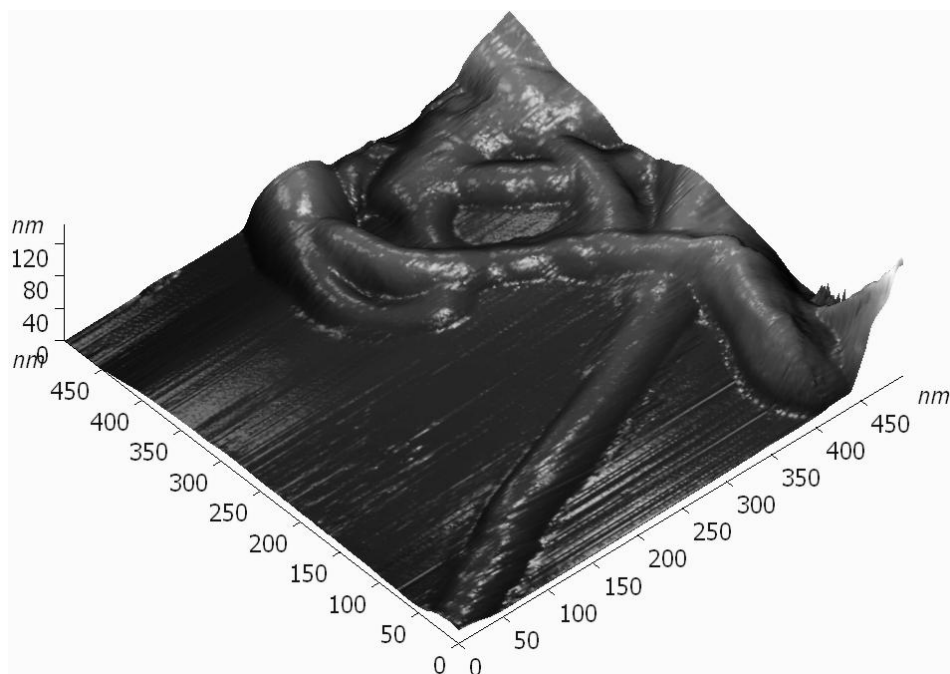


Рис. 15. 3D изображение углеродной нантрукки

## 9. Оценка радиуса закругления острия зонда по изображению углеродных нанотрубок

Зная диаметр нанотрубки  $d$ , и измерив ширину полученного изображения  $w$ , можно вычислить эффективный радиус закругления острия кантилевера АСМ (см. рис. 16б). При этом используем приближение, в котором считаем, что нанотрубка не претерпевает значительных деформаций, и высота нанотрубки равна ее диаметру. Так, радиальное сжатие однослойных нанотрубок по отношению к свободной недеформированной трубке не превышает 10% для трубок диаметром около 3 нм и незначительно для трубок меньшего диаметра [10].

Измерение ширины изображения нанотрубки лучше проводить на ее полувысоте, так как изображение границы перехода нанотрубка - подложка не всегда может быть точно определена. Тогда эффективный радиус острия иглы АСМ вычисляется по следующей формуле (см. рис. 16):

$$R = 0.25 d^{-1} \cdot (w^2 - d^2),$$

где  $R$  – эффективный радиус острия иглы сканирующего зондового микроскопа;  $d$  - диаметр нанотрубки;  $w$  - ширина изображения нанотрубки, измеренная на полувысоте.

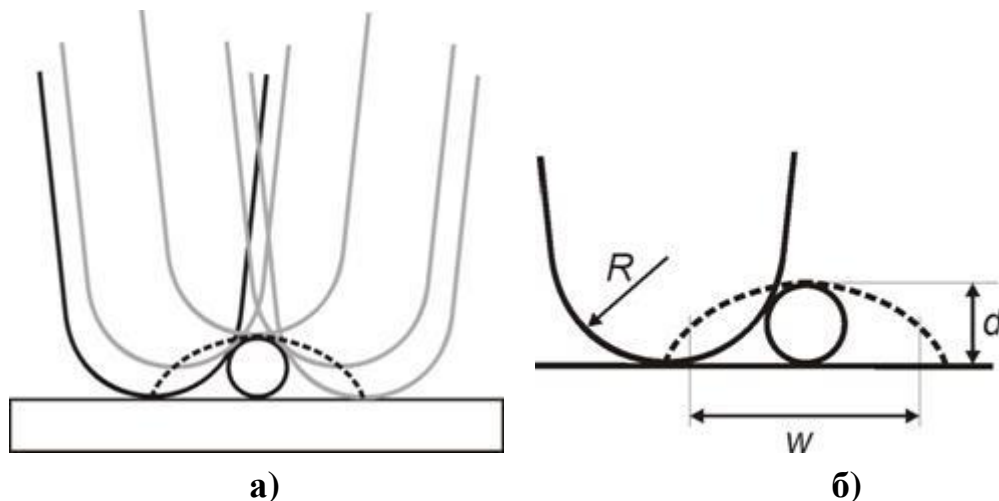


Рис. 16. а) траектория движения иглы сканирующего зондового микроскопа при сканировании нанотрубки, лежащей на основании; б) вид сечения изображения нанотрубки в сканирующем зондовом микроскопе

Оформите отчет и сделайте вывод по работе



### Контрольные вопросы:

1. Углеродные нанотрубки как новая аллотропная форма углерода. Расскажите об основных свойствах углеродных нанотрубок.
2. Расскажите из каких систем и блоков состоит зондовая нанолаборатория SmartSPM.
3. Назовите особенности работы прибора в полуконтактном режиме.

### Библиографический список

1. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера. 2005. 148 с.
2. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brein S.C., Curl R.F., Smalley R.I. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162-163.
3. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56-58.
4. Косаковская З.Я, Чернозатонский Л.А., Федоров Е.А. Нановолоконная углеродная структура // Письма в ЖЭТФ. 1992. Том. 56. Вып. 1. С.26-30.
5. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера. 2003. 336 с.
6. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications (Topics in applied physics). Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (eds.) // Springer-Verlag: Berlin. 2001. 448 p.
7. Volodin A., Ahlskog M., Seynaeve E., Van Haesendonck C., Fonseca A., and Nady J.B. Imaging the elastical properties of coiled carbon nanotubes with atomic force microscopy // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. N. 15. P. 3342-3345.
8. Dai H., Hafner J.H., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smalley R.E. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy // Nature. 1996. Vol. 384. N. 6605. P. 147-150.
9. Haesendonck C. V., Stockman L., Vullers R.J.M. et al. Nanowire bonding with the scanning tunneling microscope // Surface Science. 1997.V. 386. P. 279–289.
10. Hertel T., Walkup R.E., Avouris Ph. Deformation of carbon nanotubes by surface van-der-Waals forces. Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. N. 20. P.13870-13874.

## **Лабораторная работа №4**

**Тема: Приемы работы на РЭМ JEOL JSM 6610lv высоко и низковакуумном режимах**

**Цель работы:** отработка навыков работы с растровым электронным микроскопом в высоко и низковакуумном режимах, а также получение представлений об интерпретации контраста получаемых изображений в режиме регистрации медленных вторичных и упругоотраженных электронов.

**Принадлежности:** микроскоп растровый электронный JSM-6610LV с приставкой ЭДС, исследуемый образец (оксид цинка, полированная металлическая пластина и т.п.), держатели образцов

### **Теоретическое введение**

Развитие нанотехнологий немислимо без использования сложных специализированных приборов, позволяющих изучать особенности свойств нанообъектов. Одним из мощных и универсальных инструментов исследования тонкой структуры материала является электронная микроскопия.

Важнейшая характеристика любого микроскопа - это разрешающая способность, т.е. то минимальное расстояние между двумя точками, при котором эти точки можно различать с помощью микроскопа как отдельные объекты. Разрешающая способность выражается в единицах длины (ангстремах, нанометрах, микронах). Человеческий глаз способен различать объекты размером в несколько микрометров. Невооруженным глазом или с помощью увеличительного стекла, можно исследовать внешний вид или макроскопическую структуру образца. Оптическая микроскопия позволяет рассматривать существенно более мелкие объекты размером от 0,1 мкм и более. В случае металлов это, зерна, выделения фаз. Однако в силу физических причин на оптическом микроскопе нельзя добиться большего разрешения. Это связано с тем, что

разрешающая способность  $\delta$  связана с длиной волны  $\lambda$  соотношением, выведенным в начале нашего века Аббе:

$$\delta = 0.61 \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha}$$

где  $\alpha$  - максимальный угол (апертурный угол), образованный лучами, выходящими из объекта и участвующими в формировании изображения с оптической осью линзы;  $n$  – показатель преломления среды между объектом и линзой.

Коль скоро длина волны видимого света есть величина постоянная, то и разрешающая способность оптического микроскопа не может быть существенно увеличена. Хотя, необходимо отметить, что можно повысить разрешающую способности за счет изменения коэффициента преломления между объектом и линзой, например с помощью капли касторового масла, однако эта методика не позволяет принципиально изменить ситуацию.

Таким образом, единственная оставшаяся переменная, которой можно оперировать для увеличения разрешающей способности, это длина волны. Важный шаг в этом направлении был сделан в 1925 году, когда французский физик Луи де Бройль опубликовал работу, посвященную корпускулярно-волновому дуализму частиц. Согласно этой работе любой движущейся частице, в частности, электрону отвечает волна, длина которой однозначно определяется импульсом частицы:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны,  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек и  $p$  – импульс частицы, который, в свою очередь, равен  $p=mv$ . Ускоряя пучок электронов в электромагнитном поле можно получить длину волны значительно меньше длины волны видимого света (зависимость длины волн электронов от скорости для некоторых энергий электромагнитного поля приведена в Табл. 1). Это позволяет

использовать электронный пучок вместо светового потока в микроскопах для достижения большего увеличения и лучшего разрешения.

Таблица 1. Зависимость длины волн электронов от скорости для некоторых энергий электромагнитного поля

Ускоряющее напряжение, кВ	Длина волны, $\lambda$ , нм ( $10^{-12}$ м)	Скорость, ( $10^8$ м/с)
100	3.7	1.644
120	3.35	1.759
200	2.51	2.086
300	1.97	2.330
400	1.64	2.484
1000	0.87	2.823

В 1927 году Дэвиссон и Джермер и, независимо от них, Томсон и Рейд экспериментально подтвердили положения теории де Бройля, реализовав опыт по дифракции электронов. Работами Буша (1926-27 гг.) по фокусировке электронных пучков были фактически заложены основы электронной оптики, а эксперименты Штарка (1898 г.) по изучению взаимодействия ускоренных электронов с металлическими фольгами и измерению тока утечки дали физические основы для детектирования электронного сигнала.

Первый просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), позволяющий увеличивать объекты ~ в 17 раз, был сконструирован в 1932 году немецкими физиками М. Кноллем и Э. Руска (Рис. 1). Первое серийное производство электронных микроскопов было налажено немецкой компанией Siemens, под маркой Elmiskop. Этот

микроскоп имел ускоряющее напряжение 80 кВ, при разрешении 10 нм. Если работы по созданию просвечивающих электронных микроскопов опирались на уже готовую концепцию светового биологического микроскопа, то история сканирующих (или растровых) электронных микроскопов (РЭМ) связана с историей телевидения. Концепция сканирующего электронного микроскопа была предложена несколькими исследовательскими группами в Германии, Англии и США, имеющими отношение к развитию телевизионной техники. А в 1935 году М. Кнолль сконструировал растровый микроскоп, использующий сфокусированный до диаметра ~100 мкм поток электронов; с применением электронной схемы для регистрации тока вторичных и обратно рассеянных от образца электронов с индикацией на флуоресцентном экране электронно-лучевой трубки.



Рис. 1. Электронный микроскоп, сконструированный Эрнстом Руска

В настоящее время, просвечивающие и растровые электронные микроскопы производятся несколькими компаниями в мире, наиболее известные из них – FEI (бывшее подразделение Philips, Нидерланды), JEOL (Япония), Hitachi (Япония), Carl Zeiss (Германия). На территории бывшего СССР электронные микроскопы выпускает объединение СЭЛМИ (г.Сумы, Украина). С момента изобретения микроскопы сильно видоизменились, сейчас это уже не просто прибор для получения изображений с большими увеличениями. С помощью ПЭМ и РЭМ исследователь может получить информацию о кристаллической структуре и химическом

составе образца, многие современные просвечивающие микроскопы позволяют добиться субангстремного разрешения.

При помощи электронных микроскопов получают увеличенное изображение объекта исследования. Разрешение современных растровых электронных микроскопов (РЭМ) достигает 1 нм, разрешение просвечивающих электронных микроскопов (ПЭМ) таково, что с их помощью можно получить изображения индивидуальных атомных колонок кристаллических материалов (последние модели современных ПЭМ с корректором сферической абберации имеют разрешение по точкам 0,08 нм).

### **Устройство микроскопа**

Электронный микроскоп состоит из следующих основных элементов:

1. Система освещения, включающая электронную пушку и конденсоры.
2. Линзы, формирующие изображение. В современных микроскопах имеются объективная, промежуточная и проекционная линзы.
3. Устройства регистрации и фиксации изображения, представляющие собой флуоресцентный экран и фотопластинки. В настоящее время все большее распространение находит цифровой способ фиксации изображения.
4. Вакуумная система.

### **Система освещения.**

В отличие от оптического микроскопа в электронной микроскопии для получения изображения используется поток электронов. Источником электронов в электронных микроскопах является катод (рис. 2). В микроскопе JEM-6610 в качестве источника электронов используется вольфрамовая нить. Интенсивность потока электронов изменяется посредством увеличения/уменьшения тока накала катода и изменения напряжения смещения. Начиная с некоторого тока накала, эмиссионный ток не возрастает (режим насыщения). Режим недонасыщения, т.е. при несколько меньшем токе, чем ток насыщения, является оптимальным, обеспечивая достаточную яркость и долговечность источника.

Катод помещается в цилиндр Вензельта, который за счет небольшого негативного потенциала относительно катода служит, по сути, простой линзой, которая фокусирует пучок в

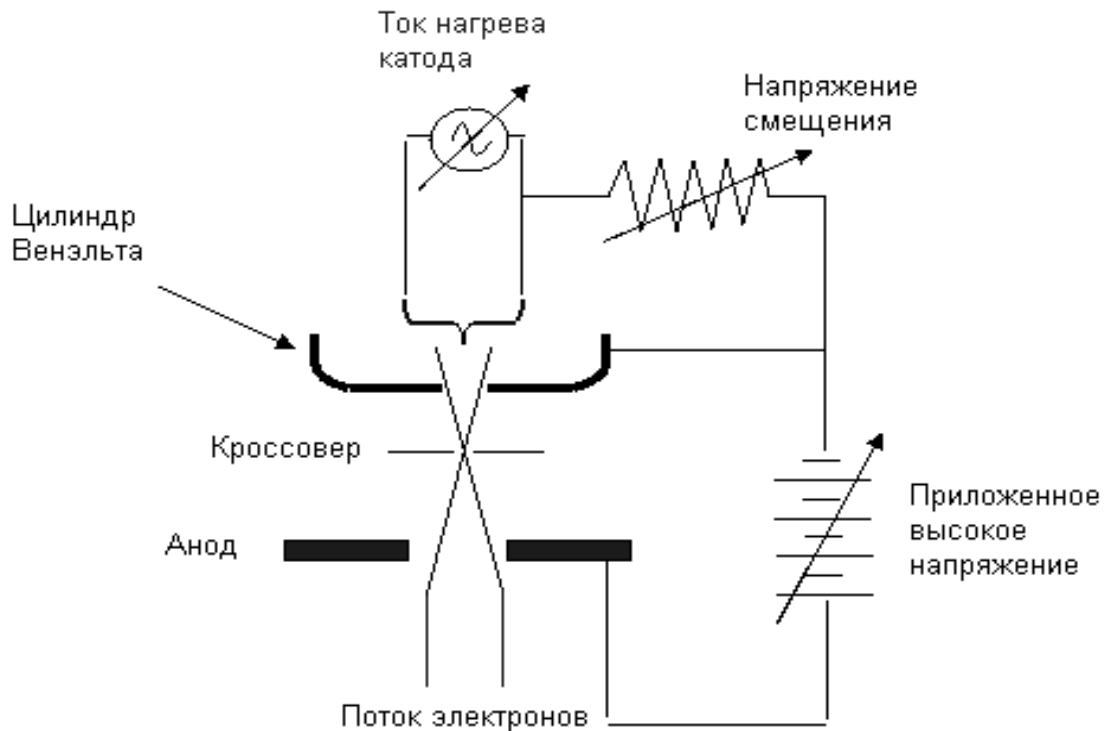


Рис. 2. Электронная пушка

позиции кроссовера пушки (рис. 2). Режим работы электронной пушки также определяется напряжением смещения на цилиндре Вензельта. Если смещение мало, то расходимость и размеры пучка велики (мала яркость), если смещение слишком велико, то падает ток. Оптимальный режим работы электронной пушке устанавливается оператором непосредственно после установки нового катода.

### Система линз.

В электронной микроскопии линзы, так же как и в оптическом микроскопе, являются важнейшей частью, определяющей основные характеристики прибора. Линзы используются для собирания лучей исходящих из точки объекта и создают точку в изображении, а также для фокусирования лучей в точку на фокальной плоскости линзы.

Фактически можно выделить всего два типа магнитных линз в микроскопах: проекционные и объективные. Проекционные линзы – линзы, которые проецируют изображение, созданное предыдущей линзой. Причем, фокус проекционных линз пространственно может находиться как внутри линзы, так и за ее пределами. Объективная линза – линза, формирующая изображение реального объекта.

Так же как и в световой оптике, в электронной оптике электронных микроскопов действует уравнение Ньютона:

$$1/u + 1/v = 1/f, \quad (2)$$

где  $u$  и  $v$  расстояние от линзы до объекта и изображения, соответственно,  $f$  – фокусное расстояние. Увеличение равно:

$$M = v/u, \text{ или } M = \beta/\alpha, \quad (3)$$

где  $\beta$  и  $\alpha$  телесные углы объекта и изображения, как показано на рис. 3. В отличие от оптических линз, положение электронных линз фиксировано, а фокусное расстояние изменяется путем вариации тока через обмотку линз. Если ток больше оптимального, то изображение будет располагаться над желаемой плоскостью изображения, рис. 3а. В этом случае говорят, что линза перефокусирована. И, наоборот, при слабом токе линза недофокусирована, рис. 3в.

Следует все же не забывать, что мы имеем дело не с видимым светом, а с потоком электронов. На рис. 4 проиллюстрировано взаимодействие магнитной линзы с ускоренными электронами. В основе принципа работы магнитной линзы лежит свойство взаимодействия движущихся электронов и магнитного поля, при этом на электроны, летящие параллельно оптической оси действует сила Лоренца  $F$ :

$$F = e v B \sin(\theta), \quad (4)$$

где  $B$  – напряженность магнитного поля,  $e$  – заряд электрона,  $v$  – скорость электрона,  $\theta$  – угол между векторами скорости  $v$  и напряженности магнитного поля  $B$ . Направление силы  $F$  задается правилом левой руки, на рис. 4 сила направлена на читателя. За счет



перпендикулярной компоненты скорости  $v \sin\theta$  движение электрона будет круговым в плоскости перпендикулярной оси линзы.

Большинство линз в ПЭМ являются слабыми линзами с большими зазорами. Они либо уменьшают изображение источника на образце, либо они увеличивают изображение или дифракционную картину (электронограмму) и проецируют их на экран ПЭМ.

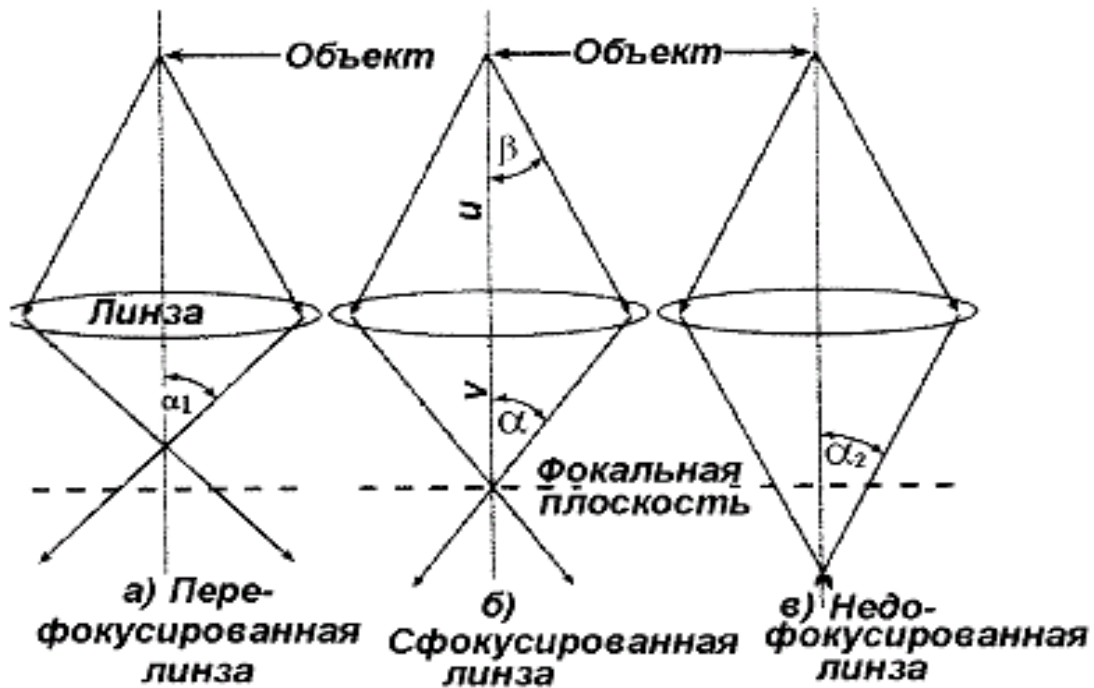


Рис. 3. Схема лучей в перефокусированном (а), фокусированном (б) и недофокусированном (в) электронных пучках.

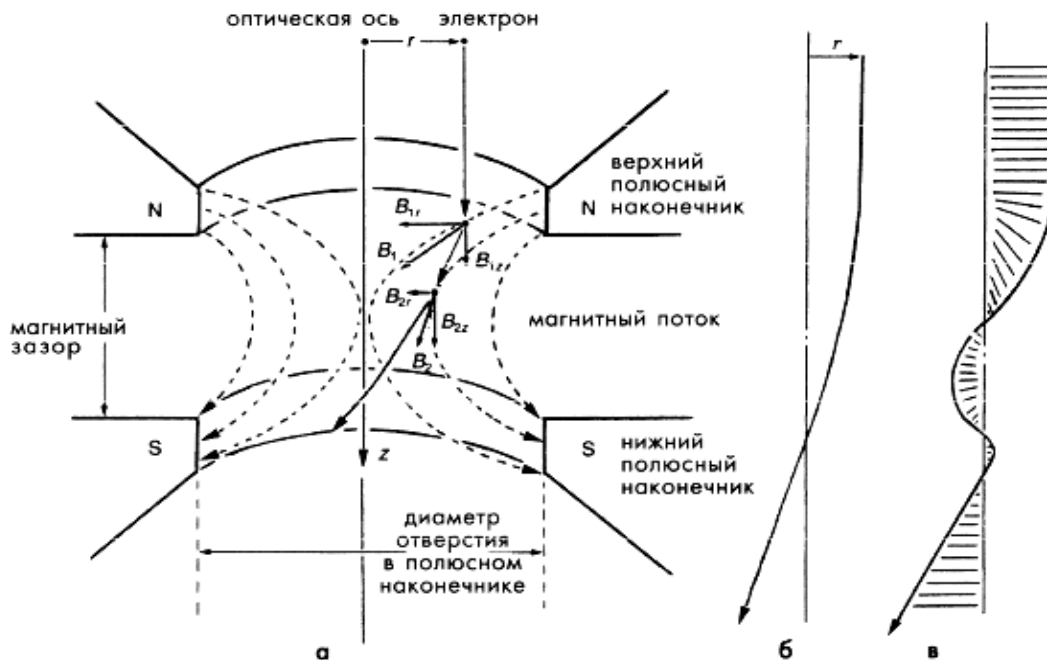


Рис. 4. Принцип работы магнитной линзы: а) взаимодействие электронов с магнитным полем линзы, б) идеальная траектория электронов, в) реальная траектория электронов (спираль).

