

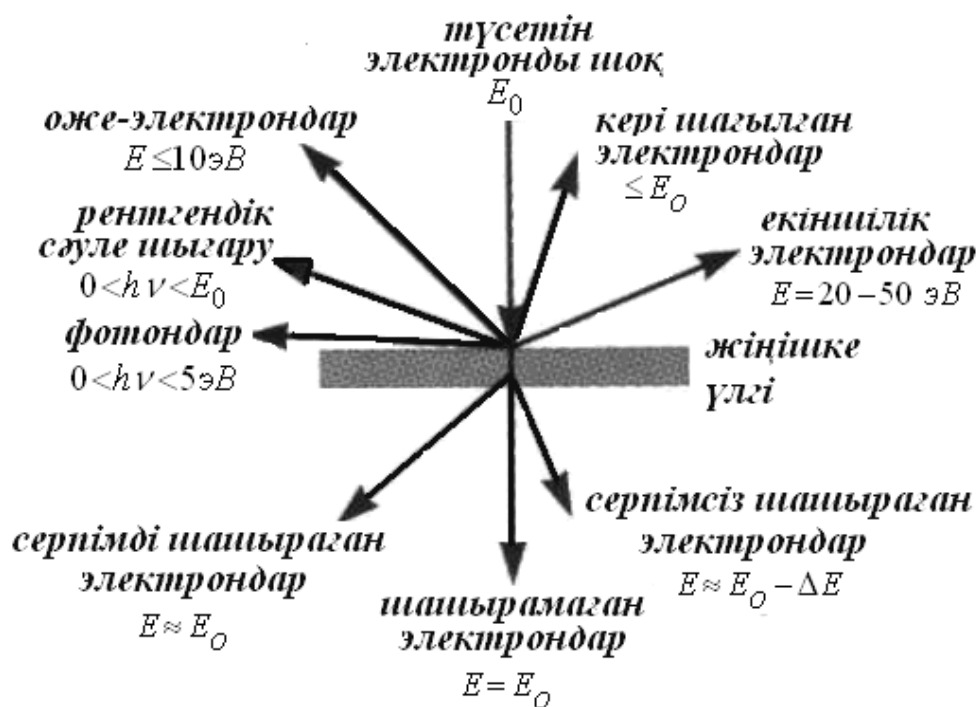
## №3 ДӘРІСТІҢ ҚЫСҚАША МАЗМҰНЫ

### Дәріс 3 Сканирлеуші электронды микроскопия.

**Дәрістің мақсаты:** Студенттерді нанакұрылымды материалдарды зерттеуде сканирлеуші микроскопияны қолданудың жолдарымен таныстыру. Жұмыс жасау принциптерін талқылау.

Қазіргі кезде наноматериалдарды зерттеуге арналған негізгі қондырғы болып табылатын электронды микроскопияның даму тарихы бұдан 19 мың жыл бұрын бастау алды. Ол кезде У.Р. Гамильтон жарық сәулелерінің оптикалық біртекті емес ортада және күш өрістеріндегі бөлшектердің траекториясының арасындағы ұқсастықты бекітті. Ал, кейінірек Луи де Бройль корпускулалық-толқындық теорияны қорытып шығарды. Электрондардың де Бройль толқын ұзындығының тым аз болуы, оптикалық микроскоптарға тән сипаттама алынатын ақпарат шегі мен көру аймағын бірнеше есе үлкейтуге мүмкіндік беретін электронды микроскопты ойлап табудың нышаны болды. Яғни, электромагниттік өрісте жылдамдатылған (10-300 кВ) электронның толқын ұзындығын көрінетін жарықтың толқын ұзындығымен 400-700 нм салыстырғанда 1-100 нм-ді құрайды. Алғашқы электромагниттік линзаны жасаған және өстік симметриялық өрістің фокустеу қасиетін зерттеген Х. Буш 1926 жылы электронды-сәулелі оптикалық приборлардың физикалық негізін салды. 1928 жылы неміс ғалымдары М. Кнолл және Э. Руск бірінші жарық түсіретін жарықтандырғыш электронды микроскопты жасау үшін жобамен жұмыс істеуді бастады және үш жылдан кейін электронды шоққа шоғырланған объекттің бірінші көрінісі алынды. Он жылдан кейін (1937 жылы) М. фон Арденне жіңішке электронды шоқ арқылы үлгілерді тізбекті түрде сканирлеу принципі бойынша жұмыс істейтін растрлы электронды микроскопты шығарды. 1960 жылдың ортасына таман электронды микроскоптар жоғары техникалық жетістіктерге жетті. Осының нәтижесінде бұл микроскоптар ғылыми зерттеулерде көптеген қолданысқа ие болды.

