

Дәріс 2

Растрлі электронды микроскоп әдісімен зерттелетін үлгілерді дайындау

Дәрістің жоспары:

1. Растрлі электронды микроскоп әдісімен зерттелетін үлгілерді алдын ала дайындау
2. Аспаптарды паспорттық рұқсаттары
3. Әр түрлі режимде үлгіні зерттеу

Өткен 1 дәріс аясында сканерлеуші электронды микроскоптардағы жұмыстың теориялық негіздері қарастырылды. Бұл дәріс үлгіні микроскопқа орналастырудан бұрын болатын дайындық жұмыстарына, сондай-ақ үлгілерді талдау режимдерін таңдауға арналған.

Зерттеуші бірінші кезекте зерттелетін үлгінің мөлшері туралы ойлануы керек. Барлық үлгілерді растрлық микроскоп камерасына орналастыруға болмайды. Камера өлшемі мен үлгінің максималды салмағы бойынша рекордшы Hitachi шығарған микроскоп, оның камерасына диаметрі 300 мм және биіктігі 110 мм болатын үлгіні қоюға болады. Әдетте, зерттелетін үлгілердің өлшемдері: биіктігі 20 мм-ден, диаметрі 60 мм-ден аспайды.

Толқындық ажыратымдылықпен (волновые разрешение) рентген-спектрлік микроанализ жүргізу қажет болған жағдайда биіктікке аса елеулі шектеулер қойылады. Шектеулер табиғи түрде талданатын объектілердің минималды мөлшеріне де қойылады. Электрондық микроскопия өлшемді анықтау әдістерінің бірі болғанымен, зерттеуші кем дегенде қандай өлшемдегі объектілерді зерттейтінін болжауы керек. Бұл талдау жүргізілетін құрылғыны таңдаумен де, затты талдау үшін растрлық электронды микроскопия әдісін таңдаумен де байланысты. 5.1-кестеде аспаптардың паспорттық рұқсаттары және олардың нақты объектілердегі рұқсаттары келтірілген.

Кесте 1 Аспаптардың паспорттық рұқсаттарының мәндерінің олардың іс жүзінде нақты объектілерді талдау кезінде қол жеткізілетін рұқсат:

Электрон көзі	Паспорттық рұқсат		Нақты объектілердегі ажыратымдылық	
	Жоғары вакуум	Төменгі вакуум	Жоғары вакуум	Төменгі вакуум
Термоэмиссиялы катод	5 нм	10-15 нм	5-15 нм	15-20 нм
Термоөрісті эмиссияға негізделген катод	1 нм	1 нм	2-7 нм	2-10 нм
Шоттки катоды	1 нм жақсы	-	1-4 нм	-

Осылайша, өлшемі 20-50 нм-ден асатын объектілерден әлі де ақпараттық растрлық микрофотографиялар алуға болады, 20-30 нм-ден аз бөлшектерді ЖЭМ-ды қолдану арқылы елестетуге болады.

Зерттеушінің екінші, жалпы сұрағы-үлгінің жеделдетілген электрондардың әсеріне төмен қысым жағдайында да тұрақтылығы. Үлгінің тұрақтылығы салыстырмалы көрсеткіш болып табылады, себебі біраз уақыт бұрын үлгінің ықтимал жойылуының зерттеуі рентген-спектрлік талдаудың анализдік нүктесінде ұзақ уақыт бойы жүргізілді.

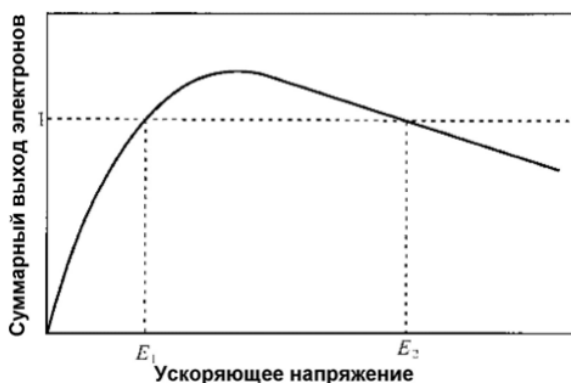
Әрине, мұндай ұзақ уақытты әдеттегі талдау үшін аналитикалық ақпарат қажет емес. Бірақ, егер сіз зарядтау сұрақтарын уақытша қалдырсаңыз, полимерлерді материалдар, биологиялық үлгілер мен дәрі-дәрмектерді талдау кезінде көрсетілген проблемаға тап болуы мүмкін.