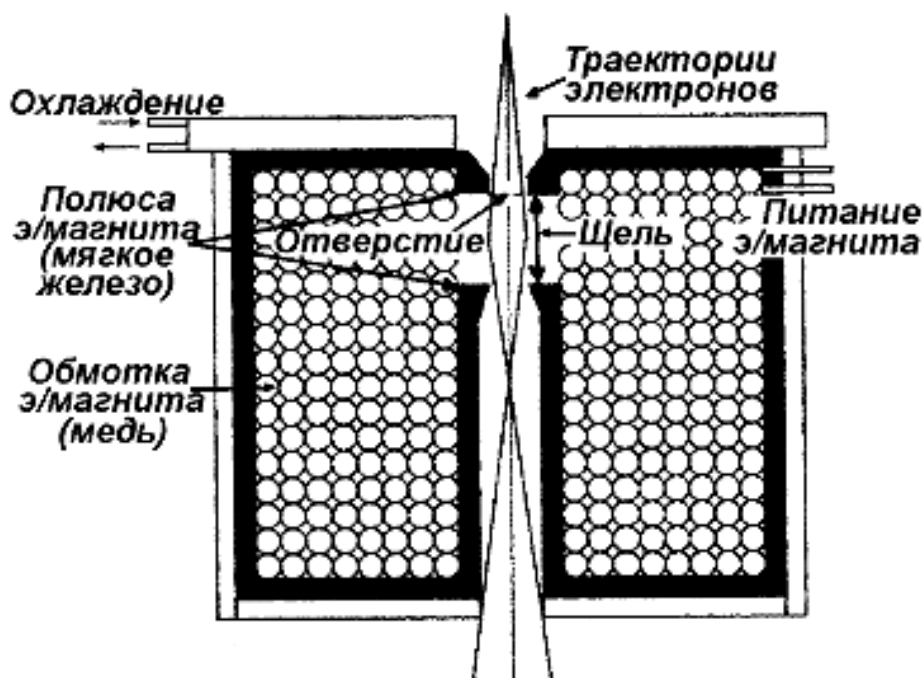


Рис. 5. Конструкция электронной линзы

Объектная линза является наиболее важной в РЭМ, поскольку она формирует изображения и электронограммы, которые будут увеличены другими линзами. В отличие от большинства других, объектные линзы являются сильными линзами (т.е. короткофокусными). Наиболее распространенными являются линзы с разделенными полюсами, в которых верхний и нижний полюса имеют собственные катушки. В такой конструкции можно легко реализовать достаточный межполюсной зазор для размещения в ЭМ приставок типа рентгеновского спектрометра (XEDS), для изоэрированных держателей образцов с возможностью манипуляции им со многими степенями свободы, например наклоны, в широких пределах. В линзах с разделенными полюсами можно сделать, чтобы верхняя катушка управлялась независимо от нижней, что необходимо для некоторых режимов работы микроскопа.

### **Система регистрации изображения.**

**Детектор вторичных электронов.** Детектор представляет собой сцинтиляторный счетчик. Принцип его действия прост. Вторичные электроны собираются детектором, состоящим из сетки, находящейся под небольшим положительным потенциалом по

отношению к образцу, и сцинтиллятора, на который подаётся положительный ускоряющий потенциал 10–15 кВ. Падающие электроны вызывают в специально напыленном слое испускание световых фотонов, которые по кварцевому световоду попадают в фотоумножитель. Показания тока фотоэлектронного умножителя прямо пропорциональны потоку электронов на детектор. Эффективность детектора электронов близка к 100 %

*Детектор отраженных электронов.* Если вторичные электроны за счет рассеяния в толще образца вылетают изотропно, то отраженные – направленным пучком в какую-то одну сторону. При этом основная масса отражённых электронов направлена навстречу падающему пучку. Так как, в отличие от истинно вторичных, отражённые электроны в РЭМ обладают большими энергиями, для их регистрации используется менее чувствительный твёрдотельный детектор. Детектор изготавливается в форме кольца, охватывающего первичный пучок электронов. Кольцо разделено на две половины, каждая из которых функционирует как отдельный детектор. Прецизионный усилитель может измерять либо разностный, либо суммарный сигнал этих двух детекторов, тем самым реализуется возможность получения изображения в элементном или топографическом контрасте.

Следует отметить, что твёрдотельный детектор является более инерционным по сравнению со сцинтилляторным детектором. Поэтому для получения качественного изображения в отражённых электронах необходимо производить сканирование с более низкой скоростью.

### **Формирование изображения в РЭМ**

Из названия микроскопа следует, что это растровое устройство, т.е. изображение получается не целиком, а формируется по-точечно. Облучая тонким электронным пучком одну точку на образце, мы в одном режиме регистрируем истинно вторичные электроны, а в другом — упругоотражённые, которые содержат информацию об этой точке.

Теперь обратимся к тому, как на основе этих данных формируется изображение исследуемой поверхности в целом. Для того

чтобы получить целостную картину, необходимо сканировать поверхность образца электронным зондом, проводя измерения последовательно в каждой точке. В итоге получается растровое изображение, которое и выводится на экран.

Электронный зонд переходит от точки к точке путём отклонения пучка с помощью пары электромагнитных катушек, которые находятся перед последней (объектной) электронной линзой. Катушки создают магнитное поле поперек зонда, и пучок немного «заворачивает» вокруг силовых линий. Подавая на электромагниты пилообразное напряжение развертки, аналогично тому, как это делается в трубке телевизора, можно «водить» зондом по поверхности исследуемого образца. На рис. 6 приведены графики

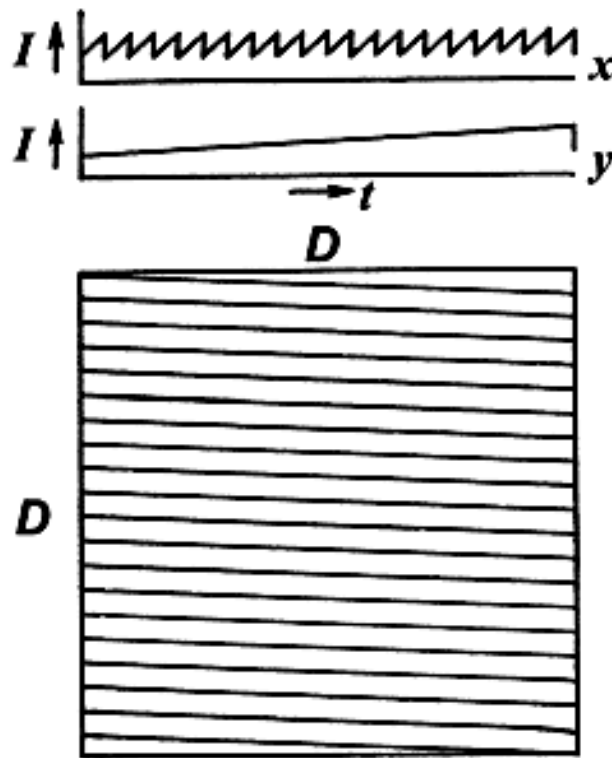


Рис. 6. Изменение во времени тока отклоняющих катушек и схематическое изображение сформированного раstra

изменения во времени тока отклоняющих катушек и схематическое изображение сформированного раstra. Усиленный сигнал с детекторов электронов управляет яркостью луча электронно-лучевой трубки, развёртка которой синхронизирована с развёрткой

электронного микроскопа. Частота сканирования и число строк могут изменяться в широких пределах. Увеличение микроскопа легко изменяется при пропорциональном изменении силы тока в отклоняющих катушках микроскопа по отношению к току в отклоняющих катушках электронно-лучевой трубки. Монитор формирует черно-белое изображение, на котором градациям серого цвета соответствуют градации интенсивности потока истинно вторичных или упругоотражённых электронов. В данной установке имеется возможность оцифровки и последующей передачи изображения в компьютер. Это позволяет, используя математические методы обработки изображений, повысить качество получаемых снимков.

### **Выбор раstra и скорости сканирования**

Как обсуждалось выше, размер исследуемой микроанализатором «точки» не может быть меньше  $100 \text{ \AA}$ . Поэтому ясно, что расстояние между строками раstra не имеет смысла делать меньшим этой величины. В данной установке количество строк вертикальной развертки может варьироваться от 250 до 2500 в зависимости от режима сканирования.

Сканирование в горизонтальном направлении носит не дискретный характер, т.к. показания детекторов электронов являются непрерывными. Но если привлекать для анализа и отображения результатов компьютер, то, разумеется, в этом случае строка «разбивается» на отдельные пиксели.

Остановимся на вопросе выбора скорости сканирования. Получение качественного изображения требует правильного выбора скорости развёртки луча и увеличения микроскопа. Для формирования изображения важно изменение интенсивности излучения от точки к точке. Стоит заметить, что чувствительность детекторов зависит от времени нахождения луча в каждой конкретной точке. При высоких скоростях сканирования информации для формирования изображения поступает очень мало. По-этому для получения изображения высокого качества приходится «долго ждать», чтобы получить достаточный сигнал от каждой точки.

### **Вакуумная система.**

Во время работы в электронном микроскопе постоянно (за исключением периода обслуживания и ремонта) поддерживается вакуум, что необходимо для нормальной работы прибора. Вакуум в системе СИ измеряется в паскалях (Па). Однако используются и другие единицы измерения: 1 торр = 1 мм рт. ст.  $\cong$  133 Па; 1 бар  $\cong$  760 торр = 1 атм  $\cong$   $10^5$  Па. Условно считается, что давление 100 – 0.1 Па это черновой вакуум, 0.1 –  $10^{-4}$  Па - низкий вакуум,  $10^{-4}$  –  $10^{-7}$  Па - высокий вакуум,  $<10^{-7}$  Па - сверхвысокий вакуум.

При включении микроскопа происходит последовательное, автоматическое вакуумирование частей микроскопа. Процедура занимает от нескольких часов до 1-1,5 суток, поэтому регулярно используемые приборы постоянно поддерживаются в откачанном состоянии. В целях дегазации после длительного пребывания в выключенном состоянии иногда требуется провести отжиг колонны микроскопа, который осуществляется подачей тока на магнитные линзы микроскопа (такой режим предусмотрен всеми современными моделями микроскопов).

Относительно высокий вакуум в пушке и колонне электронного микроскопа достигается использованием последовательно установленных насосов: форвакуумным, диффузионным и ионным насосом. На рис. 7 схематично показаны форвакуумный, диффузионный, турбомолекулярный и ионный (или электроразрядный) насосы.

*Форвакуумный насос* - насос для получения чернового вакуума, предназначен для обеспечения условий работы насоса более высокого вакуума. В качестве форвакуумного насоса используют механический роторно-пластинчатый насос (самый дешёвый и малопродуктивный вариант). На рис. 7а показана схема роторно-пластинчатого насоса. Он состоит из цилиндра с прорезями, в которые вставлены подпружиненные лопатки. Цилиндр с лопатками вращается в камере специальной формы. Газ перекачивается за счёт изменения объёма, заключённого между лопатками, скользящими по стенкам камеры. Всё устройство залито маслом, которое обеспечивает смазку трущихся поверхностей и герметичность.

*Диффузионный насос* (рис. 6б). Рабочей средой является синтетические масла (полиэфирные) с низким давлением насыщенных паров. Откачивающее действие диффузионного насоса

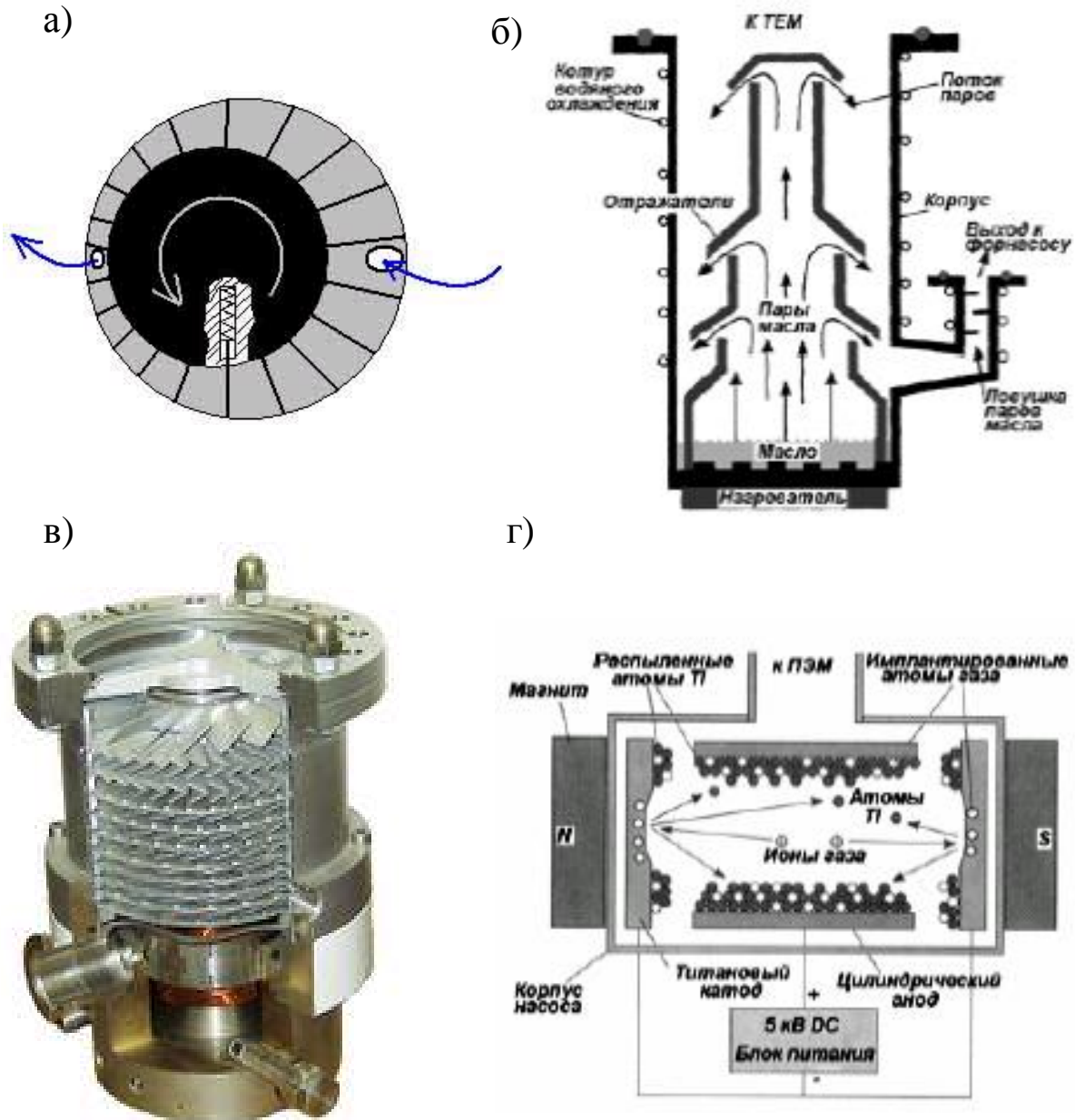


Рис. 7. Схема форвакуумного (а), диффузионного (б), турбомолекулярного (в) и ионного (г) насосов.

основано на диффузии молекул откачиваемого газа в струю пара рабочего вещества (масла). Для подавления проникновения паров в вакуумную систему ПЭМ используются охлаждаемые ловушки, разделяющие диффузионный насос и ПЭМ. Диффузионные насосы –



надежны, не вызывают вибрации, дешевы и способны обеспечивать вакуум в диапазоне от  $10^{-1}$  -  $10^{-9}$  Па.

*Турбомолекулярный (ТМН) насос* (рис 7в). Основная часть – турбина, вращающаяся со скоростью 10 – 50 тысяч оборотов в минуту. Слабое место – подшипники, которые иногда выходят из строя, а вслед за этим - и вся турбина. Ремонт практически невозможен без необходимой оснастки и большого опыта. Современные ТМНы являются безмасляными насосами, практически бесшумны и практически не создают вибрации. ТМН может стартовать с атмосферного давления, медленно разгоняясь по мере улучшения вакуума, что важно для создания глубокого вакуума, т.к. система становится безмасляной. Однако на выходе ТМН должен стоять, как правило, форвакуумный насос.

*Ионный (электроразрядный) насос* (рис. 7г). Не содержит масла, поэтому не загрязняет ПЭМ. Не создает вибрации. Принцип работы: титановый катод испускает электроны, которые движутся по спирали в магнитном поле, и ионизирует молекулы воздуха, которые в свою очередь притягиваются катодом и распыляют материал катода, т.е. Ti. Распыленные атомы Ti конденсируются, главным образом, на цилиндрическом аноде, захватывая при этом молекулы остаточного газа. Т.о. остаточные газы поглощаются по двум каналам: путем хемосорбции на поверхности анода и путем электрического притягивания ионов газа к катоду. Чем ниже вакуум, тем меньше ионный ток, т.о. насос одновременно является измерителем (по величине ионного тока) давления. Однако, ионный насос эффективен при низком давлении ( $\sim 10^{-3}$  Па). Ионный насос, как правило, откачивает область электронной пушки.

### **Порядок выполнения работы**

**I.** Изучить техническое описание и инструкцию по эксплуатации просвечивающего электронного микроскопа JEM-6610LV.

**II.** Изучить основные элементы управляющей программы “SEM Main Menu”.(Рис. 8).

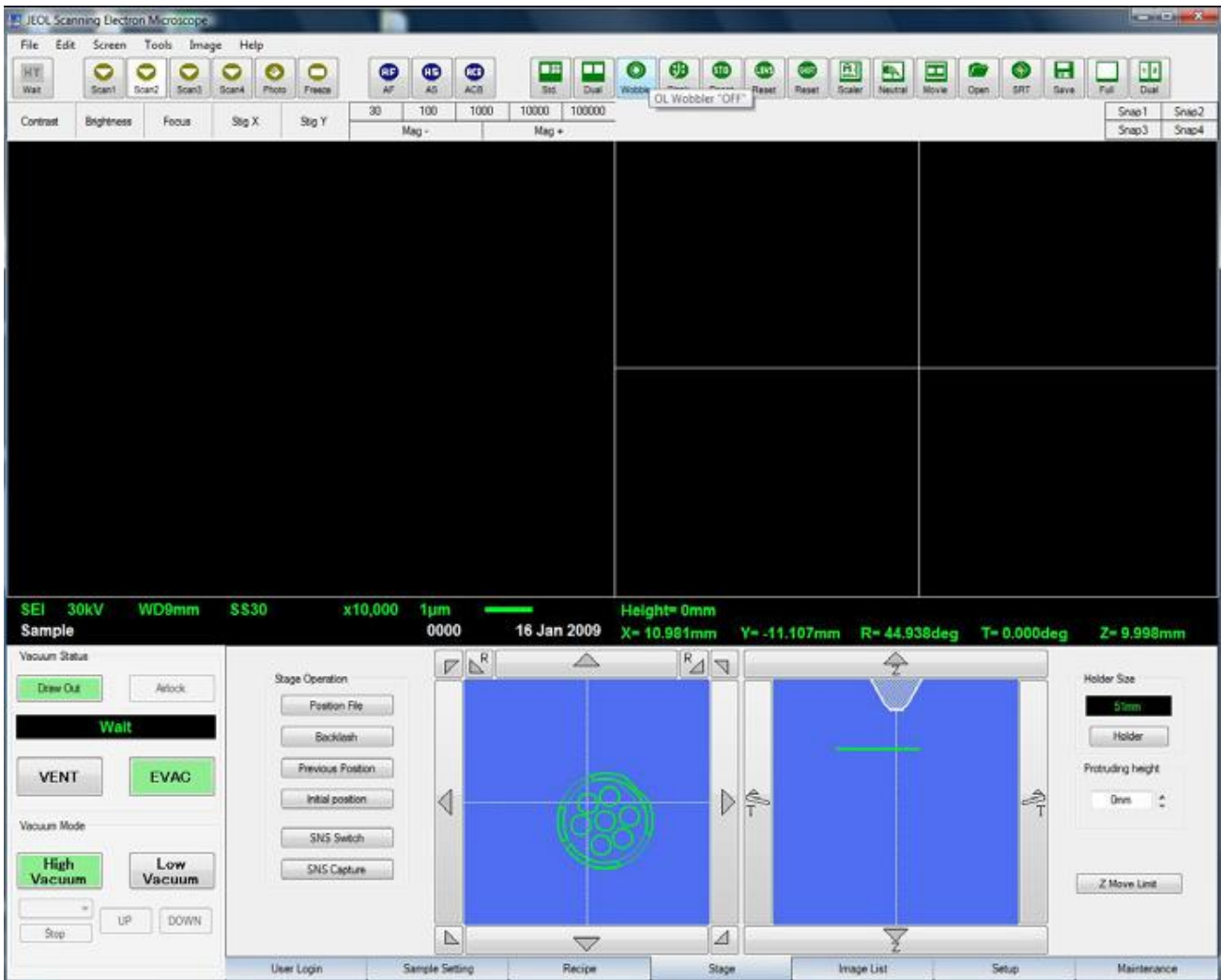


Рис. 8 окно управления программы “SEM Main Menu”

### III. Подготовка к работе

#### 1. Включение микроскопа.

Включите питание на блоке питания.

Поверните ключ на «Start» (Рис. 9).

Подождите 10 секунд и включите компьютер.

Запустите программу “SEM Main Menu”.

*(Для приборов, оснащенных диффузионным насосом, в течении 20 минут микроскоп будет готов к работе.*

*Для приборов, оснащенных турбомолекулярным насосом, в течении 2-3 минут микроскоп будет готов к работе.)*

## **2. Выключение микроскопа**

Закройте программу “SEM Main Menu”.

(Нажмите “Exit” -> “OK”)

Выключите компьютер.

Поверните ключ на “OFF”.

Выключите питание на щитке.



Рис. 9 Панель включения JEM-6610LV

## **IV. Загрузка в камеру образцов**

Подготовьте образец и закрепите на держателе с помощью углеродного скотча.

Напустите воздух в камеру образцов. (Кнопка VENT на лицевой панели колонны или в меню замены образцов. Рис. 8, 9)

Откройте дверцу.

Установите держатель с образцом в столик.

Проверьте чистоту резинового уплотнения.

Закройте дверцу.

Откачайте камеру. (Кнопка EVAC на лицевой панели колонны)

Убедитесь, что вакуумная система микроскопа функционирует нормально.

### **V. Выгрузка из камеры образцов**

Напустите воздух в камеру образцов. (Кнопка VENT на лицевой панели колонны или в меню замены образцов.)

Откройте дверцу.

Достаньте держатель из столика.

Проверьте чистоту резинового уплотнения.

Закройте дверцу.

Откачайте камеру. (Кнопка EVAC на лицевой панели колонны)

### **VI. Получение изображения высоковакуумном режиме.**

В высоковакуумном режиме ( $10^{-5}$  –  $10^{-7}$  Па) на сцинтилляционный экран детектора вторичных электронов подаётся высокий положительный потенциал (порядка 12 кВ) относительно сетки Фарадея, что позволяет ускоренным электронам, собранным детектором с образца вызвать сцинтилляции на экране, кванты излучения которых вызывают явление фотоэффекта, фотоэлектроны от которого попадают в фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), который в несколько десятков тысяч раз увеличивает сигнал.

**1. Включить катод** (из управляющей программы на компьютере). **Выбрать поле зрения. Выбрать режим работы.**

Под режимом работы мы понимаем ускоряющее напряжение, спотсайз, рабочее расстояние и тип сигнала.

#### **2. Настройка диафрагмы.**

Позиция диафрагмы объективной линзы настраивается с использованием функции «wobler».

Настройка осуществляется при увеличении x10000 - x20000

Настройка контраста – яркости.

#### **3. Настройка контраста – яркости.**

Автоматически настроить контраст и яркость позволяет функция ACB (кнопка в ряду иконок).

Настроить контраст и яркость вручную можно используя ручки Contrast и Brightness или мышкой, кликая на соответствующие поля окна (Рис. 10).



Рис. 10 Панель управления.

#### ***4. Настройка фокуса-астигматизма.***

Настроить фокус можно автоматически при помощи функции AF (кнопка на панели) или вручную ручкой на панели управления. Или кликая на соответствующем поле окна программы.

При нажатой кнопке Coarse (кнопка горит) – грубая настройка. При отжатой (не горит) – точная.

### **VII. Юстировка системы освещения производится оператором.**

1. В режиме LOWMAG выбрать на образце прозрачный участок и переместить его в центр экрана.

2. Перейти в режим MAG1 или MAG2 и выбрать увеличение  $\times 20000$ . Ручкой BRIGHTNESS на левой панели уменьшить яркость электронного луча до минимума и ручками SHIFT передвинуть луч в центр экрана. Расфокусировать луч.

3. Включить IMAGE WOB X(Y) и отрегулировать положение образца вдоль оптической оси микроскопа.

4. Ввести диафрагму в систему конденсорных линз микроскопа. Проверить положение диафрагмы, изменяя яркость электронного луча (BRIGHTNESS), при необходимости отцентрировать диафрагму.

5. Включить COND STIG на левой панели и ручками DEF/STIG добиться изображения электронного луча на экране в виде правильного круга. Отъюстированный конденсор дает на экране концентричные круги при изменении яркости электронного луча.

6. Проверить наклон луча при изменении напряжения. Для чего поместить характерный участок образца в центр экрана. Включить HT WOBW на правой панели и BRIGHT FIELD на левой панели. Ручками DEF/STIG установить наклон луча так, чтобы при осцилляции напряжения (изменении размеров изображения), изображение объекта не перемещалось в плоскости экрана.

#### VIII. Коррекция астигматизма объективной линзы.

1. Поместить подходящее отверстие (желательно круглой формы) в образце в центр экрана. Установить достаточную яркость луча и сфокусировать изображение ручками OBJ FOCUS на правой панели управления.