Электронды шоқ затпен әрекеттескенде бірнеше сәуле шығару (2.1 - сурет) болады, яғни екіншілік және шағылысқан электрондар; объектен өткен электрондар (егер, олар жіңішке болса); рентген сипаттамалық және тежеуші сәуле шығару; жылулық сәуле шығару және т.б. Сәуле шығарудың әрбір түрі электрон мен атомдық тордың әрекеттесуінің түрімен анықталады.



2.1 - сурет. Электронды шоктың затпен әсерлесуі

Зерттелетін объектілер өте жіңішке (<100 нм) болса, мысалы, көрінетін электронды микроскоп кезінде көптеген электрондар үлгіден өтеді және аз ғана бұрышқа ауытқиды. Шашырау серпімді және серпімсіз болып екіге бөлінеді. Алайда шашырау ешқашан нақ серпімді болмайтындықтан, шашырауды серпімді және серпімсіз деп бөлу - жеткілікті шартты болып келеді. Серпімді соқтығысулар кезінде электронның қозғалу бағыты өзгереді және ол кезде оның энергиясы тұрақты болып қалады. Шашыраудың табиғатына байланысты оқшауланған атомдағы шашырау және кристаллдық тордың периодтық потенциалындағы шашырау болып бөлінеді. Шашыраудың бірлік актісі үшін электрон траекториясының аз ғана бұрышқа ауытқуын электронды тығыздықтағы шашыраумен, ал үлкен бұрыштарға ауытқуын - ядромен байланыстырады. Тордың периодтық потенциалындағы шашырау жарықтандырғыш электронды микроскопта дифракциялық көріністерді бақылау мүмкіндігін анықтайды. Сонымен қатар, кристалды затқа электромагниттік толқынмен өту валентті электрондардың (кристалиттің өлшемінен тәуелді 1-25 эВ, плазмонның түзілуі) немесе атом ядроларының (~0,1 эВ, фонндар) ұжымдық тербелуін тудырады, яғни ол материалдардың кристалдық және электронды құрылысын зерттеуге мүмкіндік береді. Бірақ, қазіргі кезде затта ұжымдық әрекеттесулерді зерттеу әдістері, тіпті сфералық аберрациялардың түзетілуімен жасалған қазіргі микроскоптарда электрондардың энергетикалық жоғалу спектрлерінің плазмондық бөлігін детектирлеу мүмкіндігімен шектеледі.

Валенттік және өткізгіштік зонасынан (екіншілік баяу электрондар, <50 эВ) немесе ішкі терең деңгейлерден (екіншілік тез электрондар 200 кэВ-ға дейін), сонымен қатар, Оже-электрондар генерациясы мен рентгендік сәуле

шығарудан электрондардың соқтығысын қосқанда, серпімсіз шашырау үдерістері буманың зерттелетін заттың электрондарымен өзара әрекеттесуімен анықталады. Осы құбылыстардың кез келгені сәйкес келетін датчик арқылы тіркеу үшін қолданылуы мүмкін. Бұл электронды микроскоптың негізгі артықшылықтарының бірі - әртүрлі детектордың сигналдарын қолдана отырып, көріністерді алу мүмкіндігімен байланысты, әдістің жоғары ақпараттылығын анықтайды. Сонымен, серпімсіз үдерістердің талдауы электрондардың энергетикалық жоғалу спектроскопиясының негізінде жатыр (EELS, electron energy-loss spectroscopy). Алынған нәтижелер үлгінің сандық және сапалық химиялық құрамын анықтауға мүмкіндік береді.