Соңғы екі жағдайда микроскоптың сорылған (откаченная) камерасына орналастырған кезде объектілердің бұзылуы мүмкін, біржақты бұл әрқашан арнайы

дайындықсыз болатын биологиялық нысандарға қатысты. Мысалы, егер жоғары вакуумға дейін сорылған микроскоп камерасына кішкентай жәндіктерді салыңыз, оның хитинді жабыны ішкі қысыммен бұзылады.

Сондықтан биологиялық объекттердің анализін міндетті түрде осы ішкі қысымның компенсациясымен өткізу керек, ол үшін микроскоптың төмен вакуум режимінде жұмыс істеу функциясы немесе табиғи орта болуы керек.

Электрондық микроскопиялық талдау жүргізу үшін қажетті үшінші, бірдей маңызды шарт – зерттелетін объектінің электр өткізгіштігі. 1 суретте үлгіден электрондардың жалпы шығуының үдеткіш кернеулерге тәуелділігі көрсетілген. Егер үлгі электр өткізгіш болса, онда объектідегі артық теріс немесе оң заряд оның жерге тұйықталуымен өтеледі. Егер үлгі диэлектрик болса, артық заряд үлгінің бетінде жиналады, бұл кескіннің сапасын нашарлатады, кейде кескінді мүлдем алуға мүмкіндік бермейді. Осы тәуелділікке сәйкес кез-келген зат үшін үдеткіш кернеудің осындай мәнін таңдауға болатындығын байқауға болады, онда объектіден шыққан электрондар саны оған түскен электрондар санына тең болады. Бұл жағдайда, таза теориялық тұрғыдан алғанда, E_1 және E_2 -ге тең үдеткіш кернеулерде объектіні алдын-ала шашыратпай талдауға болады, алайда іс жүзінде бұл сирек сәтті болады.



Сурет 1 - Үлгіден электрондардың шығуының үдеткіш кернеуге тәуелділігі

Сонымен, сандық элементті талдау үшін үлгі бетінің сапасы маңызды. Беті азды-көпті тегіс болуы керек- 2×2 мм аумақта кедір-бұдыр $0,5$ мкм - ден аспауы керек. Талданатын үлгілерге қойылатын негізгі талаптарды тізіп, үлгіні талдау үшін " қанағаттанарлық " формаға келтіруге мүмкін болатын операциялық сипаттамаға көшейік. Бұл қазіргі уақытта шешілетін, 2-тапсырманы білетіндігіңізді, сонымен қатар объектінің шығу тегі және оның агрегаттық күйін білетіндігіңізді білдіреді.

Ең қарапайым сым дайындау электр өткізгіштер және диэлектрлік ұнтақтар үшін қолданылады. Ұнтақтар екі жақты электр өткізгішті скотч немесе желім қабатына жағылады.

Содан кейін, қажет болған жағдайда, өткізгіш үлгінің қабатына бүрку жүзеге асырылады. Осылайша дайындалған үлгілер бөлшектердің топографиясы мен өлшемдері, сондай-ақ материалдың құрамындағы сапалы элементтік құрамын талдауға қолайлы. Суспензияны талдауды дәл осылай жасауға болады, тек суспензия кремний сияқты тегіс, электр өткізгіш бетке қолданылады. Мәселені шешу үшін көлемді үлгілерді сынама дайындау әлдеқайда қиын, кристаллиттердің мөлшерін, элементтік құрамның гетерогенділігін анықтау, рентген-спектрлік микроанализ және кері шашыраған электрондардың дифракциясы. Ең алдымен, жиі жасалатын нәрсе-үлгіні кесу. Қазіргі уақытта әлемде материалдарды кесуге арналған машиналардың барлық түрлерін шығаратын көптеген компаниялар бар. Бұл құрылғылардың барлығын кесу әдістеріне қарай бөлуге болады: дискті кесу, жіппен кесу, электр доғасымен кесу және т.б.