2. Включить OBJ STIG на левой панели управления. Слегка расфокусировать изображение, так чтобы по краю отверстия можно было наблюдать характерную светлую полосу.

3. Поворачивая ручки DEF/STIG, добиться одинаковой толщины светлой полосы по периметру отверстия.

#### IX. Юстировка проекционных линз.

1. Вывести изображение объекта за пределы экрана и максимально уменьшить яркость луча (BRIGHTNESS).

2. Перейти в режим дифракции (включить SA DIFF на правой панели). Ручкой DIFF FOCUS на правой панели установить размер центрального максимума около 10 мм в диаметре.

3. Включить F5 на правой панели. Ручками DEF/STIG получить изображение 3-х лучевой звезды в центре центрального максимума.

4. Уменьшить размер центрального максимума. Включить PLA на левой панели и ручками DEF/STIG установить центральный максимум точно в центр экрана. Включить MAG1 или MAG2.

#### VIII. Получение изображения низковакуумном режиме.

При зарядке образца, может использоваться низковакуумный режим (порядка 100 Па). В этом случае заряд с поверхности образца может уноситься ионизацией молекул газовой среды в камере, возникающей

при их столкновении с поверхностью образца. При этом кванты излучения, возбуждённых от истинно вторичных электронов молекул приповерхностного слоя газа, двигаясь через световод, вызывают сразу (минуя сцинтилляционный экран) появление фотоэлектронов, с дальнейшим усилением в ФЭУ.

1. Для включения низковакуумного режима нажмите на кнопку "Low Vacuum" на панели программы "SEM Main Menu" (Рис. 11) .

2. Настройте оптимальное качество изображения, используя навык, полученный в п.п. III–VII.

3. Убедитесь в меньшей зарядке образца.

4. Попробуйте добиться максимального увеличения с сохранением качества изображения поверхности.

5. Сравните изображения полученные в высоко и низковакуумном режимах.

6. Сделайте вывод об использовании этих режимов в исследовании различных по проводимости образцов.



Рис. 11 Включение режима Low Vacuum

### Контрольные вопросы

1. Из каких основных элементов состоит растровый электронный микроскоп?

2. Что представляют собой магнитные линзы микроскопа?

3. Как работает вакуумная система микроскопа?

4. На что следует обратить внимание при подготовке прибора к работе.

5. Перечислите последовательность операций по юстировке микроскопа.

6. Где расположены основные элементы управления микроскопом?

7. Как влияет величина применяемого ускоряющего напряжения на разрешающую способность электронного микроскопа?

## Библиографический список

### *Основной:*

1. **Заблоцкий, А.В.** Электронная микроскопия в нанодиагностике [Текст]: учебное пособие / А. В. Заблоцкий [и др.]; М.: МФТИ, 2011. 143 с.
2. **Синдо, Д.** Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия [Текст]: учебное пособие / Д. Синдо, Т. Оикава; М.: Техносфера, 2006. 256 с.
3. **Эгертон, Рэй Ф.** Физические принципы электронной микроскопии: введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию [Текст]: монография / Эгертон Р.Ф., Иванова С.А. ( пер. с англ. ); М.: Техносфера, 2010. 300 с.

### *Дополнительный:*

4. **Миронов, В.Л.** Основы сканирующей зондовой микроскопии [Текст] / В.Л. Миронов. М.: Техносфера, 2005. 144 с.
5. **Уманский, Я.С.,** Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Текст]: учебное пособие Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев; М.: Металлургия, 1982. 632 с.
6. **Мышляев, М.М.** Основы электронной микроскопии [Текст]: учебное пособие; М.М. Мышляев, Л.С. Бушнев, Ю.Р. Колобов; Томск: изд. ТГУ. 1990. 203 с.



## Лабораторная работа №5

**Тема: Замена катода, чистка электрода Венельта, настройка электронной пушки РЭМ JEOL JSM-6610LV.**

**Цель работы:** научиться основным приемам выполнения чистки электрода Венельта, смены и регулировки катодного узла и настройки электронной пушки.

**Приборы и оборудование, материалы:** микроскоп РЭМ JEOL JSM-6610LV, сменный катодный узел (катод с электродом Венельта в сборе), специальный шестигранник и отвертка для регулировки и снятия катода, бестальковые перчатки (3 пары), бамбуковые палочки, изопропиловый спирт, гексан, абразивная паста с размером частиц  $\leq 1$  мкм, безворсовые салфетки, оптический микроскоп МБС-1, чистый бензин («Галоша»), ватные палочки, набор чашек Петри.

### Краткие теоретические сведения

Развитие нанотехнологий немислимо без использования сложных специализированных приборов, позволяющих изучать особенности свойств нанообъектов. Одним из мощных и универсальных инструментов исследования тонкой структуры материала является электронная микроскопия.

### Устройство микроскопа

Электронный микроскоп состоит из следующих основных элементов:

1. Система освещения, включающая электронную пушку и конденсоры.
2. Линзы, формирующие изображение. В современных микроскопах имеются объективная, промежуточная и проекционная линзы.
3. Устройства регистрации и фиксации изображения, представляющие собой флуоресцентный экран и фотопластинки. В настоящее время все большее распространение находит цифровой способ фиксации изображения.

## 4. Вакуумная система.

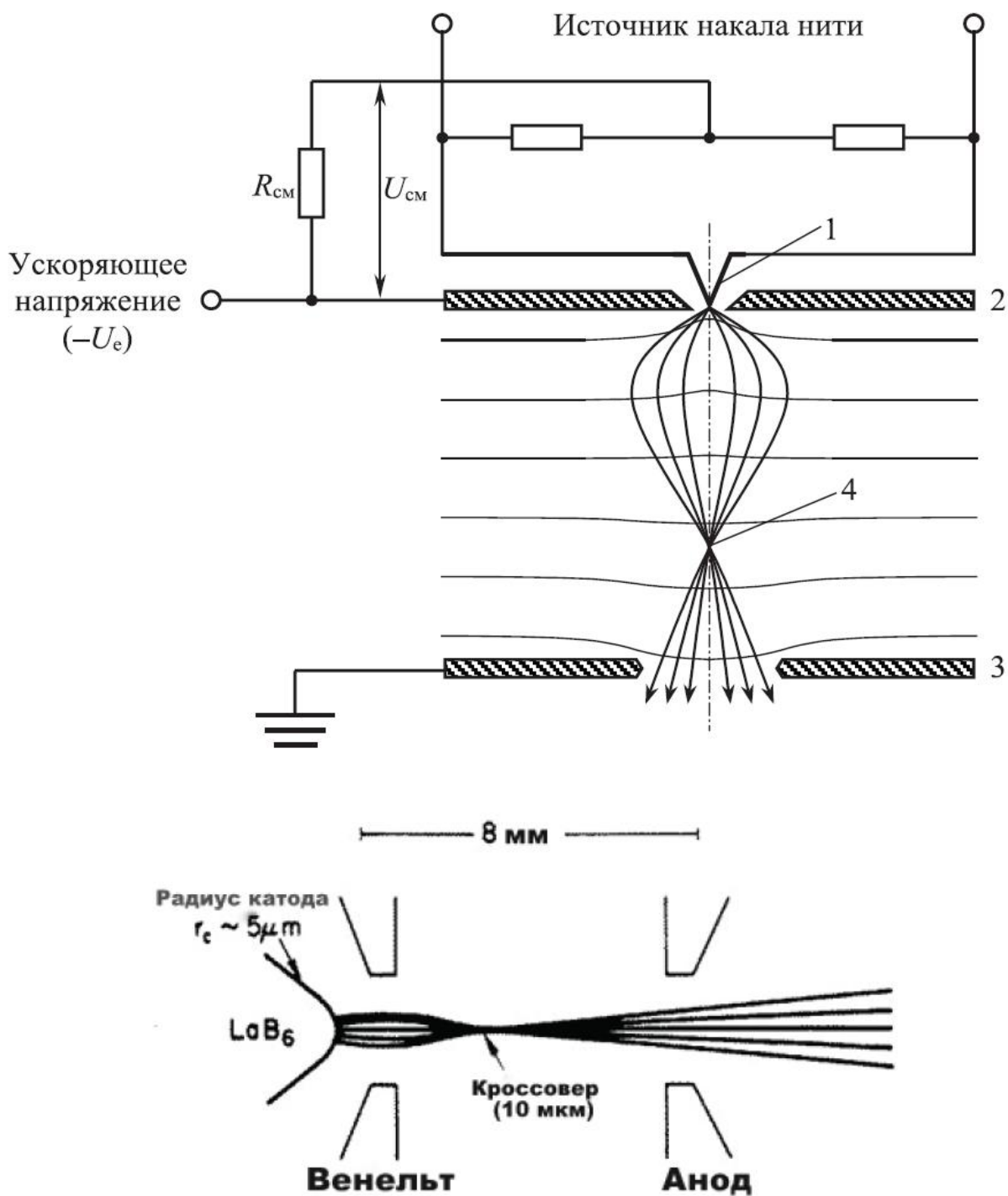
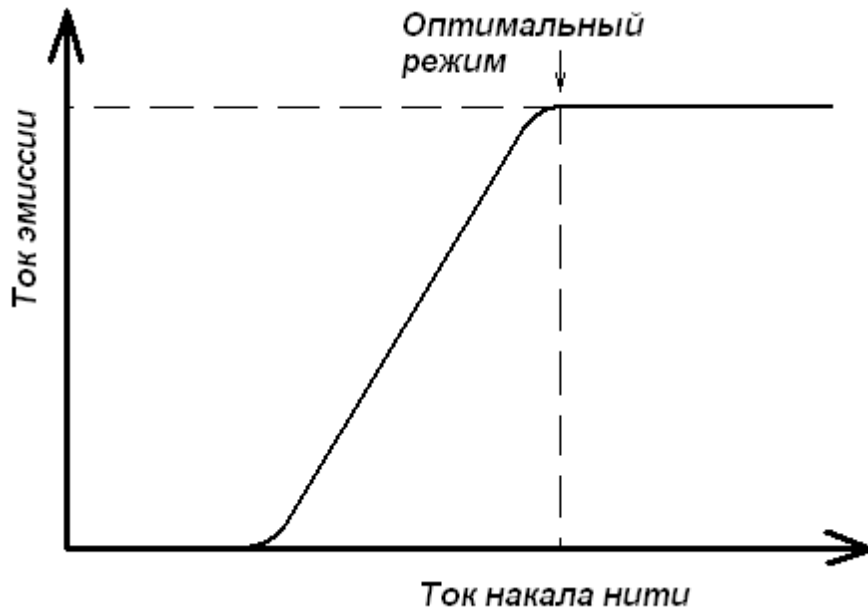


Рис. 1. Электронная пушка

## Система освещения.

В отличие от оптического микроскопа в электронной микроскопии для получения изображения используется поток электронов. Источником электронов в электронных микроскопах является катод (рис. 1). В микроскопе JSM-6610LV в качестве источника электронов используется вольфрамовая нить, V-образной формы. Для уменьшения деформации за счёт нагрева в микроскопах

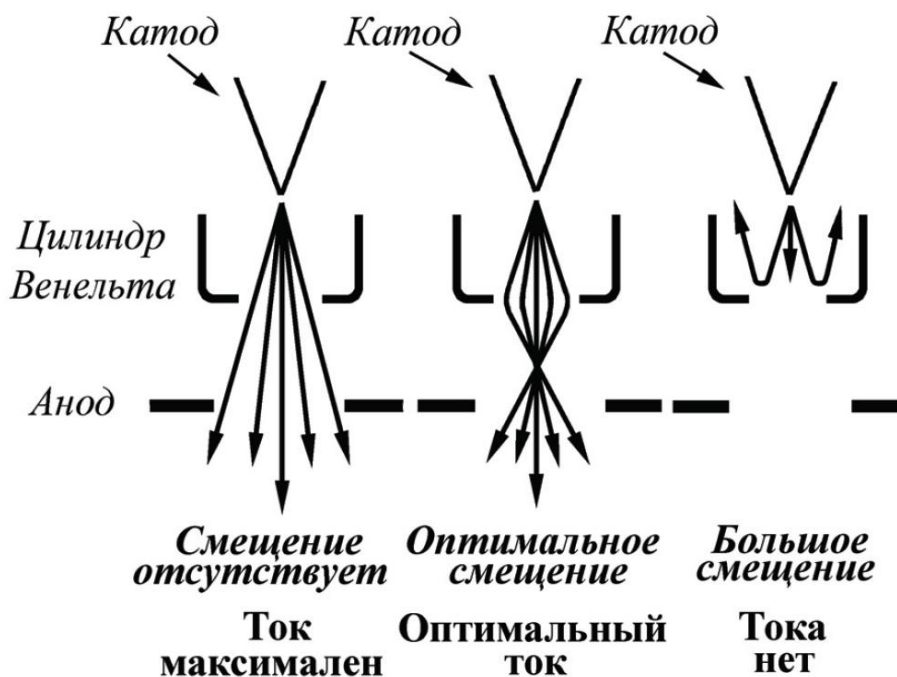


**Рис. 2. Зависимость эмиссионного тока от тока накала**

JSM-6610LV вершина катода закручена в виде спирали. Интенсивность потока электронов изменяется посредством увеличения/уменьшения тока накала катода и изменения напряжения смещения. Начиная с некоторого тока накала, эмиссионный ток не возрастает (режим насыщения). Режим недонасыщения, т.е. при несколько меньшем токе, чем ток насыщения, является оптимальным, обеспечивая достаточную яркость и долговечность источника (рис. 2). Катод помещается в цилиндр Венельта, который за счёт небольшого более отрицательного потенциала относительно катода служит, по сути, простой линзой, которая фокусирует пучок в позиции кроссовера пушки (рис. 1). Кроме того, электрод Венельта также стабилизирует поток электронов, вылетевших за счёт термоэлектронной эмиссии с поверхности катода. Режим работы электронной пушки также определяется напряжением смещения на

цилиндре Венельта. Если смещение мало, то расходимость и размеры пучка велики (мала яркость), если смещение слишком велико, то падает ток. Оптимальный режим работы электронной пушки устанавливается оператором непосредственно после установки нового катода.

Недостатком вольфрамовых катодов является малая продолжительность службы (несколько месяцев) и низкая яркость электронного пучка. Благодаря пониженной работе выхода более высокую яркость электронного пучка (примерно на порядок выше по



**Рис. 3. Зависимость тока электронного пучка от напряжения смещения на цилиндре Венельта**

сравнению с вольфрамовым катодом (см. табл. 1)) дает катод, изготовленный из монокристалла гексаборида лантана ( $\text{LaB}_6$ ). Продолжительность жизни катода из гексаборида лантана составляет 2-3 года.

Однако в наиболее перспективном типе катодов, позволяющем сравнительно легко работать даже в режиме прямого разрешения, эмиссия происходит либо за счет наложения на холодный катод потенциала (холодная полевая эмиссия), либо за счет сочетания термо- и полевой эмиссии. В последнем случае яркость электронного

пучка может быть дополнительно увеличена в разы, даже по сравнению с катодом из  $\text{LaB}_6$  (табл. 1). Основным недостатком полевых катодов является сложность их установки (замены), которая может производиться только квалифицированным сервисным инженером.

Таблица 1. Сравнение характеристик различных источников электронов

Характеристика	Термоэлектронная эмиссия		Полевая эмиссия	
	W	LaB <sub>6</sub>	Термополевая эмиссия	Холодная полевая эмиссия
Яркость, измеренная при напряжении 100кВ, А/(см <sup>2</sup> ·ср)	$5 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^6$	$10^7 - 10^8$	$2 \cdot 10^6$
Разброс энергий электронов, эВ	2,3	1,5	0,3 – 0,8	0,3 – 0,5

### Система регистрации изображения.

**Детектор вторичных электронов.** Детектор представляет собой сцинтиляционный счетчик. Принцип его действия прост. Вторичные электроны собираются сеткой Фарадея, находящейся под небольшим положительным потенциалом по отношению к образцу, а затем ускоряются высоким положительным потенциалом

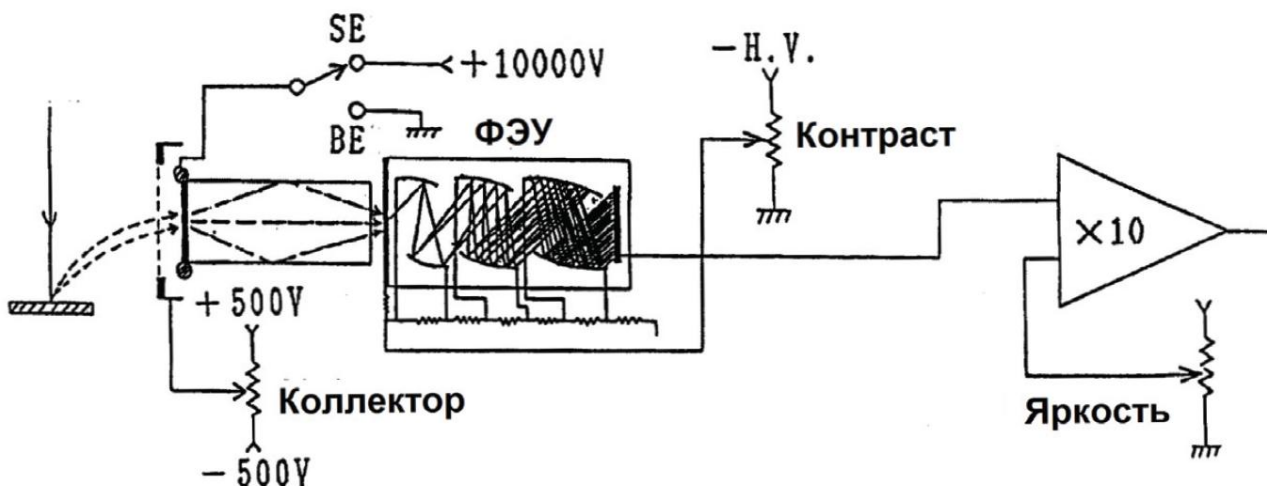


Рис. 4. Детектор Эверхарта-Торнли

сцинтиллятора, на который подаётся порядка 10–15 кВ. Падающие электроны вызывают в специально напыленном слое испускание световых фотонов, которые по кварцевому световоду попадают в фотоумножитель. Световод позволяет разделить детектирующую и усилительную часть на значительное расстояние и этим уменьшить влияние шумов. Показания тока фотоэлектронного умножителя прямо пропорциональны потоку электронов на детектор. Эффективность детектора электронов близка к 100 %. Сетка Фарадея несёт дополнительную роль электростатической защиты первичного электронного пучка от высокого потенциала сцинтиллятора. Детектор вторичных электронов может работать только при высоком вакууме. При низком вакууме возможен пробой из-за высокого напряжения сцинтиллятора. Такая система за счет малых шумов обладает большим коэффициентом усиления, позволяющим детектировать даже единичные электроны. Но есть у такого детектора и недостатки: большой ток пучка портит сцинтиллятор, в результате чего

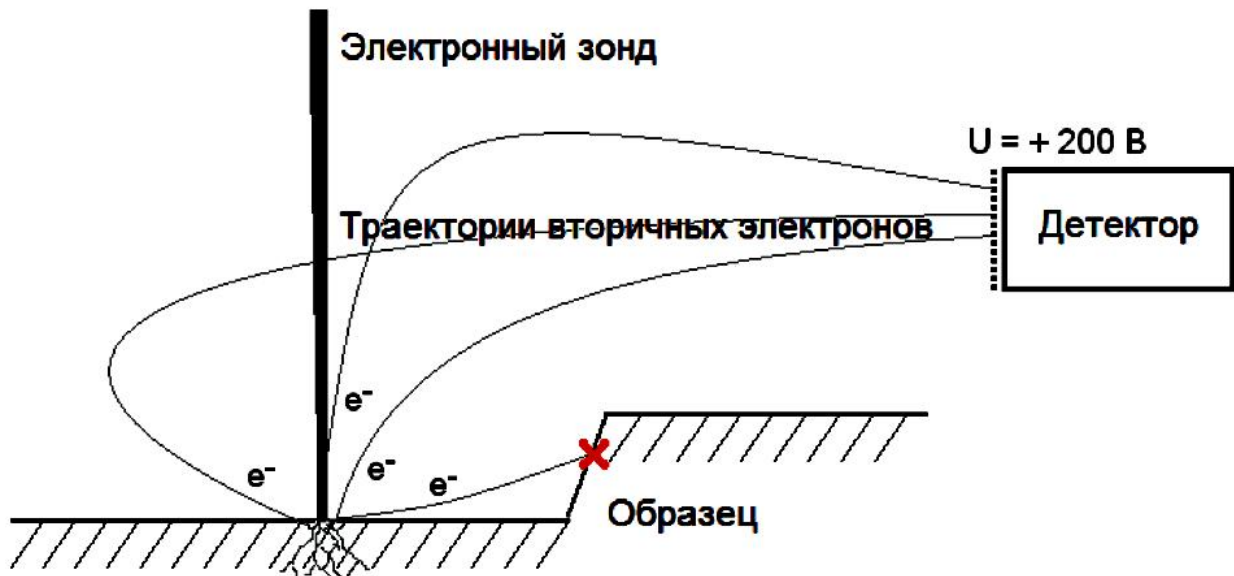


Рис. 5. Роль потенциала сетки Фарадея в детекторе Эверхарта-Торнли

ухудшаются характеристики прибора. Меняя полярность напряжения на сетке можно полностью исключить влияние вторичных электронов на формируемый сигнал, либо добиться наиболее эффективного сбора медленных истинно-вторичных электронов (рис. 5).

**Детектор отраженных электронов.** Если вторичные электроны за счет рассеяния в толще образца вылетают изотропно, то

отраженные – направленным пучком в какую-то одну сторону. При этом основная масса отражённых электронов направлена навстречу падающему пучку. Так как, в отличие от истинно вторичных, отражённые электроны в РЭМ обладают большими энергиями, для их регистрации используется менее чувствительный твёрдотельный детектор (полупроводниковый детектор - ППД). Детектор изготавливается в форме кольца (рис. 6), охватывающего первичный пучок электронов. Кольцо разделено на две половины, каждая из которых функционирует как отдельный детектор.