Растрлы электронды микроскопия әдісінің бірі – рентгеноспектральды микроанализ. Сипаттамалық рентгендік сәуле шығару энергодисперсионды датчикпен (жартылай өткізгіш детекторымен) тіркелуі немесе рентген кристалдық спектрометр көмегімен талдануы мүмкін. Спектрометрде нақты энергияның рентгендік кванттары әртүрлі жазықтық аралық қашықтықтары бар кристаллдардың жиынтығының көмегімен ерекшеленеді және әдістің сезімталдығы мен “сигнал/шум” қатынасын бірнеше есеге жоғарлататын пропорционалды счетчикпен детектирленеді. Қазіргі кездегі спектрометрлерді қолдану үлгінің химиялық құрамының таралуы туралы көріністі салуға мүмкіндік береді.

Электронды микроскоптың негізгі құраушы элементтері электрондардың көзі, оптикалық жүйе, апертуралы диафрагмалар және электрондардың детекторлары немесе сцинтиляционды счетчиктер немесе жартылай өткізгіш детекторлардың негізінде үлгінің сипаттамалық сәуле шығаруы болып табылады. Электронды микроскопияда электрондар көзі ретінде вольфрам және  $\text{LaB}_6$  немесе өрістік эмиссия негізінде термоэлектронды эмиссиясы бар катодтар қолданылады. Өрістік эмиссиясы бар катодтар қарқындылығы бойынша термоэлектронды көздерден асып түседі ( $10^6$  А/м<sup>2</sup> салыстырғанда  $10^{10}$ -мен), жарықтылық ( $10^6$  А/м<sup>2</sup> стеррад салыстырғанда  $10^{13}$ -пен), монохроматтығы (1,5 эВ-пен салыстырғанда 0,3-ті), алайда жалпы эмиссияның қарқындылығы жағынан төмен және буманың тұрақтылығы әлдеқайда төмен.

Электронды микроскоптың оптикалық жүйесі электромагнитті линзалармен көрсетілген. Бұлардың негізгі кемшілігі аз мөлшердегі апертурада байқалатын (жақсы оптикалық объект үшін 0,95 пен салыстырғанда 0,1 ретте) өрістің біртекті емес болуы. Қазіргі оптикалық микроскоппен салыстырғанда  $1,5 \lambda$  – мен салыстырғанда, аз апертура сфералық абберациялардың туындауына және әдістің электрондардың толқын ұзындықтарының  $\sim 50$  – ге дейінгі максимал бөлінуінің төмендеуіне әкеледі. Бірақ осындай әлсіз линзаларды пайдалана отырып та, электронды микроскопия 0,1 нм - ге дейінгі бөлшектерді көруге және кристалдардағы жеке атомдарды ажыратуға мүмкіндік береді. Абберацияларды түзеудің тиімді әдістерін іздеу электронды микроскоптың ары қарай дамуын анықтайды. Қазіргі кезде секторлық электромагнитті линзалардың негізінде