Жабдықты орындаудың қарапайымдылығына және барлық танымал материалдарды өңдеу мүмкіндігіне байланысты дискілерді, жіптерді және ультрадыбыстық кесуді жиі

қолданады. Қалған әдістер арнайы тағайындауларға байланысты сирек кездеседі, олардың бірі үлгінің абразивпен және салқындатқыш заттармен ең аз ластануын болдырмау.



Үлгіні дискімен кесу



Үлгіні (полотном) кенешпен кесу



Үлгіні ұшқынмен (искровой) кесу



Үлгіні ультрадыбыспен кесу



Химиялық жеміру әдісімен кесу

Сурет 2 – Кесу станоктары

Кесуден кейін үлгілерді тегістеу керек. Тегістеу жабдықтары әдетте кесу станоктары сияқты организациялар шығарады, ал үлгілерді растрлық микроскопта талдауға сынама дайындау станоктарға минималды талаптар қолданылады. Негізгі міндет -абразивті материалдарды дұрыс таңдау. Тегістеу кезінде алдыңғы (үлкен) абразивтің бөлшектерін жуу кезінде дәлдік өте маңызды, бұл айқын жағдай дайындықтың осы кезеңінің уақытын бір үлгіге 10-15 минутқа дейін қысқартуға мүмкіндік береді. Абразивті материалдың өзгеру жиілігі мен саны әр объект үшін жеке таңдалады. Үлгіні тегістегеннен кейін оның бетін абразивті бөлшектерден тазарту керек, мысалы, ультрадыбыстық ваннада.



Сурет 3 – Тегістеу машинасы

Егер үлгі электр өткізгіш болса, онда мұндай өңдеуден кейін рентген-спектрлік микроанализ жасауға болады (элементтік құрамды анықтау) және кері шағылған электрондарда кескін алуға болады (гетерогенділікті анықтау құрамы бойынша).

Дайындалған үлгі "шартты түрде" кері шағылған электрондардың каналироваторлық суреттерін алуға (дәндердің бағдарлануын анықтау, фазалық талдау) және екінші ретті электрондардағы кескіндерді алуға (кристаллит өлшемдері мен ұсақ қосындыларды талдау) жарамды болады. Бұзылған құрылымы бар қабаттың тереңдігі таңдалған абразивке және үлгіні басу күшіне байланысты, тегістеу режимін дұрыс таңдау кескін сапасына әсерді азайтуға мүмкіндік береді. Бұл барлық материалдар үшін мүмкін емес, сондықтан бетті тазартудың қосымша әдістері жасалды - химиялық, электролиттік және иондық жылтырату. Мұндай өңдеу процесінде бағдарланған қабат өзара механикалық әрекеттесусіз жойылады. Керамикалық және металл материалдардың кейбір түрлері үшін күрделі әрлеу жабдықтарын қолданбай дән шекараларын визуализациялауға болады-бұл бетті химиялық өңдеу және термиялық өңдеу. Екі әдіс де дән шекарасындағы материалдың ақаулы және реактивті болуына негізделген. Химиялық өңдеуге арналған реагенттерді таңдау материалдың қасиеттеріне сәйкес жүзеге асырылады, ал термиялық өңдеу әдетте материалдың балку температурасынан 0,7 – 0,8 температурада қысқа мерзімді ұстау арқылы жүзеге асырылады.

Егер үлгі диэлектрик болса онда өткізгіш пленканы диэлектриктің бетіне бүркуге тура келеді. Электр өткізгіш пленканы бүркуге арналған материал ретінде кез-келген материал қолайлы болуы мүмкін. Пленкаларды температуралық және магнетрондық (иондық) бүрку әдістері кеңінен қолданылады. Материалды таңдаудың және бүрку әдісінің негізгі критерийлері келесідей:

- бүріккіш материалдың бөлшектері талданатын бөлшектерге қарағанда кішірек болуы керек (әдетте мұндай материалдардың балку температурасы жоғары);

- өткізгіш пленка жақсы эмиссиялық қасиеттерге ие болуы керек (элементтің атомдық массасы үлкен болуы керек);

- сандық рентген-спектрлік микроанализді жүзеге асыру үшін материалдың пленкасы рентген сәулесінің көп мөлшерін сіңірмеуі керек, қалыңдығы мен құрамы бойынша біркелкі болуы керек (элементтің атомдық массасы үлкен болмауы керек, ал пленканы бүрку вакуумда немесе жоғары тазалықтағы газ атмосферасында жүргізілуі керек).