PE - первичные электроны  
BSE - отраженные электроны

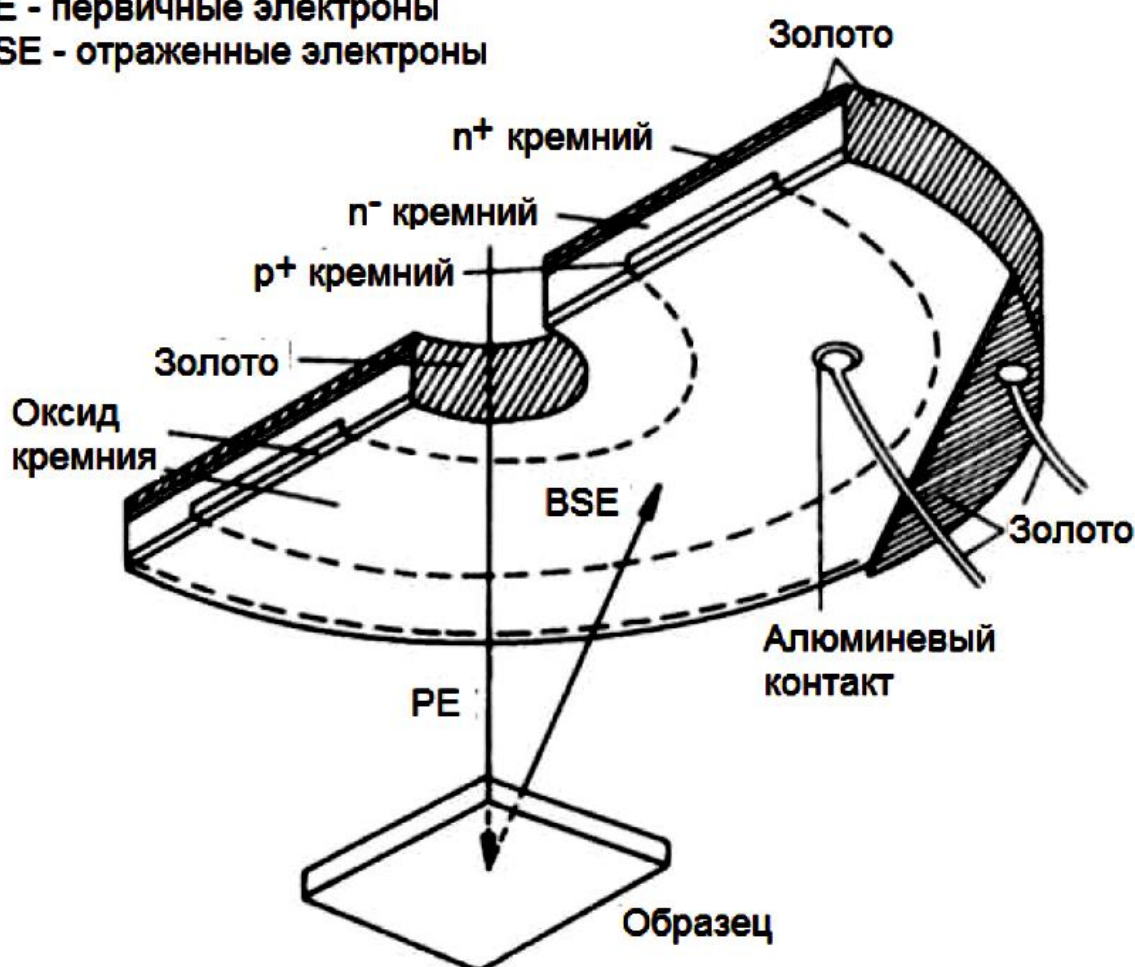


Рис. 6. Полупроводниковый детектор обратнорассеянных электронов

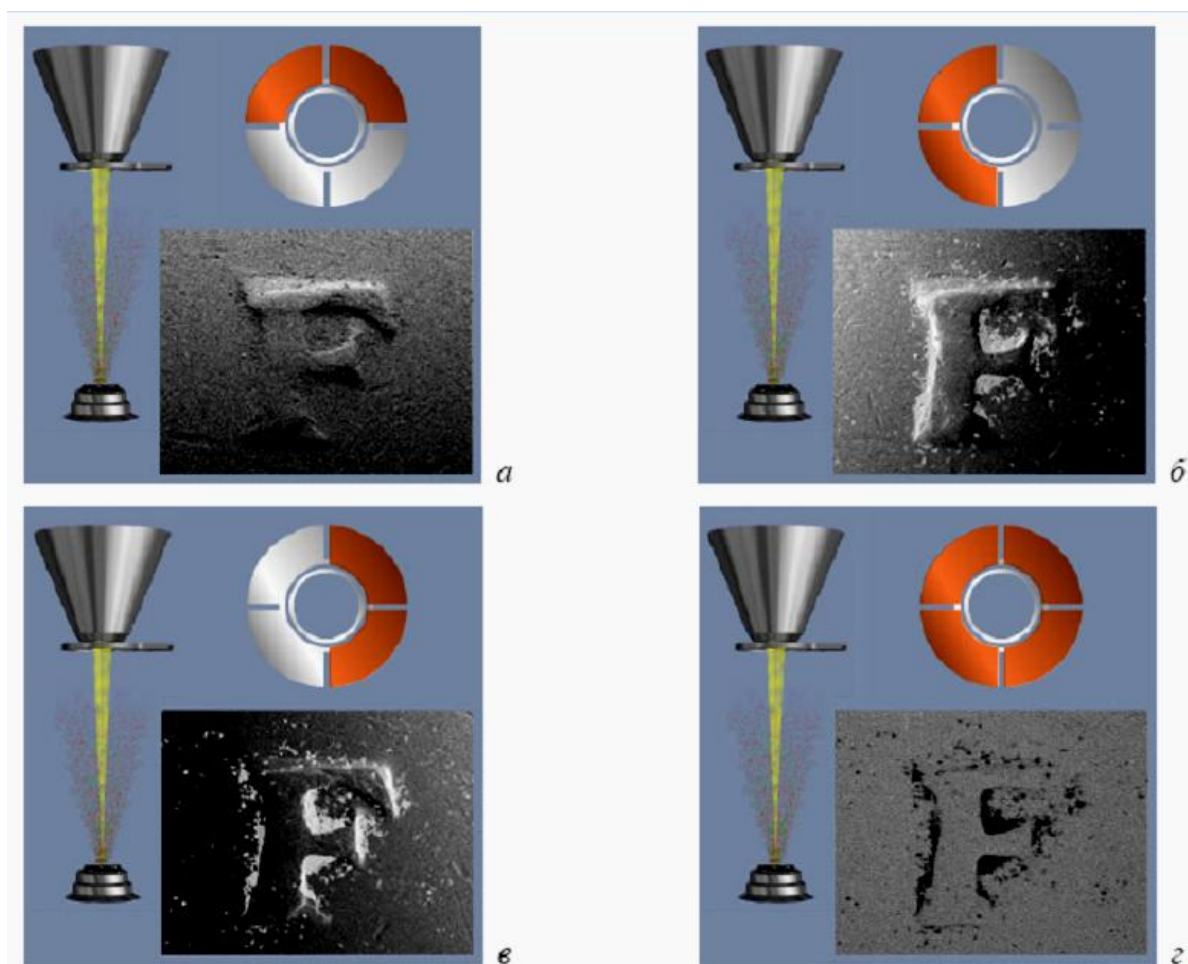
Прецизионный усилитель может измерять либо разностный, либо суммарный сигнал этих двух детекторов, тем самым реализуется возможность получения изображения в элементном или топографическом контрасте (рис. 7).

Действие твердотельного или полупроводникового детектора основано на возникновении электронно-дырочных пар при взаимодействии электронов достаточной энергии с полупроводником. Если на противоположных поверхностях полупроводника располагаются электроды, к которым приложена разность потенциалов от внешнего источника, то свободные электроны будут притягиваться положительным электродом, а дырки – отрицательным. За счет этого во внешней цепи протекает ток. Этот ток, усиленный соответствующим образом, может быть использован для формирования видеосигнала. Однако, в такой системе будет протекать ток, даже в том случае, если электроны не попадают на



детектор. Этот фон, или "темновой ток", не несет информации и тем самым приводит к зашумлению сигнала. Создание дополнительного р-п перехода, позволяет подавить такой фон. Следует отметить, что твердотельный детектор является более инерционным по сравнению со сцинтиляторным детектором. Поэтому для получения качественного изображения в отражённых электронах необходимо производить сканирование с более низкой скоростью.

### Порядок выполнения работы



**Рис. 7. Получение изображений с топографическим - а, б, в и химическим - г контрастом. Закрашенные сегменты - те, с которых снимается сигнал. (Изображения взяты из раздела "Help" программы INCA для захвата и обработки сигналов с рентгеновских спектрометров производства Oxford Inc.)**

1. Ознакомиться с руководством по эксплуатации РЭМ JEOL JSM-6610LV, с устройством катода и последовательностью действий по его замене и регулировке, а также с правилами техники безопасности.
2. Подготовить материалы и принадлежности для смены и чистки катодного узла (ключи, жидкости и пр.).

***ВНИМАНИЕ!*** Работы по замене катода производить в бестальковых перчатках!

3. Включить электронный микроскоп и нажать кнопку «VENT» в программе SEM Main Menu для запуска воздуха в систему.
4. Снять пластиковый чехол с верхней части электронной колонны и откинуть катодный узел (см. рис. 8).



**Рис. 8. Верхняя часть электронной колонны**

5. Извлечь катод с электродом Венельта с посадочного места, запомнив положение (см. рис. 9).



**Рис. 9. Посадочное место катода**

6. Выкрутить три крепежных винта катода при помощи шестигранника и один ориентационный винт отверткой (см. рис. 10).



**Рис. 10. Демонтаж катода**

7. Извлечь катод из корпуса электрода Венельта (см. рис. 11).





**Рис. 11. Катод и корпуса электрода Венельта в разборе**

8. При помощи абразивной пасты (с размером частиц менее 1 мкм) и ватной палочки почистить отверстия электрода Венельта.

9. Почистить электрод Венельта бензином (см. рис. 12).



**Рис. 12. Чистка электрода Венельта**

10. Проконтролировать качество очистки электрода Венельта с помощью оптического микроскопа (см. рис. 13).



**Рис. 13. Визуальный контроль качества очистки электрода Венельта**

11. Почистить электрод Венельта изопропиловым спиртом.

12. Почистить электрод Венельта гексаном.

13. Повторить пункт 10.

14. Достать новый катод (см. рис. 14).



**Рис. 14. Новый катод**

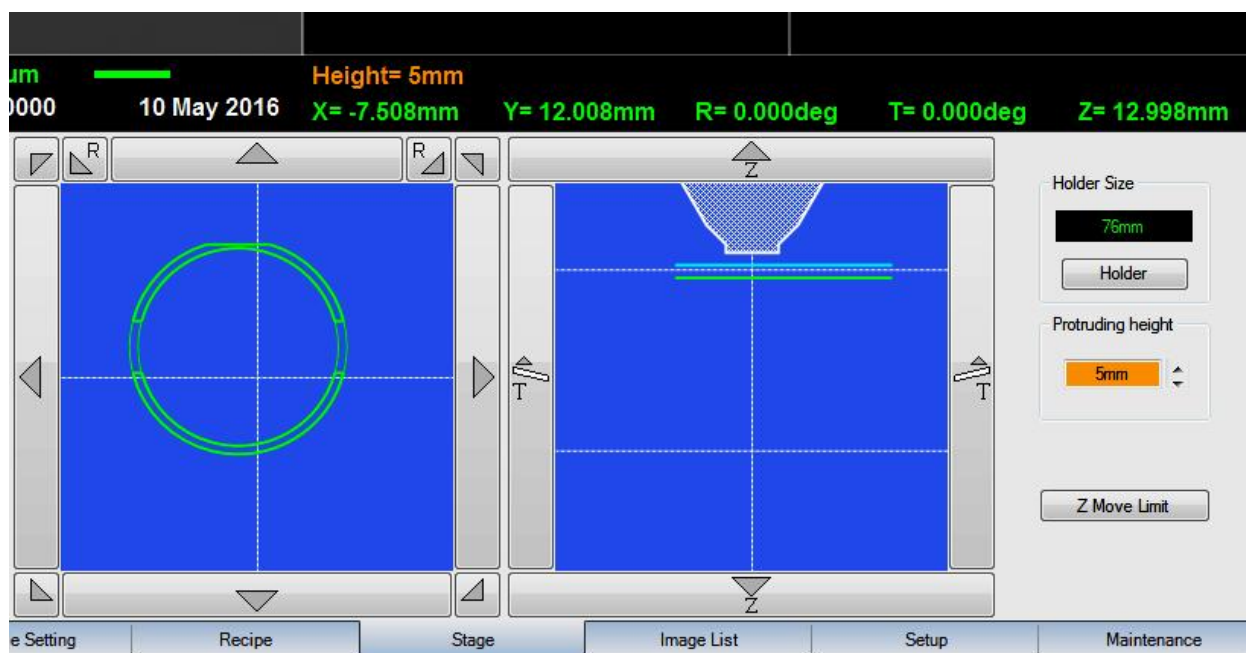
15. Надеть на катод спейсер.
16. Аккуратно установить катод в корпус электрода Венельта согласно ориентационному винту.
17. Закрутить ориентационный винт.
18. Равномерно подкрутить три крепежных винта.
19. Проконтролировать при помощи регулировочных винтов центральное положение вершины вольфрамового волоска катода относительно центра отверстия электрода Венельта.
20. Установить катод в катодный узел; опустить катодный узел на корпус электронной колонны (см. рис. 15).



**Рис. 15. Установка катода в катодный узел**

### **Регулировка катодной пушки**

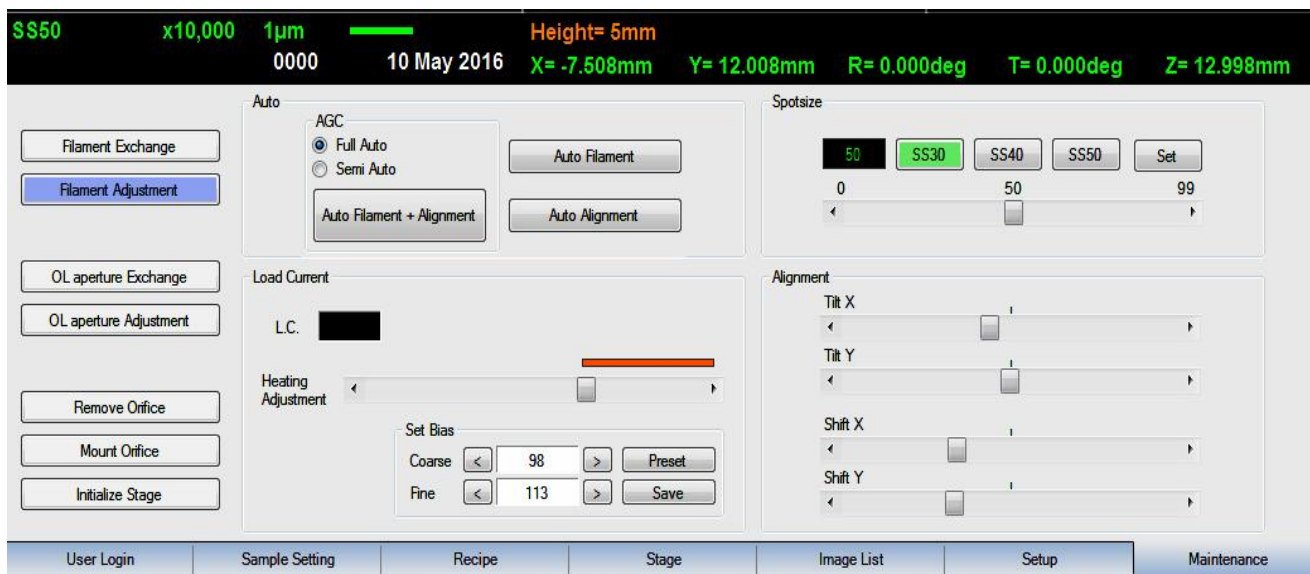
1. Включить микроскоп.
2. Расположить образец на столике и откачать воздух «High Vacuum» до получения команды Ready.
3. При помощи вкладки «Stage» нужно выбрать соответствующий столик кнопкой Holder и возвышение образца над верхней частью столика «Protruding height».(см.рис. 16)



**Рис. 16. Установка возвышения образца над столиком**

4. На проекции столика «сверху» выбрать точку наблюдения и отрегулировать высоту столика, чтобы она была примерно 10 мм до верхней части образца.
5. Вкладка «Maintenance» в пункте Spotsize регулирует ток в конденсорной линзе и, соответственно, размер точки на образце. Чем выше ток в конденсорной линзе, тем меньше размер точки и меньше ток в пучке. Первоначально устанавливаем Spotsize примерно 30. (см. рис. 17)

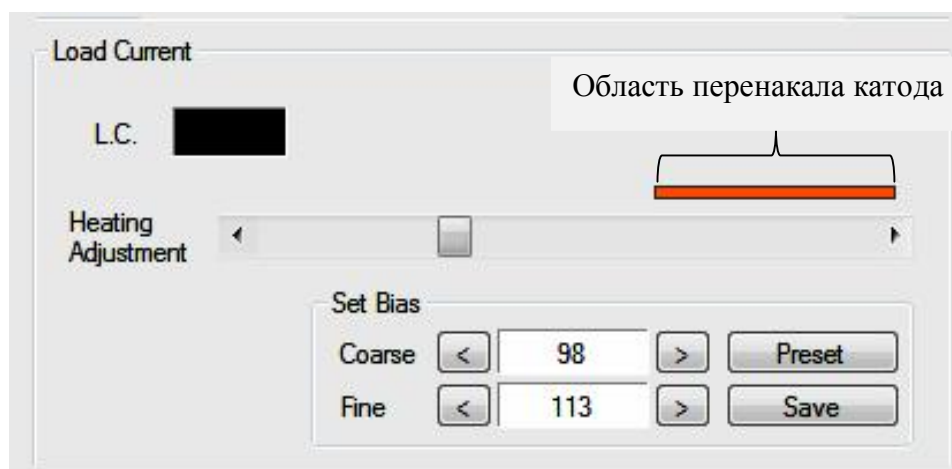




**Рис. 17. Регулировка тока в конденсорной линзе**

6. В пункте «Load current» производится настройка накала катода «Heating Adjustment», а также в пункте «Set Bias» устанавливается напряжение смещение на электроде Венельта и, соответственно, регулировка электронного тока в кроссовере. После определения оптимальных значений необходимо их сохранить. Значение тока в кроссовере показывается в окошке «LC».

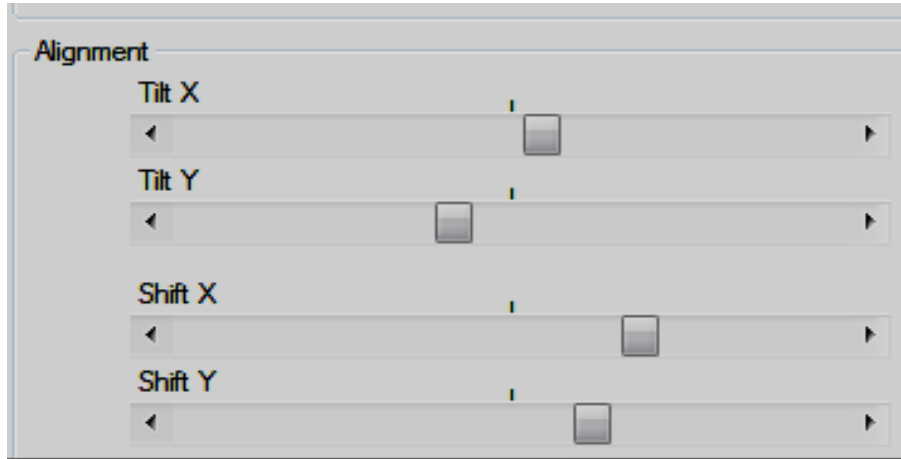
**Примечание:** если катод новый, то ползунок устанавливается в положении «полнакала» в рекомендуемой области (оранжевая область – область перенакала катода см. рис.18).



**Рис. 18. Область перенакала катода**



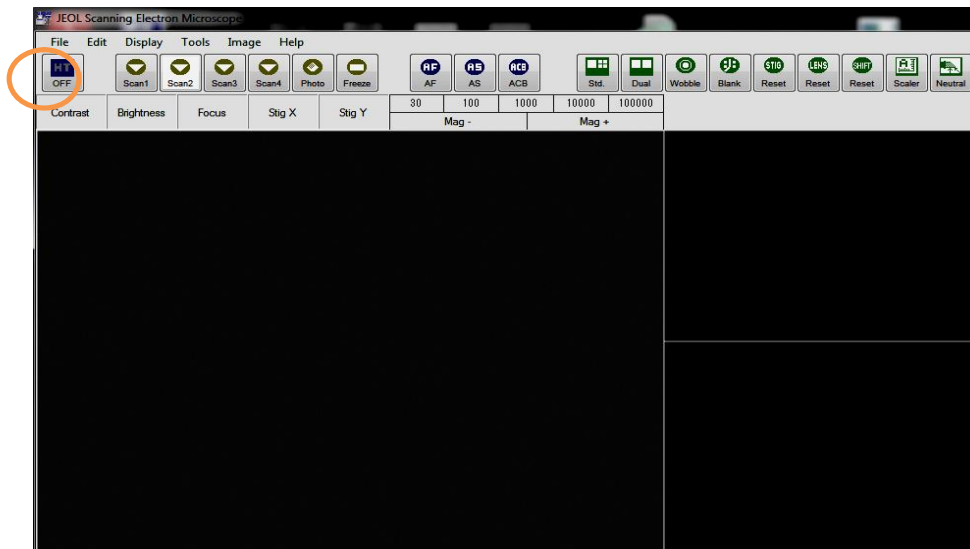
7. В пункте «Adjustment» регулируется наклон электронного пучка относительно оси колонны (диафрагмы) по осям X и Y («Title X» и «Title Y») и смещение по осям X и Y («Shift X» и «Shift Y»)



«Shift Y») (рис.19)

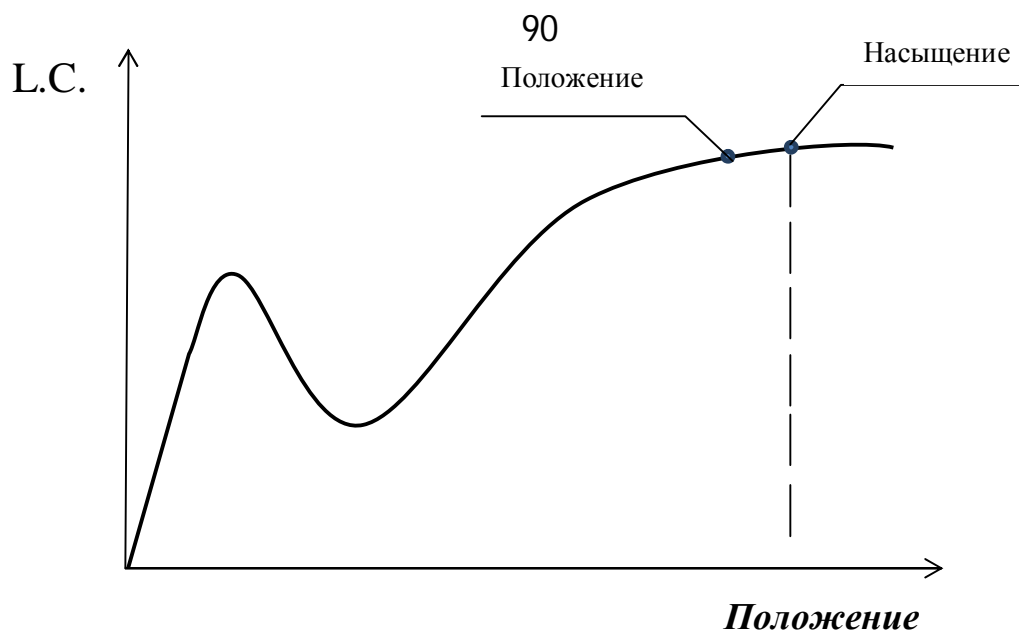
**Рис. 19. Регулировка наклона электронного пучка**

8. Включите электронную пушку («NT»). Ток устанавливается 80 мкА.



**Рис. 20. Включить электронную пушку**

*Примечание: если катод новый, то в течении 5-10 мин прогреть катод в «полнакала» при токе в кроссовере порядка 35мкА.*



9. При помощи автоматической подстройки *ползунка* АСВ на джойстике электронного микроскопа и ручной настройки «Контраст» и «Яркость» настроить изображение.

10. Получить изображение исследуемого объекта, используя «Focus» и «Magnification» при увеличении примерно в 2000 раз. При помощи «Stigma» и кнопки «Авто» убрать астигматизм.

11. Отрегулировать ползунками в пункте «Adjustment» положение пучка относительно диафрагмы по максимальной яркости (при сильной яркости использовать подстройку АСВ).

12. Повторить пункт 11 при значении «Spotsize» 40 мкА и 50 мкА.

13. При наблюдении образцов с увеличением более 10 настройку положения электронного пучка относительно центра диафрагмы производится смещением самой диафрагмы в режиме «Wobble». При этом происходит автоматически недофокусировка и перефокусировка при помощи ручек на электронной колонне. При их помощи происходит устранение качаний изображения по оси X и Y. (см. рис. 21)

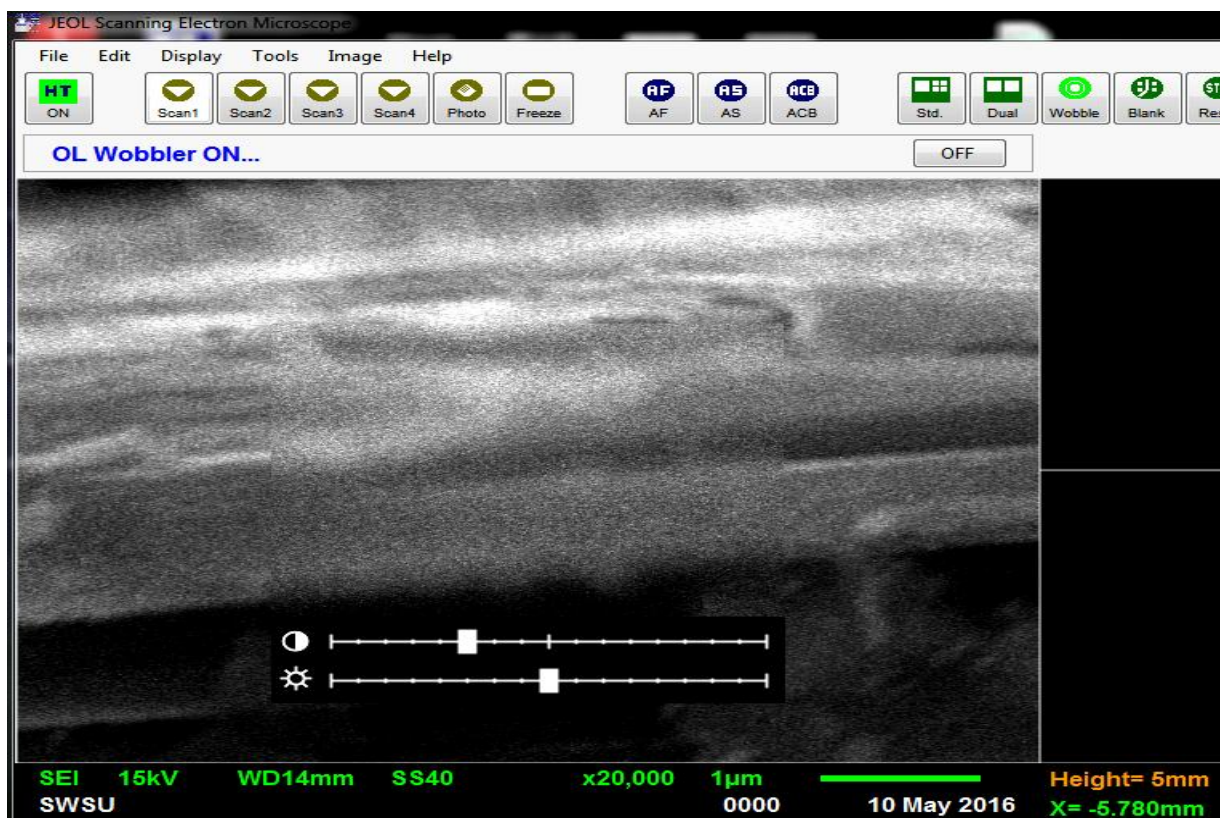


Рис. 21. Настройка изображения

### Контрольные вопросы

1. Что такое спейсер?
2. Каков размер частиц у абразивной пасты для чистки электрода Венельта?
3. Почему при использовании нового катода необходимо устанавливать накал катода на половину от допустимого значения накала?
4. Что такое астигматизм?
5. Как зависит размер точки от тока в конденсорной линзе?
6. Перечислите основные регулировки катода после его чистки.