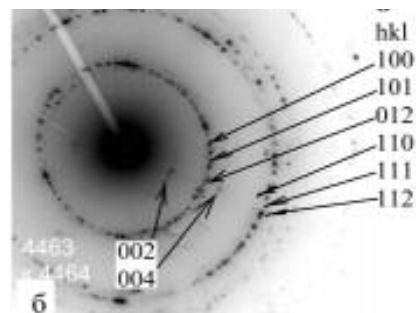
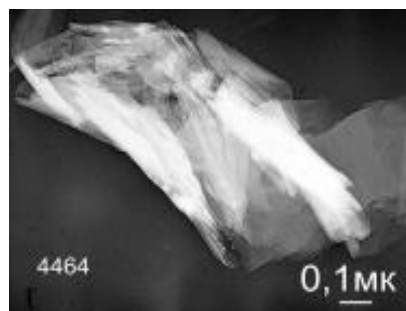
$C_s$  - түзегіші бар бірінші электронды микроскоптар пайда болды. Бұл қондырғы арқылы  $1 \text{ \AA}$  - ге жақындаумен қатар, жеңіл атомдарды, соның ішінде оттегі, көміртегі және литий атомдарын көруге мүмкіндік берді.

«Бөліну» терминін 1874 жылы классикалық объектілердің жағдайлары үшін бірінші болып Релей енгізді және жақын орналасқан объектілердің бір бірінен анық бөліну қабілетімен ең басында байланысқан. Ары қарай шулардың және сәуле шығарудың үлесін қарастыру бұл анықтаманы нақтылауды талап етті. Бөліну көріністегі маңызды нүктелердің терминдерінде қарастырылуы мүмкін – үлгінің құрылысы туралы ақпаратты беретін, нақты кеңістікте электронды толқынды микроскоп неғұрлым жақсы бейнелейтін болса, соғұрлым оның бөлінуі жоғары. Жоғары бөлу жақын объектілерді тек бөліп қана қоймайды, сонымен қоса, ауыр атомдар бар кездегі жеңіл атомдардың бар екендігін бейнелеуге мүмкіндік береді. Бөлінуді жақсарту физикалық қасиеттерді дәлірек өлшеуге әкеледі және жаңа эффектілерді табу мүмкіндігін анықтайды. Соңғы жылдары электронды микроскопияның дамуы зерттеушілерге ірі масштабты ақауларды (дәннің шекаралары, дислокациялар) жалпы қарастырудан кристаллдың элементар ұяшығын толығымен зерттеуге мүмкіндік берді. Сонымен қатар, қазіргі кездегі приборлар (абберациясы түзелген) ұяшық атомдары мен атомдық деңгейдегі периодты емес ақауларды бейнелеуге мүмкіндік береді.

Жақсы бөлу қабілеті (шамамен  $0,7 \text{ \AA}$ ) сканирлеуші көрінетін микроскоп режимінде жұмыс істейтін қазіргі кездегі көрінетін микроскоптарда (FEI Titan 80-300) жүзеге асады.

Үлгі арқылы өткен электронды шоқ ақырындап үлгіде шағыла отырып, орталық және сақиналы детекторге түседі де көрініс түзеді. Көріністі тіркеу үшін осы уақытқа дейін фотосезімтал пленкалар мен табақшалар қолданылған болса, қазіргі кезде сандық фотоаппараттардағыдай сандық матрица қолданылады.

Апертуралы диафрагма жалпы ағыннан орталық шоқты кесіп алған кездегі шарттарда электронды көріністер алынады (нөлінші ретті дифракциялық максимум). Олар жеке дәндер, фазалар және де басқа құрылымдық объектілердің пішіні мен өлшемі туралы ақпарат береді (2.2 - сурет).



а - электронды – микроскоптық сурет      б - электронограмма

2.2 – сурет. Электронды – микроскоптық сурет және графит бөлшектерінің электронограммасы [11]

Электронограмма - аса жоғары ретті максимумдарды өткізу нәтижесіндегі объекттің дифракциялық көрінісі. Сәйкес өңдеулерден кейін ол жөнінде кристаллдық тордың түрі, кеңістік аралық арақашықтық, кристаллиттердің бағыты және т.б. туралы айтуға болады. Оптикалық жүйедегі аздаған өзгерістер объектілерді ашық және сол сияқты қараңғы өрісте бақылауға мүмкіндік береді.