Тұжырымдалған критерийлерге сәйкес, өткізгіш пленкаларды бүрку үшін оларды мәселелерді шешу үшін екі мақсатты бағытқа бөлуге болады:

- 1) екінші реттік электрондарда кескіндер алу және объектілердің топографиясын талдау (екінші реттік электрондардың жоғары қарқындылығы үшін пленка компонентінің үлкен атомдық массасы);

- 2) элементтік құрамды анықтау, кері шағылған электрондардың каналирования кескіндерін алу (үлгіден шығатын сәулеленудің сіңуін азайту үшін пленка компонентінің шағын атомдық массасы).

Өткізгіш пленкаларды әртүрлі қолдануларға, соның ішінде РЭМ-ге үлгілерді дайындауға арналған бүрку әдістері өткен ғасырдың ортасында анықталды. Ал пленка материалдары эксперименталды түрде таңдалды. Сонымен, жоғары ажыратымдылықтағы картиналарды алу үшін жоғары вакуумды магнетронды бүрку никель, титан, тантал, вольфрам, Платина/Палладий қорытпасын қолданады. Жағдай тұрғысынан алғанда, алтын, платина, күміс бүрку оңай, бірақ бұл металдармен бүрку біркелкі емес пленканың пайда болуына әкеледі, бұл $\times 50000$ -нан жоғары үлкейту кезінде байқалатын объектінің топографиясына айтарлықтай өзгеріс әкеледі. Микроанализді жүзеге асыру үшін жоғары вакуум жағдайында алюминиймен бүрку және көміртекті термиялық немесе магнетронды бүрку қолайлы. Соңғысы үлгіні рентген-спектрлік микроанализ әдісімен элементтік құрамды зерттеуге дайындау үшін өте қолайлы, нәтижесінде біркелкі қабат және рентген сәулесінің аз сіңуі орындалады.

Көбінесе зерттеуші материалдың элементтік құрамын анықтау немесе өлшемі 0,1 – 1,5 мм болатын салыстырмалы түрде кішкентай объектілердің қимасының бейнесін алу мәселесін шешуі керек. Бұл жағдайда үлгіні эпоксидті шайырға (жеңіл балқитын

материалдар үшін) немесе ағаш қорытпасына (жоғары балку температурасы бар материалдар үшін) құю әдісі қолданылады. Содан кейін материалды тегістеу жүзеге асырылады және қажет болған жағдайда өткізгіш пленканы бүрку жүзеге асырылады.

Биологиялық объектілерді дайындауға да назар аудару керек. Сонымен бұрын суды балқытудың маңызды нүктесіне жақын кептіру арқылы үлгілерді дайындау әдістері жасалды. Қазіргі уақытта бұл әдістер төмен вакуум және табиғи орта режимінде үлгілерді талдаудың дамуына байланысты іс жүзінде қолданылмайды. Осылайша, 10-ға арнайы жағдайларда кептіру және өткізгіш қабатты бүрку қажет емес, ал барлық сынама дайындау объектіні көміртекті электр өткізгіш скотчка жағуға дейін азаяды.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

- 1 Электрон көзінің жұмысы қандай эмиссияға негізделген?
- 2 Термоэлектронды катод, термоөрісті эмиссияға негізделген катод және Шоттки катодының жұмыс істеу принципін түсіндіріңіз.
- 3 Үлгіні зерттеуге дайындау этаптарын: кесу, тегістеу, химиялық өңдеу және т.б. түсіндіріңіз

Әдебиеттер тізімі:

1. Алфимова, М.М. Занимательные нанотехнологии / М.М. Алфимова. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. - 823 с.
2. В.И. Марголин и др. Введение в нанотехнологию / В.И. Марголин и др. - М.: Лань, 2012. - 464 с.
3. Пашкеев, И.Ю. Самойлова, О.В. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ / Учебное пособие. Челябинск: ЮУрГУ, 2015. – 47 с.
4. Криштал М. М., Ясников И. С., Полунин В. И., Филатов А. М., Ульяновков А. Г. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ Техносфера, Москва, 2009 г.
5. Griffiths G. The Use of Electron Microscopy in Cell Biology. MCB, 2004, 68 p.