### Библиографический список

***Основной:***

4. **Заблоцкий, А.В.** Электронная микроскопия в нанодиагностике [Текст]: учебное пособие / А. В. Заблоцкий [и др.]; М.: МФТИ, 2011. 143 с.
5. **Синдо, Д.** Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия [Текст]: учебное пособие / Д. Синдо, Т. Оикава; М.: Техносфера, 2006. 256 с.
6. **Эгертон, Рэй Ф.** Физические принципы электронной микроскопии: введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию [Текст]: монография / Эгертон Р.Ф., Иванова С.А. ( пер. с англ. ); М.: Техносфера, 2010. 300 с.

***Дополнительный:***

4. **Миронов, В.Л.** Основы сканирующей зондовой микроскопии [Текст] / В.Л. Миронов. М.: Техносфера, 2005. 144 с.
5. **Уманский, Я.С.,** Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Текст]: учебное пособие Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев; М.: Металлургия, 1982. 632 с.
6. **Мышляев, М.М.** Основы электронной микроскопии [Текст]: учебное пособие; М.М. Мышляев, Л.С. Бушнев, Ю.Р. Колобов; Томск: изд. ТГУ. 1990. 203 с.

## **Лабораторная работа №6**

**Тема: Использование рентгеновского микроанализа для определения элементного состава электродов аккумуляторных батарей**

**Цель работы:** Определение качественного элементного состава исследуемого образца методом рентгеновского микроанализа в сканирующем электронном микроскопе.

**Принадлежности:** микроскоп растровый электронный JSM-6610LV с приставкой ЭДС; исследуемые образцы: металлический токоотвод и отверждённая паста положительной электродной пластины свинцово-кислотного аккумулятора; держатели образцов.

### **Теоретическое введение**

Для регистрации характеристического рентгеновского излучения в данной работе используется кремний-дрейфовый энергодисперсионный детектор. Одним из важных параметров спектрального распределения является соотношение сигнал/шум, которое определяется величиной сигнала, зарегистрированного детектором в единицу времени и временем накопления спектра. Величина сигнала, регистрируемого в единицу времени, определяется в свою очередь интенсивностью рентгеновского излучения, эмитируемого образцом, и эффективностью его регистрации детектором. Интенсивность возбуждаемого рентгеновского излучения определяется, для заданного материала, энергией электронов возбуждающего пучка и током пучка. Необходимым условием эффективной регистрации является соблюдение оптимальной геометрии расположения образца относительно детектора, обеспечивающей максимальный телесный угол сбора сигнала. Необходимо также отметить, что неограниченное увеличение числа квантов рентгеновского излучения, попадающих на детектор, может привести к совпадению по времени, генерируемых импульсов тока, что повлечет за собой некорректную интерпретацию полученных данных. Таким образом, для получения спектра, необходимо расположить образец оптимально по отношению к

детектору и выбрать величину энергии и тока пучка, которым соответствует наилучшее соотношение сигнал/шум.

Основным параметром для оценки выбранных условий возбуждения и регистрации является время простоя детектора («мертвое время»). Время простоя детектора - время необходимое для восстановления системы детектирования после регистрации рентгеновских квантов, выражаемое в процентах от полного времени регистрации сигнала. Увеличение интенсивности регистрируемого излучения приводит к увеличению «мертвого времени». Это означает, что увеличение интенсивности выше определенного значения не приводит к заметному уменьшению времени, требуемого для регистрации спектра с заданным соотношением сигнал/шум, поскольку доля времени, затраченная на регистрацию полезного сигнала, уменьшается.

### Некоторые способы представления химического состава

Атомная доля элемента в веществе (смеси) [атомный процент, at %] - отношение количества атомов элемента  $N_i$  к общему числу атомов в веществе (смеси)  $\sum N_i$ :

$$a_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^K N_i} \quad (1)$$

Мольная доля вещества в смеси  $A_i$  – отношение числа молей рассматриваемого вещества  $n_i$  к общему числу молей смеси  $\sum n_i$ :

$$A_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^K n_i} \quad (2)$$

Массовая доля вещества в смеси (химического элемента в веществе) [массовый процент, wt %] – это отношение массы данного вещества  $m_i$  (атомов данного элемента), к массе всей смеси  $\sum m_i$  (вещества):

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^K m_i} \quad (3)$$

Умножением доли на 100 получают соответствующие проценты.

### **Связь массовой и мольной (или атомной) долей**

Рассмотрим смесь, содержащее  $K$  компонентов. Пусть  $w_i$  ( $i=1..K$ ) – массовые доли компонентов,  $A_i$  – их мольные доли. Тогда в единице массы смеси будет  $w_1$  единиц массы компонента 1,  $w_2$  – компонента 2 и т.д. Разделив эти величины на соответствующие молекулярные (молярные)\* массы  $M_i$ , получим число молекул (молей)  $w_1/M_1$  вещества 1,  $w_2/M_2$  вещества 2 и т.д. в единице массы смеси. Общее число молекул в единице массы смеси будет

$$\sum_{i=1}^K \frac{w_i}{M_i} \quad (4)$$

где  $w_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента  
 $M_i$  – его относительная молекулярная масса

Отсюда мольные доли  $a_i$  выразятся формулой:

$$a_i = \frac{w_i/M_i}{\sum_{i=1}^K (w_i/M_i)} \quad (5)$$

Пересчет мольных (атомных) долей в массовые производится по формуле:

$$w_i = \frac{a_i M_i}{\sum_{i=1}^K a_i M_i}$$

Эти соотношения также выполняются, если вместо смеси и её компонентов рассматривать вещество и входящие в его состав химические элементы. Тогда  $M_i$  – атомная масса  $i$ -го элемента [а. е. м.].

\* Молярная масса  $M$  [г/моль] численно равна относительной молекулярной массе  $M_r$  [а. е. м.]

### **Электроды свинцово-кислотного аккумулятора**

Объекты для элементного анализа – положительная и отрицательная электродные пластины намазного типа свинцово-кислотного аккумулятора. Они состоят из решётки (токоотвода) из свинцовых сплавов, покрытой электрохимически активной пористой

массой диоксида свинца ( $PbO_2$ ) для положительного электрода, металлического свинца ( $Pb$ ) для отрицательного электрода.

### ***Изготовление электродов***

1. Получение электродных паст путём смешивания окисленного свинцового порошка ( $PbO$  76-79%, остальное -  $Pb$ ), воды, раствора серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) и некоторых добавок (0,02 - 2,0% wt% от общей массы), различных для положительного и отрицательного электрода (полимерные волокна, углерод,  $BaSO_4$ , ПАВ). При смешении образуются сульфаты свинца, оксид свинца ( $PbO$ ). В полученной пасте также присутствует непрореагировавший свинец и вода.

2. Покрытие токоотводов пастой.

3. Сушка электродных пластин

4. Выдержка электродных пластин в условиях повышенной влажности и температуры. Отдельные частицы основных сульфатов свинца и  $PbO$  соединяются, образуя непрерывный остов, который соединен с токоотводом. Токоотвод претерпевает частичную коррозию.

4.Формирование электрохимически активных масс из отверждённых электродных паст. При погружении электрода в раствор серной кислоты основные сульфаты свинца и оксид свинца реагируют с  $H_2SO_4$  с образованием сульфата свинца ( $PbSO_4$ ). Затем, при пропускании формирующего тока  $PbSO_4$  на отрицательном электроде восстанавливается до металлического свинца. На фоне сульфата свинца формируются беспорядочно ориентированные дендритные кристаллиты свинца. На положительном электроде  $PbSO_4$  окисляется до диоксида свинца ( $PbO_2$ ) [6].

### ***Состав электродов***

Отверждённая паста содержит смесь соединений двухвалентного свинца. В зависимости от режима выдержки массовые доли веществ в составе отверждённой пасты изменяется. в пределах, указанных в таблице 1. Состав паст положительного и отрицательного электрода весьма близок, различия обусловлены добавками.



Таблица 1. Химический состав отверждённой пасты положительного электрода

Вещество	wt %
PbO	56,00 - 64,05
3PbO·PbSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	26,67 - 36,20
2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>	3,65 - 7,80
Pb	0,00 - 5,63
PbO·PbSO <sub>4</sub>	0,00 - 2,87

Типичный режим выдержки, используемый в промышленности состоит из двух стадий: 16 ч при температуре 360 °С и относительной влажности воздуха 75%, затем 48 часов при 400 °С и относительной влажности воздуха 40%. Состав пасты после выдержки в данном режиме приведён в таблице 2.

Таблица 2.

Вещество	wt %
PbO	56,00
3PbO·PbSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	36,20
2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>	7,80

### Расчёт массовой и атомной доли химического элемента в смеси веществ

Рассмотрим смесь  $X$  веществ, в состав которой входят  $Y$  химических элементов.

Массовая доля элемента  $y \in Y$  в веществе  $x \in X$  равна отношению массы атомов элемента  $y$  в молекуле вещества  $x$  к массе молекулы вещества  $x$ :

$$w_{yx}^{el} = \frac{m_{yx}}{\sum_{y=1}^Y m_{yx}} = \frac{v_{yx} A_{ry}}{M_{rx}} = \frac{v_{yx} A_{ry}}{\sum_{y=1}^Y v_{yx} A_{ry}}$$

где  $v_{yx}$  - число атомов у- элемента в х-ом веществе;

$A_{ry}$  – атомная масса у-го элемента;

$M_{rx}$  – молекулярная масса х-го вещества

Массовая доля элемента у в смеси веществ

$$w_y^{el} = \sum_{x=1}^X w_{yx}^{el} w_x^{sub}$$

$w_x^{sub}$  – массовая доля вещества в смеси

Атомная доля элемента у в смеси веществ

$$a_y^{el} = \frac{w_y^{el} / A_{ry}}{\sum_{y=1}^Y (w_y^{el} / A_{ry})}$$

В таблице 3 представлены результаты перечёта массовых процентов веществ в пасте из таблицы 2 в массовые и атомные проценты химических элементов в пасте.

Таблица 3. Элементный состав отверждённой пасты

Элемент	wt %	at. %
Свинец Pb	88,52	35,58
Кислород O	9,98	51,95
Сера S	1,17	3,04
Углерод C	0,24	1,68
Водород H	0,09	7,76

### *Элементный состав токоотвода*

Токоотвод может изготавливаться из свинцово-сурьмянистого или свинцово-кальциевого сплава.

Таблица 3. Элементный состав свинцово-сурьмянистого сплава различных марок.

Химический элемент	Содержание элемента в сплаве, wt %					
	для отрицательного токоотвода			для положительного токоотвода		
	СС-1	СС-2	СС-3	СС-4	СС-5	СС-6
Сурьма Sb	<b>1,6÷1,8</b>	<b>1,9÷2,3</b>	<b>2,3-2,8</b>	<b>1,6-1,8</b>	<b>1,9-2,3</b>	<b>2,3-2,8</b>
Олово Sn	<b>0,1÷0,15</b>	<b>0,1÷0,15</b>	<b>0,1÷0,15</b>	<b>0,3÷0,35</b>	<b>0,3÷0,35</b>	<b>0,2÷0,3</b>
Мышьяк As	<b>0,1÷0,14</b>	<b>0,1÷0,14</b>	<b>0,1÷0,14</b>	<b>0,1÷0,14</b>	<b>0,1÷0,14</b>	<b>0,1÷0,14</b>
Селен Se	<b>0,02÷0,025</b>	<b>0,02÷0,025</b>	<b>0,02÷0,025</b>	<b>0,02÷0,025</b>	<b>0,02÷0,025</b>	<b>0,02÷0,025</b>
Свинец Pb	Остальное					
Сера S	не более 0,01					
Висмут Bi	не более 0,03					
Медь Cu	не более 0,05					
Железо Fe	не более 0,005					
Никель Ni	не более 0,002					
Цинк Zn	не более 0,001					

Таблица 4. Элементный состав свинцово-кальциевого сплава различных марок

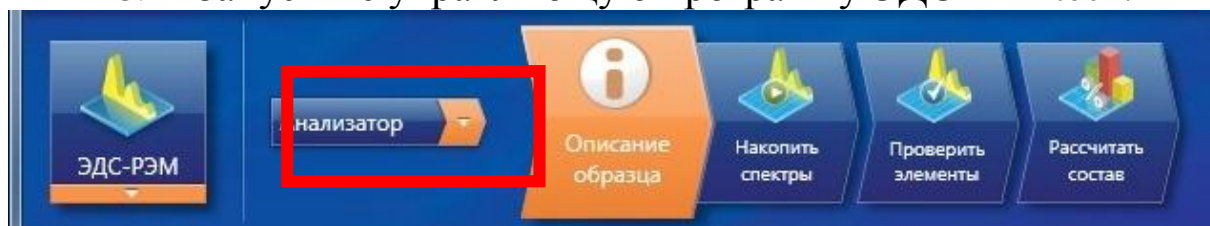
Химический элемент	Содержание элемента в сплаве, wt %	
	для отрицательного токоотвода	для положительного токоотвода
	СК-1	СК-4
Олово Sn	0,2 ÷ 0,4	1,1 ÷ 1,3
Кальций Ca	0,08 ÷ 0,12	0,04 ÷ 0,06
Свинец Pb	Остальное	
Серебро Ag	0,004 ÷ 0,008	
Алюминий Al	0,0003 ÷ 0,002	
Висмут Bi	0,0002 ÷ 0,03	

### Порядок работы с установкой

1. Получите у преподавателя и установите в камеру электронного микроскопа образец для анализа.

2. Запустите управляющую программу микроскопа “SEM Main Menu” Включите ускоряющее напряжение. Отъюстируйте электронно-оптическую систему микроскопа. Добейтесь наиболее резкого и сфокусированного изображения поверхности (см. лабораторную работу №1).

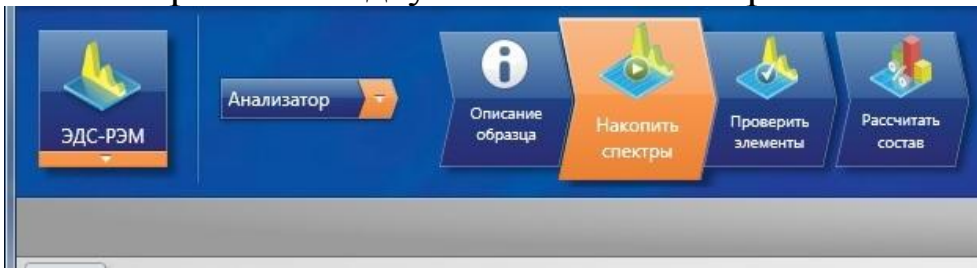
3. Запустите управляющую программу ЭДС “AZtec”.



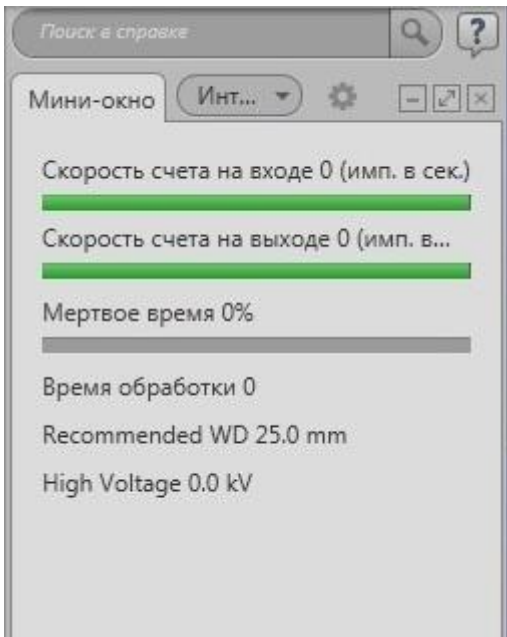
Для работы с микроскопом имеется несколько режимов:

- Анализатор;
- Точки и фигуры;
- Профиль;
- Карта;
- Оптимизация.

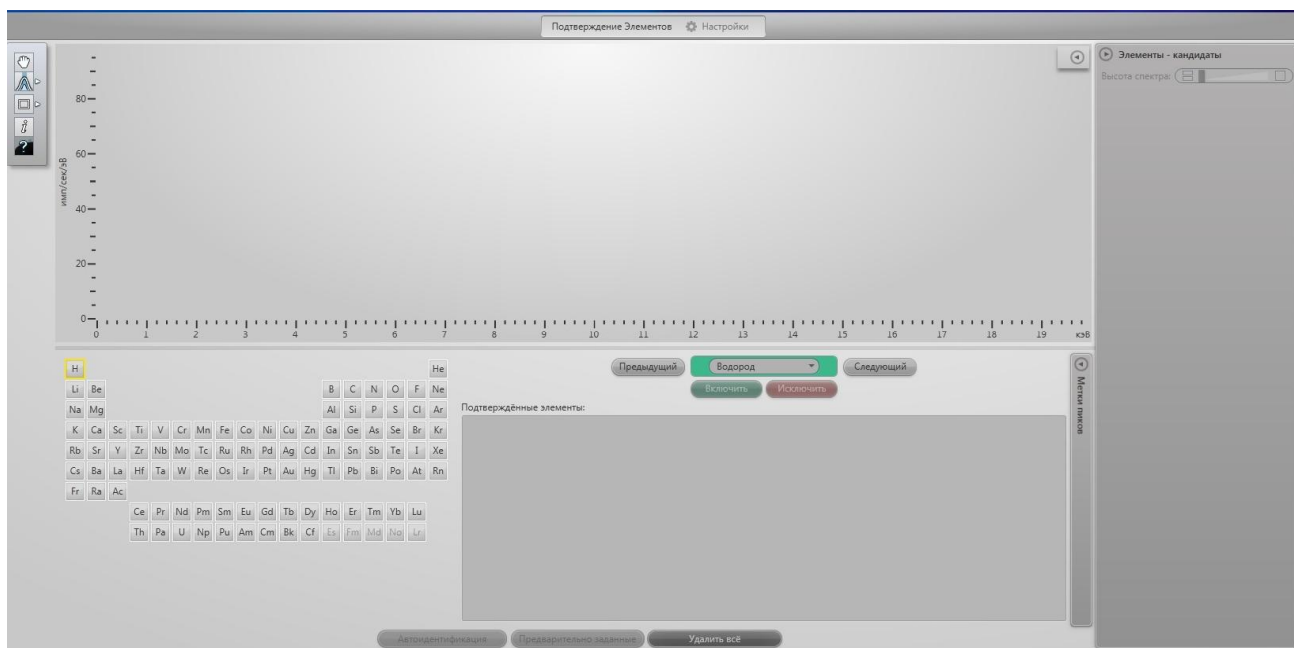
Запишите спектр рентгеновского излучения, испускаемого образцом для нескольких значений ускоряющего напряжения. Для этого откройте вкладку «Накопить спектры».



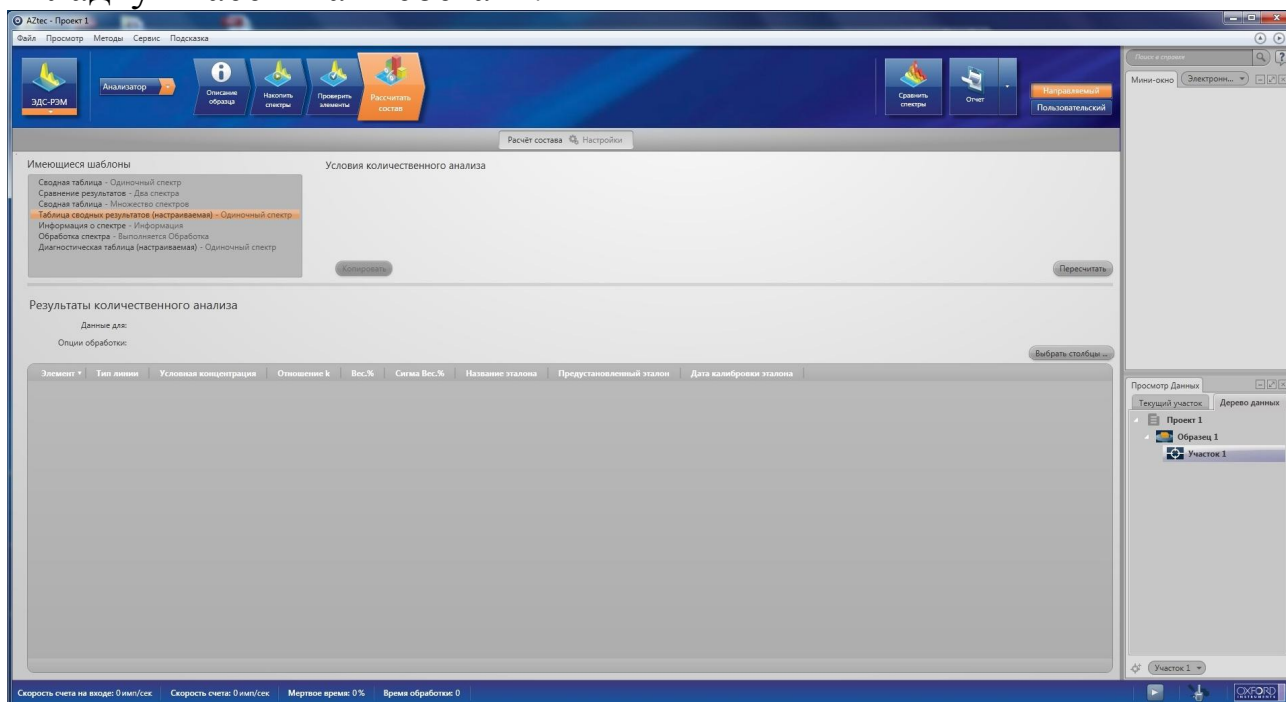
4. Получите спектр рентгеновского излучения для нескольких значений тока пучка «SpotSize», определяя величину «мертвого времени» для каждого спектра не менее 20% и не более 40%, повторите измерения для трех значений ускоряющего напряжения: 5; 10 и 30 кВ.



5. Выберите оптимальный спектр характеристического рентгеновского излучения образца и по положению максимумов линий характеристического излучения определите элементный состав образца. Для этого откройте вкладку «Проверить элементы». Здесь можно уточнить элементы, которые нужно исследовать.



Для отображения результатов количественного состава перейдите во вкладку «Рассчитать состав».



6. Выберите режим «Точки и фигуры». Соберите спектр с разных точек поверхности образца. Сравните получившиеся результаты.
7. Повторите действия в разделе «Профили».
8. Сделайте картирование поверхности в различных контрастах. Для этого выберите режим «Карта».
9. Сохраните отчет работы в папку по умолчанию.

Примеры области на образце, выбранной для получения ЭДС спектра, спектра образца и автоматического отчёта об элементном анализе

Электронное изображение 16

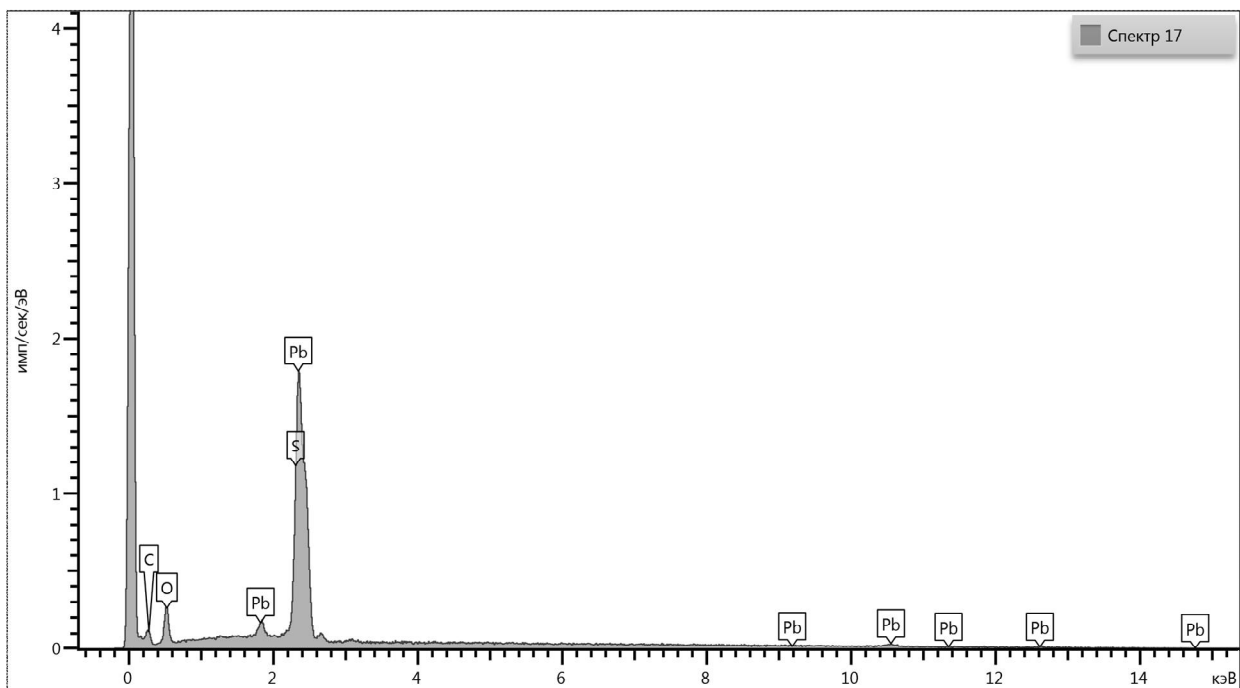
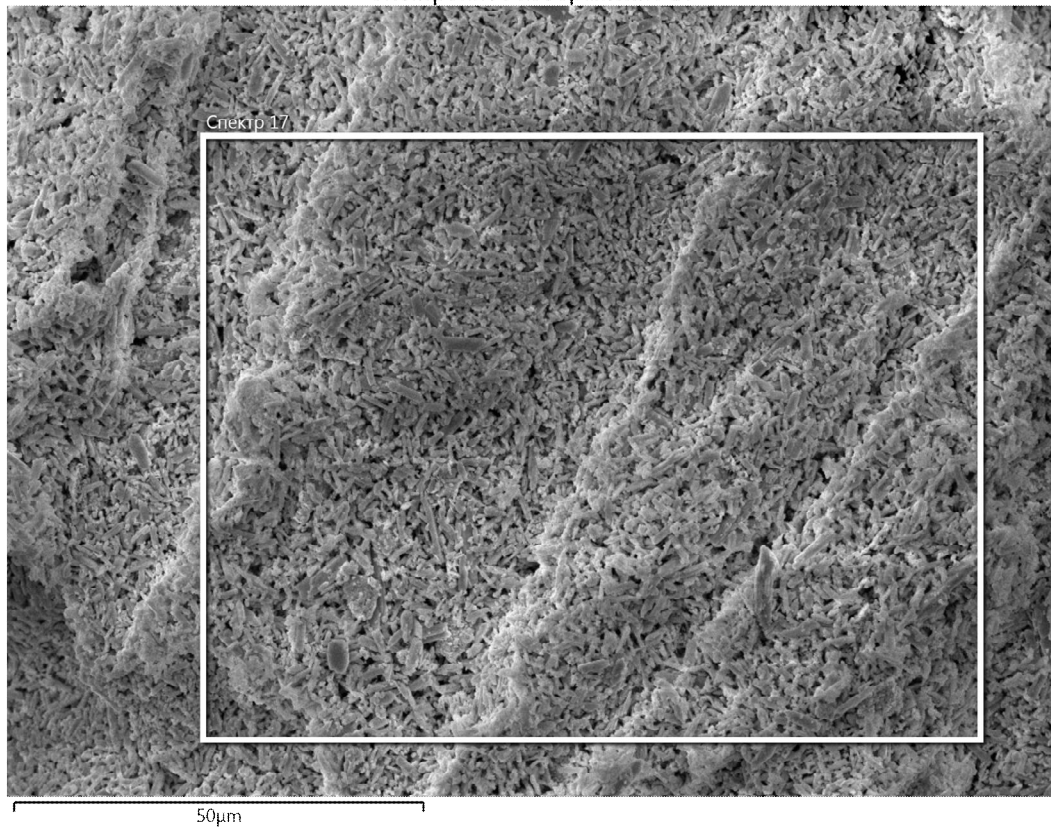


Таблица 5.

Элемент	Тип линии	Вес. %	Сигма Вес. %	Название эталона
O	К серия	10.08	0.37	SiO <sub>2</sub>
S	К серия	2.66	0.29	FeS <sub>2</sub>
Pb	М серия	87.26	0.45	PbTe
Сумма:		100.00		

### **Задание**

1. Рассчитать элементный состав отверждённой пасты в массовых и атомных процентах, используя данные таблицы 2. Результат сверить с таблицей 3.
2. Получить ЭДС-спектр отверждённой электродной пасты положительного электрода.
3. Сравнить полученные экспериментально массовые проценты с рассчитанными.
4. Получить ЭДС-спектр материала токоотвода, массовые проценты элементов.
5. На основании сравнения полученных данных с данными таблиц 3 и 4 определить тип сплава, из которого изготовлен токоотвод.
6. Сделать выводы о соответствии табличных данных по составу паст электродов и токоотводов с полученными на основе ЭДС-анализа.

### **Контрольные вопросы**

- 1) Схема регистрации рентгеновского излучения в СЭМ
- 2) Спектр рентгеновского излучения
- 3) Зависимость интенсивности всех характеристических линий от энергии электронов, возбуждающего пучка
- 4) Зависимость «мертвого времени» и соотношения сигнал/шум от параметров электронного пучка
- 5) Интерпретация всех наблюдаемых в спектре линий и элементный состав образца



## Библиографический список

1. Электронная микроскопия в нанодиагностике: учебное пособие / А. В. Заблоцкий [и др.]; М.: МФТИ, 2011. 143 с.
2. Физические принципы электронной микроскопии: введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию: монография / Эгертон Р.Ф., Иванова С.А. (пер. с англ.); М.: Техносфера, 2010. 300 с.
3. Основы физико-химического анализа. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. М., «Наука», 1976, 504 с.
4. D. Pavlov. Lead-acid batteries: Science and technology. A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and its Influence on the Product. 1 edition. Elsevier Science, 2011. 656 p
5. Варыпаев В.Н. и др. Химические источники тока / В.Н. Варыпаев, М.А.Дасоян, В.А.Никольский. М.: Высшая школа, 1990 - 240 с

## Лабораторная работа №7

Тема: Основы работы с рентгеновским дифрактометром ЕММА (GBC Scientific Equipment)

**Цель работы:** овладение навыком работы с рентгеновским дифрактометром, получение дифрактограммы монокристалла кремния и ее сопоставление со структурой алмаза.

**Принадлежности:** кремниевый образец, рентгеновским дифрактометром.

### Теоретическое введение

#### Теоретические основы метода (РДА, РФА, РСА, общепринятое обозначение - XRD)

Рентгеноструктурный анализ (рентгенодифракционный анализ) — один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке.

Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла.

Рентгеноструктурный анализ и по сей день является самым распространенным методом определения структуры вещества в силу его простоты и относительной дешевизны.

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах была открыта Максом Теодором Феликсом фон Лауэ (1879–1960) в 1912 году вместе с двумя его студентами В. Фридрихом и

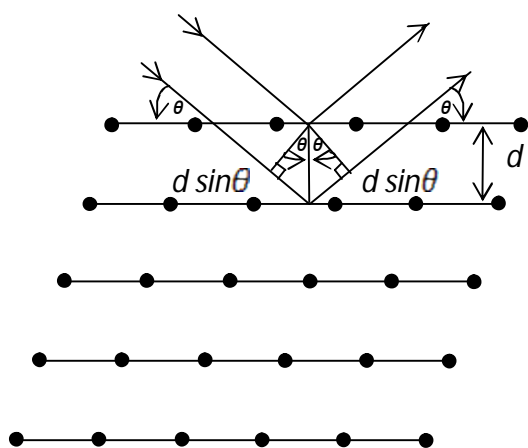


Рис. 1. Брэгговское отражение от определенного семейства атомных плоскостей, отстоящих на расстоянии  $d$ . Показаны падающий и отраженный лучи для двух соседних плоскостей. Разность хода двух лучей равна  $2d \sin\theta$ .

П. Книппингом. Под влиянием этого открытия английский физик Уильям Генри Брэгг изобрел инструмент, названный рентгеновским спектрометром и предназначенный для регистрации и измерения длины волн дифрагированных рентгеновских лучей. Его старший сын Уильям Лоренс Брэгг, обсудив с ним проблему дифракции рентгеновских лучей, пришел к убеждению, что волновая картина этих лучей, описанная Лауэ, верна, однако он чувствовал, что в своих объяснениях Лауэ излишне усложнил детали дифракции. Одновременно с У. Л. Брэггом в Англии в 1913 Георгий (Юрий) Викторович Вульф в России вывел ту же формулу, которая известна под названием формулы Вульфа-Брэгга. В том же году Вульф поставил первые в России рентгеноструктурные исследования.

### **Формулировка Брэгга условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле**

В 1913 г. независимо друг от друга английский учёный У. Л. Брэгг и русский учёный Г.В. Вульф показали, что явление можно объяснить, считая кристалл состоящим

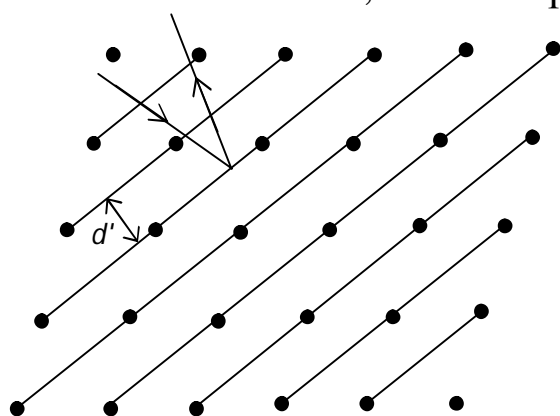


Рис. 3. Иное разбиение на атомные плоскости части решетки Бравэ, показанной на рис.1. Отражения возможны для любого из бесконечного числа всевозможных способов разбиения решетки на плоскости.

из параллельных плоскостей ионов, отстоящих друг от друга на расстояние  $d$ .  
Условия возникновения острого

максимума в интенсивности рассеянного излучения заключаются в следующем:

1) рентгеновские лучи должны испытывать зеркальное отражение от ионов каждой из плоскостей, 2) лучи, отраженные от соседних плоскостей, должны интерферировать с взаимным усилением. На рис. 1 показаны лучи, испытавшие зеркальное отражение от двух соседних плоскостей.

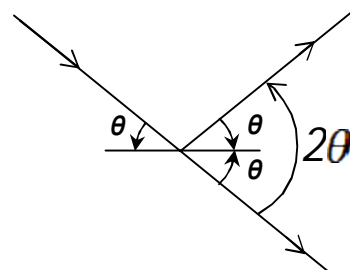


Рис. 2. Брэгговский угол  $\theta$ , равный половине полного угла отклонения падающего луча.

Разность хода двух лучей равна  $2d \sin \theta$ , где  $\theta$  – угол падения (в рентгеновской кристаллографии угол падения принято отсчитывать от плоскости отражения, а не от нормали к этой плоскости, заметим, что угол  $\theta$  равен половине угла отклонения падающего луча (рис. 2)). Чтобы лучи интерферировали с усилением, разность хода должна составлять целое число длин волн, что приводит к знаменитому условию Брэгга – Вульфа:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1)$$

Целое число  $n$  называют порядком соответствующего отражения. Для пучка рентгеновских лучей, содержащего широкий диапазон различных длин волн («белое излучение»), наблюдается много различных отражений. Наряду с отражениями более высокого порядка от заданного множества атомных плоскостей необходимо учитывать также, что существует большое число различных способов разбиения кристалла на плоскости решетки и каждый из них в свою очередь приводит к новым отражениям (см. рис. 3).

### **Формулировка Лауэ условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле**

Подход Лауэ отличается от подхода Брэгга тем, что в нем не выделяется никакой конкретный способ разбиения кристалла на атомные плоскости и не используется специальное предположение относительно зеркального характера отражения. Вместо этого Лауэ считал, что кристалл состоит из тождественных микроскопических объектов (групп атомов или ионов), размещенных в узлах  $\vec{R}_n$  решетки

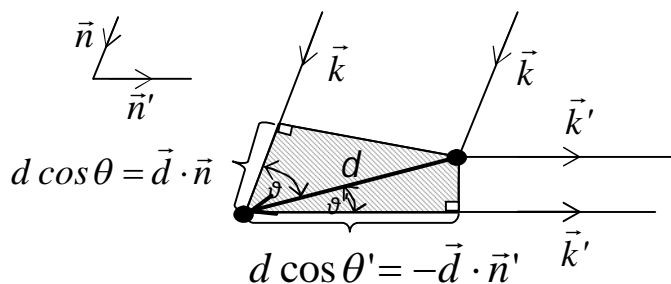


Рис. 4. Построение, показывающее, что разность хода лучей, рассеянных на двух точках, находящихся на расстоянии  $d$  друг от друга, определяется выражением (3) или (4).

Бравэ, причем каждый из них может рассеивать во всех направлениях падающее на него излучение. Острые максимумы наблюдаются только в тех направлениях и для тех длин волн, для которых лучи, рассеянные всеми точками решетки, испытывают конструктивную интерференцию.

Чтобы найти условие

конструктивной интерференции, рассмотрим вначале два рассеивающих центра, смещенных относительно друг друга на вектор  $\vec{d}$  (рис. 4). Пусть от бесконечно удаленного рентгеновского источника вдоль направления  $\vec{n}$  (единичный вектор) падает луч с длиной волны  $\lambda$  и волновым вектором  $\vec{k} = 2\pi\vec{n}/\lambda$ . Тогда рассеянный луч с длиной волны  $\lambda$  будет наблюдаться в направлении  $\vec{n}'$  и иметь волновой вектор  $\vec{k}' = 2\pi\vec{n}'/\lambda$  при условии, что разность хода двух лучей, рассеянных двумя ионами, равна целому числу длин волн. Из рис. 4 видно, что эту разность хода можно записать следующим образом:

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}'). \quad (2)$$

Условие конструктивной интерференции поэтому имеет вид

$$\vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}') = m\lambda, \quad (3)$$

где  $m$  — целое число. Умножая обе стороны соотношения (3) на  $2\pi/\lambda$ , получаем условие для волновых векторов падающего и рассеянного лучей

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m, \quad (4)$$

где  $m$  — целое число.

Теперь рассмотрим бесконечное число рассеивающих центров, расположенных в узлах решетки Бравэ. Поскольку узлы решетки смещены один от другого на векторы решетки Бравэ  $\vec{R}$ , условие конструктивной интерференции всех рассеянных лучей заключается в одновременном выполнении условия (3) для всех значений  $\vec{d}$ , представляющих собой векторы решетки Бравэ:

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \text{ для целых } m \text{ и всех векторов } \vec{R} \text{ решетки Бравэ.} \quad (5)$$

Его можно переписать в эквивалентной форме

$$e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}} = 1 \text{ для всех векторов } \vec{R} \text{ решетки Бравэ.} \quad (6)$$

Сравнивая это условие с определением обратной решетки, мы приходим к полученному Лауэ выводу, согласно которому для конструктивной интерференции необходимо, чтобы изменение волнового вектора  $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$  было равно одному из векторов обратной решетки.

Иногда удобно иметь другую формулировку условия Лауэ, в которой используется лишь волновой вектор  $\vec{k}$  падающего луча. Для этого заметим, что обратная решетка является решеткой Бравэ, а

поэтому, если  $\vec{k}' - \vec{k}$  – вектор обратной решетки, то таким вектором является и  $\vec{k} - \vec{k}'$ . Обозначая последний как  $\vec{K}$ , мы можем записать условие равенства длины векторов  $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$  в виде

$$k' = k = |\vec{k} - \vec{K}|. \quad (7)$$

Возводя обе части выражения (7) в квадрат, получаем

$$\begin{aligned} k^2 &= k^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{K} + K^2, \\ 2\vec{k} \cdot \vec{K} &= K^2 \\ \vec{k} \cdot \frac{\vec{K}}{K} &= \frac{1}{2}K, \end{aligned} \quad (8)$$

которое означает, что проекция волнового вектора  $\vec{k}$  падающего луча на направление вектора  $\vec{K}$  обратной решетки должна составлять половину от длины вектора  $\vec{K}$ .

Поэтому волновой вектор  $\vec{k}$  падающего луча удовлетворяет условию Лауэ в том и только в том случае, если конец этого вектора лежит в плоскости, которая перпендикулярна отрезку прямой, соединяющему начальную точку в  $k$ -пространстве с точкой  $\vec{K}$  обратной решетки, и делит этот отрезок пополам (рис. 5). Такие плоскости в  $k$ -пространстве называют *брегговскими плоскостями*.

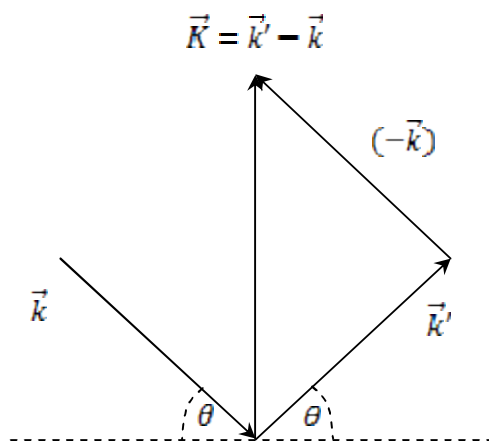


Рис.6. Волновой вектор  $\vec{k}$  падающего луча, волновой вектор  $\vec{k}'$  отраженного луча и вектор их разности  $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ , удовлетворяющий условию Лауэ.

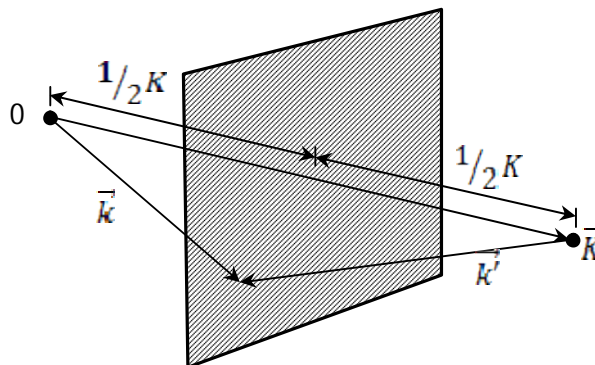


Рис.5. Условие Лауэ.

### Эквивалентность формулировок Брега и Лауэ

Эквивалентность двух критериев конструктивной интерференции рентгеновских лучей на кристалле следует из соотношения между векторами обратной решетки и семействами атомных плоскостей. Предположим, что волновые векторы  $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$  падающего и рассеянного лучей удовлетворяют условию Лауэ,

согласно которому вектор  $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$  должен принадлежать обратной решетке. Поскольку падающая и рассеянная волна имеют равные длины волн, длина векторов  $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$  одинакова. Следовательно (рис. 6),  $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$  образуют равные углы  $\theta$  с плоскостью, перпендикулярной вектору  $\vec{K}$ . Поэтому рассеяние можно рассматривать как брэгговское отражение с брэгговским углом  $\theta$  от семейства атомных плоскостей, перпендикулярных вектору  $\vec{K}$  обратной решетки. Чтобы показать, что такое отражение удовлетворяет условию Брэгга (1), заметим, что вектор  $\vec{K}$  в целое число раз больше вектора  $\vec{K}_0$  – наименьшего из векторов обратной решетки, параллельных  $\vec{K}$ . В соответствии с теоремой о том, что длина вектора  $\vec{K}_0$  равна  $2\pi/d$ , где  $d$  — расстояние между соседними плоскостями, перпендикулярными  $\vec{K}_0$  или  $\vec{K}$ . Поэтому

$$K = \frac{2\pi n}{d}. \quad (9)$$

С другой стороны, из рис. 6 следует, что  $K = 2k \sin \theta$  и, таким образом,

$$k \sin \theta = \frac{\pi n}{d}. \quad (10)$$

Поскольку  $k = 2\pi/\lambda$ , формула (10) означает, что длина волны удовлетворяет условию Вульфа-Брэгга (1).

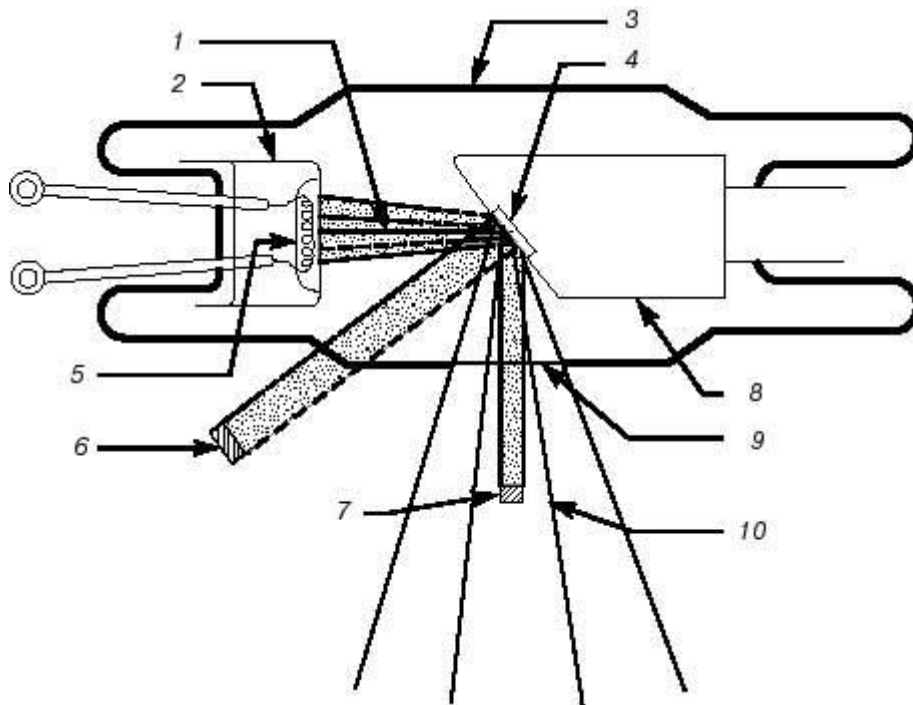
Итак, *дифракционный максимум Лауэ, соответствующий изменению волнового вектора на вектор  $\vec{K}$  обратной решетки, соответствует брэгговскому отражению от семейства атомных плоскостей прямой решетки, перпендикулярного вектору  $\vec{K}$ . Порядок  $n$  брэгговского отражения равен длине вектора  $\vec{K}$ , деленной на длину наименьшего вектора обратной решетки, параллельного вектору  $\vec{K}$ .*

Поскольку обратную решетку, соответствующую данной решетке Бравэ, гораздо легче и нагляднее представлять, чем множество всевозможных плоскостей, на которые можно разбить решетку Бравэ, на практике для нахождения дифракционных максимумов гораздо проще пользоваться условием Лауэ, а не условием Брэгга.

### ***Рентгеновские трубки.***

Чтобы получать рентгеновское излучение за счет взаимодействия электронов с веществом, нужно иметь источник

электронов, средства их ускорения до больших скоростей и мишень, способную выдерживать электронную бомбардировку и давать рентгеновское излучение нужной интенсивности. Устройство, в котором все это есть, называется рентгеновской трубкой. Ранние исследователи пользовались "глубоко вакуумированными" трубками типа современных газоразрядных. Вакуум в них был не очень высоким. В газоразрядных трубках содержится небольшое количество газа, и когда на электроды трубки подается большая разность потенциалов, атомы газа превращаются в положительные и отрицательные ионы. Положительные движутся к отрицательному электроду (катоде) и, падая на него, выбивают из него электроны, а они, в свою очередь, движутся к положительному электроду (аноду) и, бомбардируя его, создают поток рентгеновских фотонов. В современной рентгеновской трубке, разработанной Кулиджем (рис. 7), источником электронов является вольфрамовый катод,



нагреваемый до высокой температуры. Электроны ускоряются до больших скоростей высокой разностью потенциалов между анодом (или антикатодом) и катодом. Поскольку электроны должны достичь анода без столкновений с атомами, необходим очень высокий вакуум, для чего нужно хорошо откачать трубку. Этим также снижаются вероятность ионизации оставшихся атомов газа и обусловленные ею побочные токи.



Рисунок 7 – Рентгеновская трубка Кулинджа.

При бомбардировке электронами вольфрамовой антикатод испускает характеристическое рентгеновское излучение. Поперечное сечение рентгеновского пучка меньше реально облучаемой площади. 1 - электронный пучок; 2 - катод с фокусирующим электродом; 3 - стеклянная оболочка (трубка); 4 - вольфрамовая мишень (антикатод); 5 - нить накала катода; 6 - реально облучаемая площадь; 7 - эффективное фокальное пятно; 8 - медный анод; 9 - окно; 10 - рассеянное рентгеновское излучение.

Электроны фокусируются на аноде с помощью электрода особой формы, окружающего катод. Этот электрод называется фокусирующим и вместе с катодом образует "электронный прожектор" трубки. Подвергаемый электронной бомбардировке анод должен быть изготовлен из тугоплавкого материала, поскольку большая часть кинетической энергии бомбардирующих электронов превращается в тепло. Кроме того, желательно, чтобы анод был из материала с большим атомным номером, т.к. выход рентгеновского излучения растет с увеличением атомного номера. В качестве материала анода чаще всего выбирается вольфрам, атомный номер которого равен 74. Конструкция рентгеновских трубок может быть разной в зависимости от условий применения и предъявляемых требований.

### *Устройство рентгеновского дифрактометра*

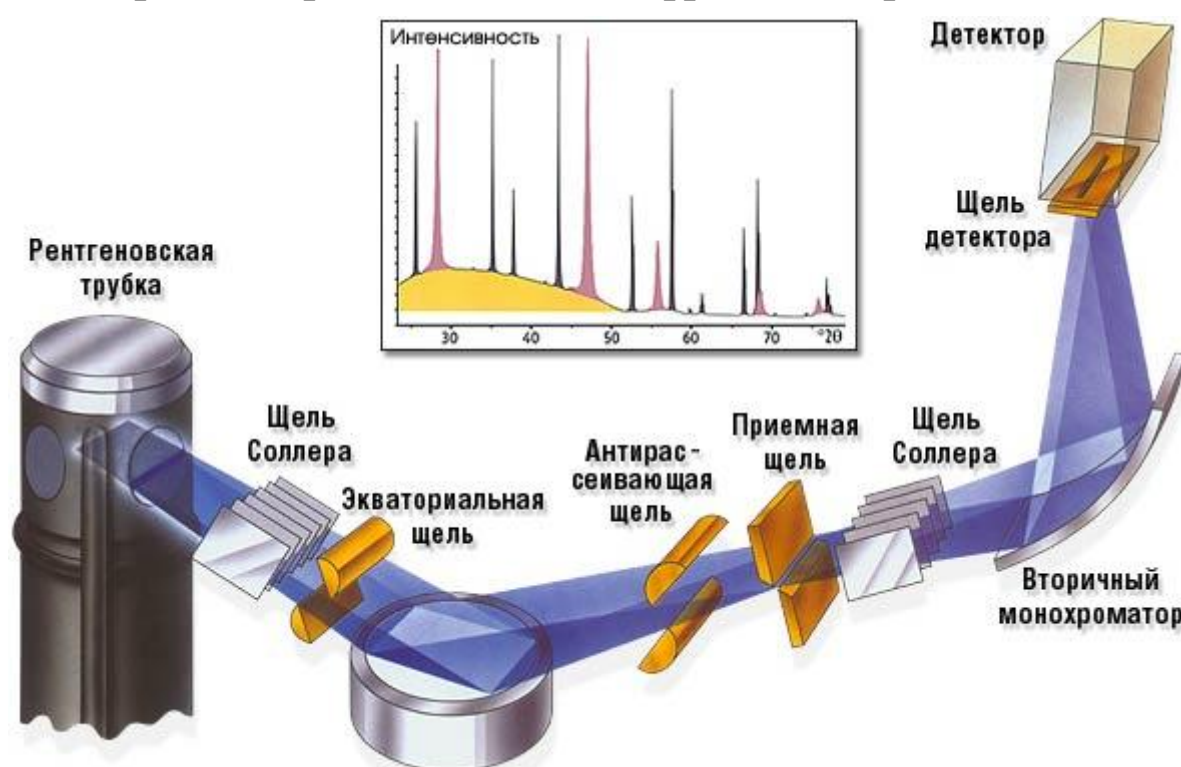


Рисунок 8 – Принципиальная схема рентгеновского

При изменении угла  $\theta$  закон Вульфа-Брэгга (1) выполняется поочередно для различных систем плоскостей в поликристаллическом материале, в результате чего, на дифрактограмме исследуемого вещества последовательно, с изменением угла, появляются рентгеновские рефлексии - пики (линии дифрактограммы) с явным максимумом. Координаты и высота пиков характеризуют исследуемое вещество. Эти данные передаются в программное обеспечение, где обрабатываются в зависимости от вида исследований.

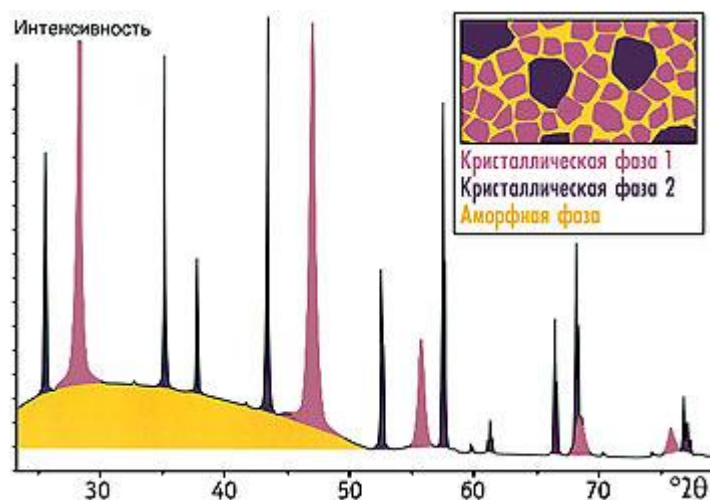
Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра Брега-Брентано показана на рисунке 8.

Главные компоненты дифрактометра: рентгеновская трубка и детектор.

Они размещаются на гониометре (система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца). Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (т.е. детектируемый сигнал). Детектор во время движения (при изменении угла  $\theta$ ) непрерывно регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Остальные части оптической схемы дифрактометра придают излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения тех или иных задач дифрактометрических исследований.

### ***Идентификация и количественное определение фаз (фазовый анализ)***

Наиболее распространенный вид дифрактометрических исследований - идентификация фаз и количественный анализ фазового состава образца. На рисунке показана типичная дифрактограмма образца: состоит из двух кристаллических фаз с разными размерами



кристаллитов и аморфной фазы.

Каждой фазе образца соответствуют свои пики дифракции рентгеновского излучения (показаны различными цветами). Остроконечные пики получены от кристаллических фаз образца, а нелинейный фон - от аморфной фазы.

Дифрактограмма содержит пики от всех фаз образца независимо от их числа. По положению пиков дифрактограммы определяют, какие кристаллические фазы присутствуют в образце, т.е. происходит идентификация фаз.

Идентификация достигается путем нахождения в базе данных таких же рентгеновских пиков, как на дифрактограмме исследуемого образца. По высоте (интенсивности) пиков производят количественный анализ кристаллических фаз, то есть определяют концентрацию каждой кристаллической фазы образца. По интенсивности нелинейного фона определяют суммарное содержание аморфных фаз.

Все дифрактометры оснащены специализированным программным обеспечением для автоматического измерения, записи, интерпретации дифракционных пиков и подготовки аналитических отчетов.

Электронные базы данных (PDF2 и PDF4), интегрированные в программное обеспечение дифрактометров, содержат информацию о дифракционных пиках десятков тысяч кристаллических веществ, что позволяет уверенно идентифицировать фазы и выполнять расчет их концентраций в любых, даже достаточно сложных порошковых смесях и твердых образцах.

Базы данных собраны и хранятся в центре ICDD (The International Centre for Diffraction Data, [www.icdd.com](http://www.icdd.com))

***Порошковый рентгеновский дифрактометр ЕММА (GBC Scientific Equipment) с камерой для высокотемпературных исследований до 1600°C (Anton PAAR)***

Рентгеновский дифрактометр ЕММА (Enhanced Mini-Materials Analyzer - улучшенный анализатор мини-материалов) имеет компактные размеры и программное обеспечение Visual XRD с базами данных PDF-2 и PDF-4+, содержащие последние обновления ICDD для автоматической идентификации получаемых дифрактограмм. Дифрактометр ЕММА имеет IP адрес в сети и им

можно управлять с любого компьютера, подключенного к сети или интернету.

Основными компонентами рентгеновского дифрактометра ЕММА являются: пучок из параллельных рентгеновских лучей, фокусирующая схема, переменный радиус, блок детектирования, высококачественная оптика и много различных держателей образцов.



Качественный и количественный фазовый анализ проводится в фокусирующей геометрии Брэгга-Брентано, с использованием Хе-газонаполненного детектора и графитового вторичного монохроматора. Минимальный объем исследуемого образца в порошковом виде – 80 мл.

#### Аппаратная часть

Высоковольтный генератор	Типа IGBT, среднечастотный, мощность 3кВт (60кВ/80 мА), стабильность 0,005% при изменении внешнего напряжения на10%
Рентгеновская трубка	Керамическая или стеклянная трубка, материал анода: Си, размер фокального пятна – 0.4'; 12 мм мощность: 2.2 кВт
Гониометр	Тwin со-axial Harmonic gearbox, независимые оси, минимальный шаг по каждой оси – 0,002° воспроизводимость: менее 0,0001° отсутствует гистерезис положения, радиус гониометра: 180-250мм диапазон $2\theta$ : -30-160°
Системы установки образцов	Стандартный комплект (для держателей): приставка вращения образца, гониометрическая приставка, комплект для длиномерных образцов (до 150мм×20мм, максимальный вес 3 кг), комплект для образцов большого размера (до 50мм×150мм),

	комплект для капилляров, с вращением, высокотемпературная камера PAAR НТК-16 (Anton PAAR)
Оптика	Щели, детектор параллельного пучка, изогнутый графитовый монохроматор

Наличие высокотемпературной приставки (камеры) «PAAR НТК-16» с возможностью нагрева до 1600°C в вакууме позволят изучать фазовые превращения (изменение кристаллической структуры) в объектах исследования.

### Техника безопасности

***Дифрактометр εММА является источником непрерывного рентгеновского излучения!!! Как и при работе с любым иным источником излучения, при работе с анализатором необходимо принять все возможные меры во избежание облучения рентгеновскими лучами!!! Категорически запрещается обходить защитные блокировки!!!***

Для предотвращения случайного облучения оператора рентгеновскими лучами затвор рентгеновской трубки и генератор снабжены несколькими защитными блокировками.

### **Защитные блокировки:**

- Передняя правая дверца: при открытии дверцы затвор закрывается.
- Передняя левая дверца: при открытии дверцы затвор закрывается.
- Оптические элементы: если оптические элементы не установлены, затвор не открывается.
- Неисправность затвора: если затвор не закрыт, вышеперечисленные блокировки приведут к отключению генератора.

Питание рентгеновской трубки осуществляется при помощи генератора, представляющего собой независимый модуль с водяным охлаждением. Для охлаждения необходима вода, подаваемая с расходом 4 л/мин при температуре от 18 до 22°C, что позволяет избежать конденсации. При недостаточном расходе индикатор состояния генератора отобразит сообщение “INTLK OPEN”.

На передней панели генератора расположены элементы управления, позволяющие задать ток и напряжение на рентгеновской трубке, а также предельную мощность и предельный ток накала спирали трубки. Кроме элементов управления, передняя панель



генератора содержит индикаторы состояний, перечень возможных состояний приведен в таблице 1:

Таблица 1.

<b>Отображаемое сообщение</b>	<b>Значение</b>
INTLK CLOSED	Внешние блокировки замкнуты.
INTLK OPEN	Внешние блокировки разомкнуты.
OVER VOLTAGE	Питание отключено цепью защиты от перенапряжения.
OVER CURRENT	Выходной ток превысил номинальный выходной ток.
OVER POWER	Мощность превысила уровень срабатывания передней панели.
ARC	Произошел высоковольтный разряд (электрическая дуга).
KV RGLT ERROR	Невозможно отрегулировать выход высокого напряжения. Слишком низкое напряжение питания.
MA RGLT ERROR	Невозможно отрегулировать ток трубки. Возможно, неисправна нить накаливания.
FILAMENT CURRENT LIMIT	Ток накала превысил уровень срабатывания передней панели.
KV MIN	Указывает на то, что не запрограммирован минимальный уровень кВ. Индикатор горит около 10 секунд, затем отключается. Это обеспечивает защиту нити накаливания трубки. Схема kV min сбрасывает значения цепей повышения кВ и мА / нити накаливания. Если запрограммированное напряжение больше минимального уровня кВ, выходы начнут цикл линейного изменения.
LEAKAGE LIMIT/TEMP	Ток утечки превышает 10 мА.
OPEN FILAMENT	Отсутствует соединение с нитью накаливания или с нитью накаливания рентгеновской трубки.

*Блокировки генератора. При опасных рабочих условиях генератор блокируется.* При срабатывании одной из внутренних блокировок индикаторы состояния генератора отображают сообщение “INTLK OPEN”. Если генератор готов к работе, отображается сообщение “INTLK CLOSED”.

*Блокировка потока воды.* Вода используется для охлаждения рентгеновской трубки. На приборе установлен расходомер, контролирующей подачу достаточного количества воды. Чтобы замкнуть контакт блокировки, необходимо, чтобы расход воды превышал 3,5 л/мин.

*Сигнальная лампа переключателя включения рентгеновского луча.* За переключателем X-ray On («Рентгеновский луч включен») установлены две лампы, указывающие, что на генератор подается питание. Отказ любой из этих ламп приводит к размыканию контакта внутренней блокировки.

*Отказоустойчивая сигнальная лампа включения рентгеновского луча.* Важное требование: визуальный индикатор источника рентгеновских лучей должен быть видимым со всех сторон устройства, а в случае отказа визуального индикатора источник рентгеновских лучей должен отключаться.

На данном приборе установлены две сигнальные лампы. При отказе одной из них прибор продолжит работать. При отказе обеих ламп контакт блокировки генератора будет разомкнут. Поэтому необходимо выяснить причину отказа одной лампы и предусмотреть запасные лампы до отказа второй лампы.

*Блокировка затвора.* В маловероятном случае, при котором затвор экрана рентгеновской трубки не был закрыт полностью, дополнительная блокировка управления разомкнет контакт блокировки генератора, то есть отключит генератор.

### **Порядок выполнения работы**

I. Изучить техническое описание и инструкцию по эксплуатации порошкового рентгеновского дифрактометра eMMA

II. Изучить основные элементы управляющей программы **Visual XRD eMMA**

**Подготовка к работе**

#### **1. Включение дифрактометра**

1.1 Включить питание дифрактометра, выключателем расположенным на задней стенке.

1.2 Включить чиллер, необходимый для охлаждения рентгеновской трубки.

1.3 Включить питание генератора переключателем **Control Power On** («Управляющее напряжение включено»).

1.4 Нажать и удерживать переключатель **X-ray On** («Рентгеновский луч включен»), убедившись в том, что все виды рабочего напряжения настроены на безопасные пределы.

*Номинальные значения:*

Миллиамперметр трубки	10 мА
Киловольтметр трубки	20 кВ
Питание	макс. 2.0 кВт
Сила тока нити накаливания	макс. 4.0 А

1.5 Включить переключатель **X-ray On** («Рентгеновский луч включен») и дождаться, когда генератор достигнет предварительно заданных значений предыдущего шага.

1.6 Плавно увеличить ток и напряжение трубки до требуемых условий работы

## **2. Выключение дифрактометра**

2.1. Плавно уменьшить напряжение на рентгеновской трубке и ток до 20.0кВ, и 10.0мА соответственно.

2.2 Нажать на переключатель **X-ray Off** («Рентгеновский луч выключен»).

2.3 Нажать на переключатель **Control Power On** («Управляющее напряжение включено»).

2.4 Отключить чиллер

2.5 Отключить питание дифрактометра

## **3. Подготовка образца и проведение анализа**

3.1. Измельчить анализируемый образец в агатовой ступке





3.2. Насыпать порошок в кювету выше краев, излишки срезать при помощи покровного стекла, при этом важно не уплотнять порошок, т.к. это может вызвать преимущественную ориентацию кристаллов (текстурирование). На рисунке 9 показаны правильно (А) и неправильно (В) подготовленные пробы

### 3.3. Запустить программу **Visual XRD εMMA**

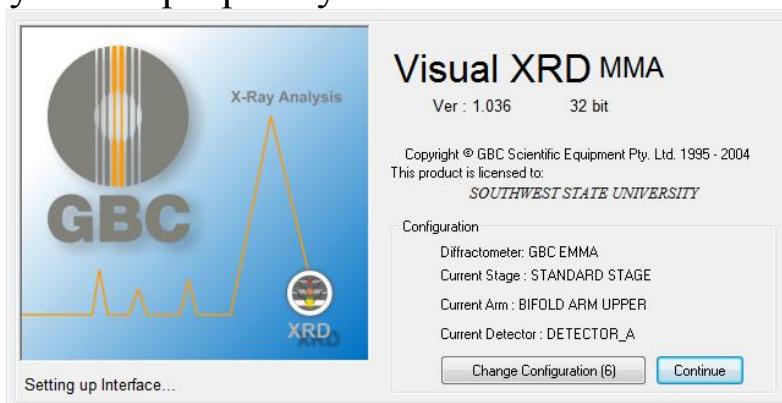


Рисунок 10 – Окно конфигурации аппаратной части дифрактометра.

Если для работы необходим стандартный детектор (Хе-газонаполненного детектора) (**DETECTOR\_A**) и стандартный держатель образцов (**STANDARD STAGE**), то, нажав на кнопку **Change Configuration**, задать необходимые параметры. После того, как произойдет инициализация аппаратной части дифрактометра, появится окно, представленное на рисунке 11.

3.4. Для получения рентгенограммы необходимо в полях **Start** и **End** ввести диапазон углов сканирования, в поле **Step size** задать величину шага, а в поле **Speed** задать скорость сканирования.

3.5. Задать имя файла в поле **Result Scan** и нажать кнопку **Start Scan**

## 4 Идентификация твердой фазы

4.1. Включить дифрактометр и запустить программу «**Visual XRD εMMA**»

4.2. Поместить исследуемый образец в кювету.

4.3. Установить стандартный кремниевый образец из комплекта прибора в стандартный держатель (рис. 12).

4.4. Запустить сканирование в требуемом диапазоне углов. Если примерный фазовый состав изначально не ясен, то следует задать диапазон углов от 5 до 80 градусов.

4.5. После завершения сканирования запустить программу «**Crystallographica Search-match**».

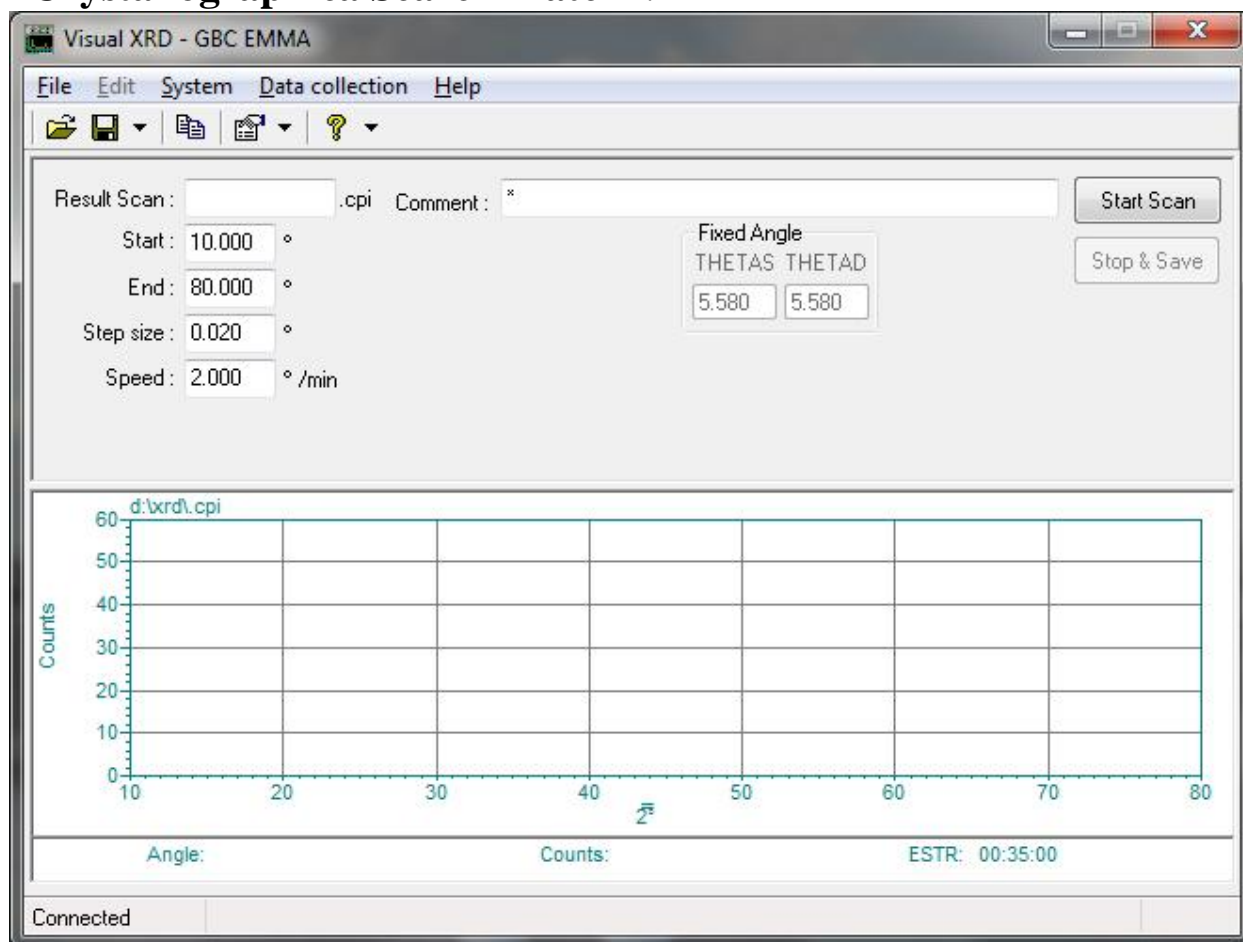


Рисунок 11 – Окно программы Visual XRD после инициализации дифрактометра

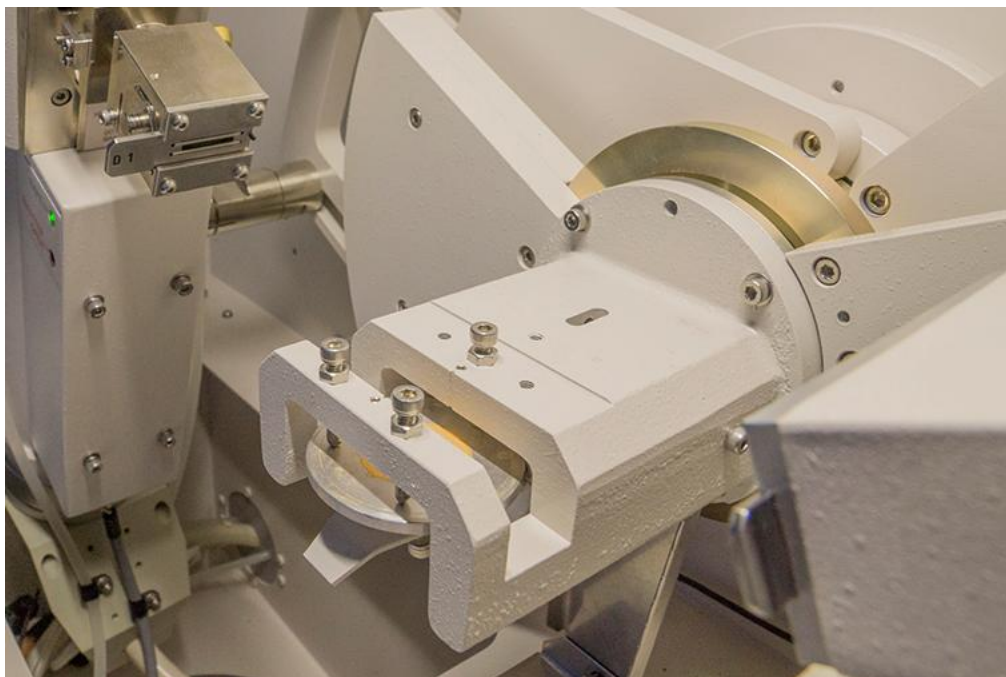


Рисунок 12 – Стандартный держатель образцов (Standart Stage)

4.6. Импортировать файл рентгенограммы. Для этого в меню «**File**» выбрать «**Import** → **Profile Data**» и выбрать импортируемый файл.

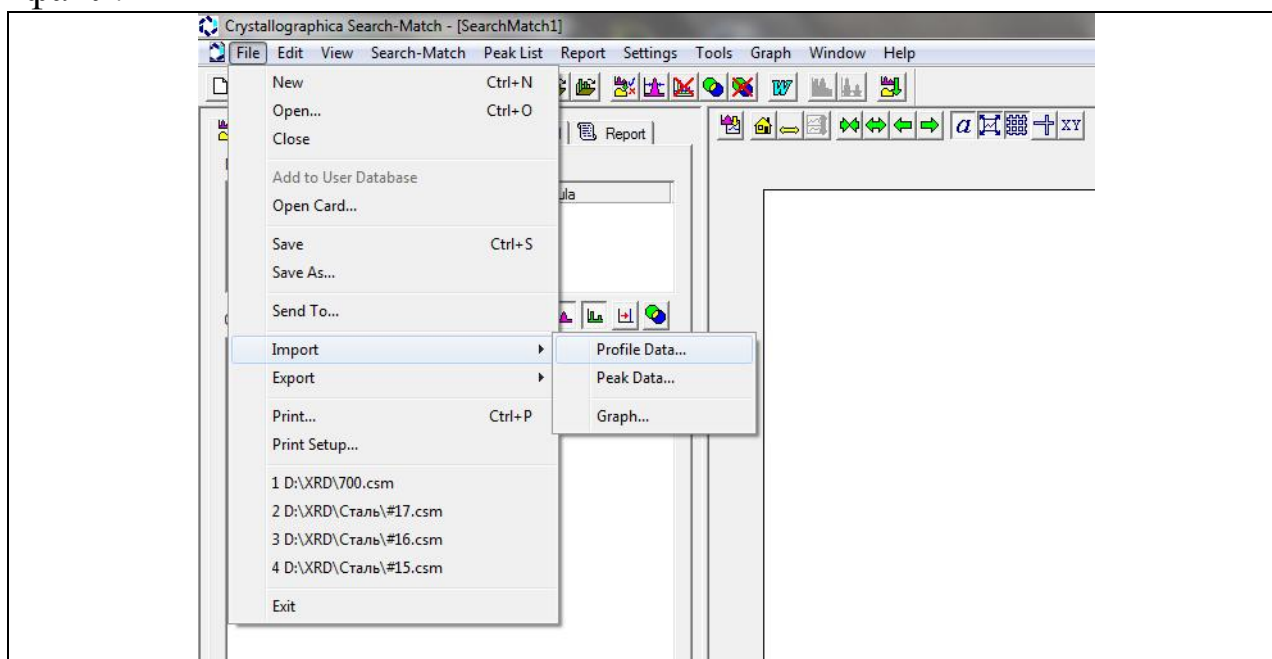
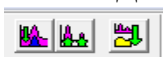



Рисунок 13 – Окно программы **Crystallographica Search-match**

4.7. Произвести последовательно вычитание фона (**Subtract Back-ground**), поиск пиков (**Peak Search**) и поиск соответствия по базе данных (**Search Match**), нажав соответствующие кнопки.



4.8. Выбрать из результатов поиска вещества, имеющие наибольшее соответствие полученной рентгенограмме (учитывая данные элементного анализа).

4.9. Для формирования отчета воспользоваться кнопкой: 

4.10. Завершить работу с прибором и отключить его питание.

4.11. Выбрать из базы данных дифрактограмму для алмаза и сравнить ее с полученной дифрактограммой для кремниевого образца.

4.12. Сделать вывод о сходстве и различии дифрактограмм.

*Стандартный кремниевый образец из комплекта прибора является необходимым компонентом рентгеновского дифрактометра, так как с его помощью осуществляется процедура регламентной калибровки.*

***Примечание. Процедура регламентной калибровки***

*Данная процедура должна выполняться оператором регулярно через определенные периоды времени.*

1. Установить кремниевый стандартный образец на стандартный столик или вращающийся столик, в зависимости от того, какой используется.

2. Задать обычную мощность и обычные настройки щелей (1 градус), запустить сканирование от 28.00 – 29.00 градусов.

3. Определить положение пика, удерживая нажатой правую кнопку мыши и перемещая курсор в верхнюю точку пика. Найденное значение записать.

4. Закрыть программу **Visual XRD εMMA**, открыть файл «MMA.INS» текстовым редактором и отредактировать значение «**Arm Home**»

5. Вновь запустить программу **Visual XRD εMMA** и произвести повторное сканирование в диапазоне углов 28.00 – 29.00 градусов. Убедиться что пик Si(111) имеет угол 28.46 градусов. При необходимости процедуру калибровки повторить, введя новое значение.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте закон Вульфа- Брэгга для дифракции рентгеновских лучей на кристалле.

3. Приведите доказательство эквивалентности формулировок Вульфа- Брэгга и Лауэ для конструктивной интерференции рентгеновских лучей.
2. Сформулируйте определение брегговской плоскости.
3. Что является источником рентгеновского излучения? Расскажите об устройстве рентгеновской трубки. Из какого материала сделан ее анод (антикатод)?
4. Из чего состоит, и как работает рентгеновский дифрактометр?
5. Как с помощью рентгеновского дифрактометра провести фазовый анализ порошка?
6. Перечислите последовательность действий при подготовке дифрактометра к работе.
7. Какова длина волны рентгеновского излучения используемого в дифрактометре? ( $1.54056 \text{ \AA}$ )
8. На что следует обратить внимание при подготовке пробы к анализу? Что такое текстурирование, и каким способом можно устранить текстуру? (Не уплотнять порошок при заполнении кюветы и использовать столик с приводов вращения)
9. Что такое фокусирующая геометрия Брэгга - Brentano? (Изучить самостоятельно).

#### Основная литература:

1. Байков Ю. А., Кузнецов В. М., Физика конденсированного состояния. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011, 294 с.
2. В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук, Физика конденсированного состояния. «Беларуская Навука», 2009, 658 с.
3. В. Л. Матухин, В. Л. Ермаков, Физика твердого тела. «Лань», 2010, 224 с.

#### Дополнительная литература:

1. Василевский А.С., Физика твердого тела – Москва, «Дрофа», 2010, 206 с.
2. Гуртов В. А., Осауленко Р. Н., Физика твердого тела для инженеров, Москва: «Техносфера», 2007, 520 с.
3. А. И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. «Лань», Санкт-Петербург, 2008, 624 с.

4. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. т. 2, Москва, Мир, 1983, 422 с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Москва, «Наука», 1978. 792 с.
6. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 416 с.
7. [http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc\\_colier/5698/](http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_colier/5698/)

## Лабораторная работа №8

Тема: Установка малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) Anton Paar SAXSess mc<sup>2</sup>

**Цель работы:** Ознакомление с установкой малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) Anton Paar SAXSess mc<sup>2</sup> на базе РЦН (ЮЗГУ), правилами техники безопасности и теоретическими закономерностями, лежащими в основе метода МУРР.

### 1. Теоретическое введение

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (далее МУРР) является одним из специфических методов рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Его основной особенностью является изучение структуры объектов нанометрового диапазона (1-100 нм) благодаря получению информации из малых углов рассеяния рентгеновских лучей, что недоступно для обычных методов рентгеноструктурного анализа, которые дают информацию о структурах с характерными размерами до 30 ангстрем (кристаллические структуры). С помощью метода МУРР можно измерять структурные характеристики таких объектов, как:

- коллоидные растворы наночастиц;
- нанопорошки;
- полимеры и волокнистые структуры;
- жидкие кристаллы;
- нанокомпозиты;
- катализаторы;
- нанопористые материалы;
- и другие.

Метод МУРР широко используется в современных лабораториях по изучению наноматериалов и является одним из наиболее информативных и точных способов исследования структуры и свойств нанообъектов.

Основным отличием малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) от более распространенных рентгеновских методов, таких, как рентгеноструктурный анализ (XRD, X-Ray Diffraction), является извлечение информации из картины дифракции на малых углах



рассеяния (до 10 градусов). Благодаря этому можно получить информацию о структуре и распределении в образце объектов с крупными размерами (от 1 до нескольких сотен нанометров). Исследование крупных структур затруднено из-за слишком сильной интенсивности рассеяния и малого угла, тогда как исследование малых структур размером менее 1 нм (кристаллические структуры) не представляет особой проблемы. Данный метод является перспективным и широко распространенным, а также универсальным для некоторых объектов исследования.

## 2. Теоретические основы

Результатом рассеяния рентгеновских лучей на исследуемом объекте и последующей обработки картины рассеяния является функция  $I(s)$ , где  $I$  – интенсивность рассеяния,  $s$  – вектор рассеяния, определяющийся выражением:

$$|\vec{s}| = 2|\vec{k}_0| \sin \theta/2 = \frac{4\pi \sin \theta/2}{\lambda} \quad (1)$$

где  $\vec{k}_0$  – волновой вектор падающего луча,  $\theta$  – угол рассеяния,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.

В методе рентгеноструктурного анализа рассеяние рентгеновских лучей происходит на электронных оболочках атомов в кристаллической решетке, т.е. на резком градиенте электронной плотности. В методе МУРР благодаря рассматриваемым размерам можно пренебречь размерами атомов и по аналогии предположить, что рассеяние происходит на градиенте электронной плотности нанометровых размеров (в случае коллоидного раствора – на границе раздела наночастица-растворитель). Как и в классическом рентгеноструктурном анализе, основной формулой для метода является условие Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (1)$$

Где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $d$  – период рассеивающей структуры,  $\theta$  – угол рассеяния.

Так как величина рассеивающих структур в методе МУРР много больше длины волны рентгеновского излучения, то интерференция от наномасштабных структур наблюдается в области малых углов, чем и обусловлена специфика метода.



Основным способом изучения структуры в методе МУРР является Фурье-преобразование от функции рассеяния.

Рассеивающие центры имеют разные пространственные координаты, следовательно, по геометрическим соображениям, в точке суммирования рассеянных ими волн между этими волнами возникает разность фаз, обусловленная разностью хода лучей. Нам осталось выразить в векторном виде угловую меру. Она непосредственно вытекает из величины разности фаз. Пусть А и В – два рассеивающих центра, расстояние между которыми определено вектором  $r$ :

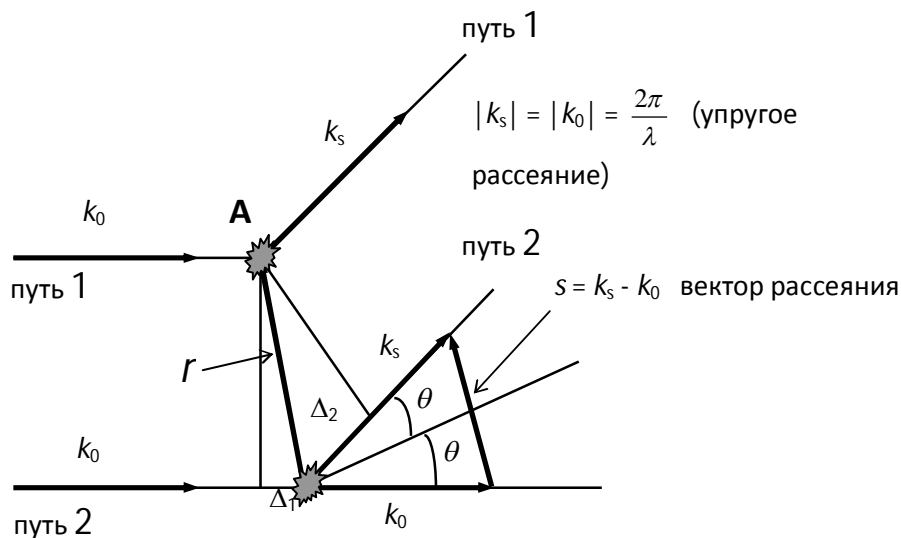


Рисунок 1 – Дифракция на двух рассеивающих центрах

Пусть волновой вектор рассеянной волны  $k_s$  задает направление рассеяния на угол  $2\theta$ ,  $k_0$  - вектор падающей волны. Тогда длина вектора рассеяния (вектора разности между векторами рассеянной и падающей волн) равна

$$|s| = 2|k_0| \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

где  $\vec{k}_0$  – волновой вектор падающего луча,  $\theta$  – угол рассеяния,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.

Эта величина и будет служить нам угловой мерой.

Подсчитаем теперь разность хода между путями распространения 1 и 2 (рис.1.6.), которая складывается из отрезков  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ .

Проекция  $\mathbf{r}$  на  $\mathbf{k}_0$  равна

$$\Delta_1 = -\frac{\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}{|\mathbf{k}_0|}$$

(в пространственных единицах размерности), проекция  $\mathbf{r}$  на  $\mathbf{k}_s$  равна

$$\Delta_2 = \frac{\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}}{|\mathbf{k}_s|},$$

тогда разность хода между двумя путями равна:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = \frac{1}{|\mathbf{k}_0|} [\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}] = \frac{\lambda}{2\pi} [(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}] = \frac{\lambda}{2\pi} [\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}] \quad (3)$$

Иногда, для упрощения записи формул, вместо вектора  $\mathbf{s}$  (который обычно используют в теории дифракции нейтронов) используют векторы  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{S}$  (или даже  $\mathbf{s}$  но с другим значением) равные  $\mathbf{s}/2\pi$  (т.е. модуль волнового вектора полагают равным  $1/\lambda$ , а не  $2\pi/\lambda$ ).

Мы тоже будем использовать такое определение, для того, чтобы подчеркнуть, что формулы относятся к ориентированным структурам:

$$|\mathbf{q}| = 2|\mathbf{k}_0| \sin \theta = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{s}{2\pi} \quad \text{при} \quad |\mathbf{k}| = \frac{1}{\lambda} \quad (4)$$

Разность хода записывается в виде  $\Delta = \lambda[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}]$ .

Фазовый сдвиг (разность фаз), измеряемый числом волновых периодов, укладываемых в разность хода, равен

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta = 2\pi \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \quad (5)$$

Согласно принципу суперпозиции, амплитуду рассеяния образцом можно записать как сумму всех вторичных волн для данного вектора рассеяния  $\mathbf{s}$  (**Фурье-преобразование**):

$$A_s(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N f_i(\mathbf{q}) \cdot e^{2\pi i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (6)$$

где  $f_i(\mathbf{q})$  - амплитуда рассеяния  $i$ -м центром, которая, в свою очередь, также зависит от угла. Выражение (6) для суммарной амплитуды рассеяния имеет универсальный характер, так как в качестве рассеивающей способности центра  $f$  можно использовать функцию амплитуды рассеяния любым физическим центром (атомом, молекулой, кластером, или иной структурной единицей) и это широко используется при интерпретации экспериментальных данных.

Так как число электронов (атомов) в образце велико, а расстояния между ними достаточно малы по сравнению с длиной волны, то обычно работают с непрерывной функцией рассеивающей электронной плотности,  $\rho(\mathbf{r})$ . Это распределение концентрации электронов в пространстве.  $\rho(\mathbf{r})dV$ , где  $dV$  - элемент объема, дает число электронов в этом элементе, расположенном в точке пространства, заданной координатами  $\mathbf{r}$ . Такое описание соответствует и квантовомеханическому подходу – средняя по времени электронная плотность определяется квадратом волновой функции системы:  $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2$ . Для малых углов функцию рассеяния одним электроном  $f_i(\mathbf{q})$  можно положить равной константе, и вынести за знак суммирования. Тогда суммирование (6) заменяется интегрированием по всему облученному объему, с точностью до этой константы:

$$A(\mathbf{q}) = \iiint_V dV_r \cdot \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{r} \quad (7)$$

где  $A(\mathbf{q})$  - амплитуда рассеяния образцом в заданном направлении, определяемом вектором  $\mathbf{q}$ . Здесь нас интересует не абсолютное значение амплитуды рассеянного излучения  $A_q$ , а функциональная зависимость (форма графика)  $A(\mathbf{q})$ .

В эксперименте измеряют не амплитуду, а интенсивность рассеяния, которая пропорциональна потоку энергии, потоку квантов через единицу площади. Энергия пропорциональна квадрату скорости (поля). То есть, она пропорциональна квадрату модуля амплитуды, которая есть комплексная величина:

$$I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q}) \cdot A^*(\mathbf{q}) = \iint d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2 \cdot \rho(\mathbf{r}_1) \cdot \rho(\mathbf{r}_2) \cdot e^{2\pi i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (8)$$

Этот интеграл связывает экспериментальные данные рассеяния  $I(s)$  и некоторую функцию в прямом пространстве, которая уже не является функцией, непосредственно описывающей

пространственное распределение рассеивающей плотности. Определение  $\rho(\mathbf{r})$  по  $I(\mathbf{q})$  и является основной проблемой большинства дифракционных методов.

Интеграл (8) зависит от относительных расстояний между двумя центрами,  $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ . Это расстояние возникло из-за того, что при возведении в квадрат комплексного значения амплитуды второй сомножитель входит в виде комплексно сопряженной величины.

Двойное интегрирование принято выполнять в два этапа: сначала - суммировать все пары с одинаковыми относительными расстояниями,  $|\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \text{const}$  (при  $e^{2\pi i \mathbf{q} \mathbf{r}} = \text{const}$ ), а потом - суммировать по относительным расстояниям, включая и фазовый множитель  $e^{2\pi i \mathbf{q} \mathbf{r}}$ .

Первый этап есть вычисление так называемой автокорреляционной функции:

$$P(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_1 \cdot \rho(\mathbf{r}_1) \cdot \rho(\mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_1 \cdot \rho(\mathbf{r}_1) \cdot \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \Big|_{|\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \text{const}} \quad (9)$$

Эта функция, известная как функция Паттерсона, центрально-симметрична, т.к. каждая пара точек учитывается дважды, для расстояний  $\mathbf{r}$  и  $-\mathbf{r}$ .  $P(\mathbf{r})$  трактуется как функция распределения количества электронных пар в зависимости от расстояния внутри пары.

Второй шаг интегрирования есть суммирование по пространству Паттерсона, т.е. по пространству электронных пар (по всем длинам и всем ориентациям пар расстояний между источниками вторичного, рассеянного излучения):

$$I(\mathbf{q}) = \int P(\mathbf{r}) \cdot e^{2\pi i \mathbf{q} \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{r} \quad (10)$$

что тоже есть Фурье-преобразование. Оно теперь связывает интенсивность рассеяния  $I(s)$  (экспериментально измеряемую величину) и автокорреляционную функцию, которая, к сожалению, только косвенно связана со структурой объекта, но может быть непосредственно вычислена по экспериментальным данным с помощью обратного Фурье-преобразования:

$$P(\mathbf{r}) = \int I(\mathbf{q}) \cdot e^{-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{q} \quad (11)$$

Таким образом, мы получили пару формул (10) и (11), связывающих экспериментальные данные по дифракции с функцией, связанной со структурой объекта.

### 3. Виды современных приборов

Современные установки МУРР производятся такими фирмами, как Rigaku, Hecus, Anton Paar, а также некоторыми другими. Различия этих приборов заключаются в характеристиках, специфических методах исследования и сбора информации, а также в использовании различных программных пакетов обработки данных.



Рисунок 2 – Малоугловой дифрактометр Hecus XRS

Особенности дифрактометра Hecus XRS:

- Технологии SAXS, SWAXS (наблюдение рассеяния в широких углах), GISAXS (рассеяния на отражение, возможность исследовать тонкие пленки) и рентгеновская рефлектометрия
- Возможность менять различные внешние параметры (температура, давление, влажность)
- Различные детекторы для разных режимов работы



Рисунок 3 – малоугловой дифрактометр Rigaku S-MAX3000

Особенности дифрактометра Rigaku S-MAX3000:

- Длина камеры 3 метра
- Моторизированный держатель на 6 образцов
- Возможность использования различных источников излучения
- 2D-детектор реального времени

### *Технологии SAXS, SWAXS, GISAXS*

#### *4. Особенности, описание работы*

На рис. 4 представлена общая схема малоуглового дифракционного эксперимента. Рентгеновское излучение, образованное в рентгеновской трубке, проходит через монохроматор и поступает в систему коллимационных щелей, задача которых – выделить узкую полосу излучения. Затем меньшая часть излучения рассеивается на образце, а большая часть проходит насквозь (центральный пучок). Т.к. интенсивность центрального пучка на несколько порядков выше интенсивности рассеянного излучения, то ее искусственно понижают с помощью заслонки центрального пучка. Рассеянное излучение попадает на детектор, который представляет собой фоточувствительную пластину или камеру на ПЗС-матрице.

Показания с детектора переводятся с цифровой вид и обрабатываются с помощью программного пакета (в случае установки SAXSess Anton Paar это программы SAXSquant, GIFT).

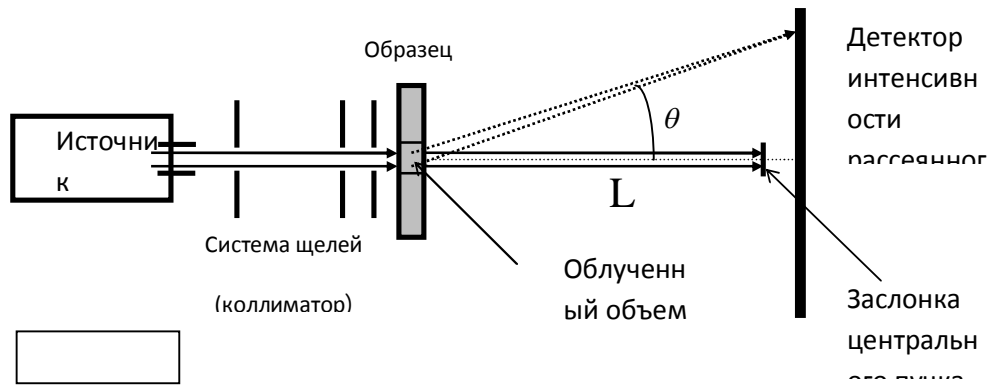


Рисунок 4 — Общая схема малоуглового дифракционного эксперимента

Здесь  $\theta$  - угол рассеяния,  $L$  - расстояние от образца до детектора. В качестве источника излучения используют рентгеновские трубки с простыми монохроматорами.



Рисунок 5 – Общий вид установки SAXSess mc<sup>2</sup>: 1 – Основной блок, содержащий устройство питания и насосную систему; 2 – инструментальный блок, включающий в себя экспериментальную камеру и контроль температуры (2а); 3 – генератор рентгеновского излучения с рентгеновской трубкой (3а); 4 – система детектирования или фотопленка; 5 – блок управления системой охлаждения и рентгеновской трубкой; 6 – ПК с программным пакетом

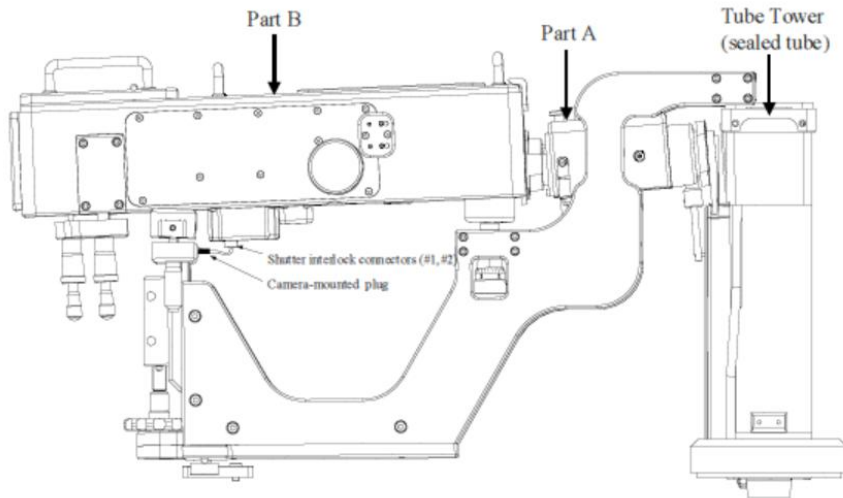


Рисунок 6 – Общий вид экспериментальной камеры с рентгеновской трубкой (Tube Tower), монохроматором (Part A) и основной частью (Part B), содержащей систему коллимации, держатель для капсулы и для фотопластинки

Параметры установки SAXSess mc<sup>2</sup>:

1. Диапазон измеряемых углов от 0° до 30°
2. Длина волны излучения  $\lambda = 0,1542 \text{ нм}$
3. Воздаваемый вакуум менее 4 мбар
4. Диапазон температур  $-70...150 \text{ }^\circ\text{C}$
5. Возможность исследования жидких образцов, порошков, твердотельных образцов, гелей и др.
6. Управление временем и автоматизацией эксперимента
7. Мощный программный пакет, в котором собрано большое количество функций и средств обработки экспериментального спектра

### Контрольные вопросы

1. Основной принцип метода МУРР
2. Перечислить объекты, которые можно изучать с помощью МУРР
3. Классическое рассмотрение дифракции, условие Вульфа-Брэгга
4. Описать постановку задачи о дифракции на двух рассеивающих



центрах

5. Что подразумевается под разностью хода лучей и фазовым сдвигом?
6. Суперпозиция амплитуд рассеяния и Фурье-преобразование.
7. Связь интенсивности рассеяния и автокорреляционной функции как способ определения внутренней структуры объекта исследования.
8. Виды современных установок МУРР
9. Общая схема малоуглового дифракционного эксперимента.

### Литература

1. Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. — М.: “Наука”, 1986. — 279с.
2. В. В. Волков. Определение формы частиц по данным малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния: методическое пособие. — М.: Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 2009. — 51с.
3. SAXSess mc<sup>2</sup> Small-Angle X-ray Scattering System Pre-Installation Manual. — Austria: Anton Paar GmbH, 2009. — 19p.